

WYDZIAŁ FIZYKI

I

CENTRUM NANOBIOMEDYCZNE

UNIWERSYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA W POZNANIU

**Wytwarzanie i charakteryzacja
nanostruktur opartych na epitaksjalnym grafenie**

mgr Zygmunt Miłosz

PRACA DOKTORSKA

Promotor: Prof. dr hab. Stefan Jurga

Promotor pomocniczy: Dr hab. Mikołaj Lewandowski, Prof. UAM



Praca powstała w wyniku realizacji projektu badawczego OPUS nr 2014/15/B/ST3/02927
finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki

Spis treści

Spis treści.....	2
Abstract	4
Streszczenie	6
Lista stosowanych skrótów	8
1. Aktualny stan wiedzy	10
1.1. Grafen	10
1.1.1. Grafen na rutenie (0001)	13
1.1.2. Grafen na platynie (111).....	21
1.1.3. Grafen na niklu (111)	24
1.1.4. Grafen na cienkich warstwach metali na podłożach nieprzewodzących	30
1.2. Metody pomiarowe	34
1.2.1. Skaningowa mikroskopia tunelowa (STM)	34
1.2.2. Dyfrakcja niskoenergetycznych elektronów (LEED)	39
1.2.3. Mikroskopia niskoenergetycznych elektronów (LEEM)	41
1.3. Materiały i aparatura badawcza	44
1.3.1. Materiały.....	44
1.3.2. Aparatura UHV w CNBM UAM	44
1.3.3. Aparatura w Zakładzie Fizyki Kryształów WF UAM	46
1.3.4. Aparatura UHV w IKiFP PAN w Krakowie	48
2. Wyniki badań	50
2.1. Epitaksjalny grafen na Ru(0001).....	50
2.1.1. Wzrost.....	50
2.1.2. Interkalacja żelazem	54
2.1.3. Interkalacja tlenem.....	61

2.2.	Epitaksjalny grafen na Pt(111) i Fe–Pt(111)	64
2.2.1.	Wytwarzanie i utlenianie podłoża Fe–Pt(111)	65
2.2.2.	Wytwarzanie epitaksjalnego grafenu na podłożu Pt(111), interkalacja Fe, utlenianie	67
2.2.3.	Epitaksjalny grafen wytworzony bezpośrednio na podłożu Fe–Pt(111) jako warstwa zapobiegająca utlenianiu	73
2.3.	Epitaksjalny grafen na podłożu Ni(111).....	77
2.3.1.	Wytwarzanie podłoża Ni(111)/ α -Al ₂ O ₃ (0001)	78
2.3.2.	Epitaksjalny grafen na „technicznym” podłożu Ni(111)/ α -Al ₂ O ₃ (0001).....	80
2.3.3.	Optymalizacja warunków wzrostu epitaksjalnego grafenu na Ni(111).....	81
2.4.	Cienka warstwa miedzi na Si(100) jako potencjalne podłoże dla wzrostu grafenu	87
3.	Podsumowanie	94
	Bibliografia.....	98
	Spis publikacji	109

Abstract

Graphene is an allotropic forms of carbon with a flat 2-dimensional structure. It is composed of sp^2 -hybridized carbon atoms forming a honeycomb-like structure. In 2004, Andre Geim and Konstantin Novoselov, using a Scotch tape and a piece of graphite, isolated graphene and showed it possesses unique physicochemical properties. For this discovery, they were awarded the Nobel Prize in Physics in 2010. Among the methods used for obtaining graphene, epitaxial growth on single-crystal substrates seems particularly promising from the point of view of future application of graphene in electronic devices. Epitaxial graphene (Gr) is characterized by macroscopic surface area, high structural order and unique transport properties. Despite these advantages, it has not been widely implemented in commercial electronic devices due to its zero electronic band gap, weak spin-orbit coupling and strong interaction with most single-crystal substrates. In the literature, there are numerous reports on the attempts to improve the electronic properties of Gr. These usually include decorating Gr with functional groups through chemical treatments or, alternatively, with deposited metal atoms. Even though these processes often lead to the opening of the electronic band gap in Gr, low thermal stability of such systems and charge carriers scattering on the introduced impurities make application of functionalized Gr in electronic devices hardly possible.

Intercalation of Gr, i.e. placing another material in between the Gr and the substrate, is an alternative way of influencing Gr's electronic properties. Atomic and electronic structure of heterostructures based on intercalated Gr depends on many factors, such as the substrate on which Gr was grown, the type of atoms/molecules with which Gr was intercalated and the temperature used for the intercalation. Studies on the intercalation of Gr with atoms of different elements, or with different molecules, revealed the possibility of predicting and programming the electronic properties of Gr-based heterostructures through the selection of a proper intercalant. Intercalation may also improve other properties of Gr, e.g. the mechanical stability and chemical activity, or lead to the appearance of effects that are not observed for pristine Gr, such as superconductivity, ferromagnetic ordering, thermoelectricity or spin polarization. It also gives the opportunity to control the transport and confinement of charge carriers, excitons, photons and phonons in Gr-based systems. It is also worth mentioning that Gr, thanks to its chemical inertness and unique mechanical properties, may

act as a protective layer securing the intercalating layer or the bare substrate from external factors, such as oxidation or physical damage.

The aim of the thesis was to prepare and characterize novel Gr-based heterostructures, with particular focus on the optimization of the Gr growth procedures and determination of the intercalation mechanisms. Gr was grown on Ru(0001), Pt(111) and Ni(111) single-crystal substrates, as well as thin epitaxial nickel films on an insulating α -Al₂O₃(0001) support. The studies were mostly carried out under ultra-high vacuum (UHV) conditions, with scanning tunneling microscopy (STM), low energy electron diffraction (LEED) and low energy electron microscopy (LEEM) as the main experimental tools. The work is divided into two parts. The first one presents the literature overview on the growth, structure and properties of Gr on selected single-crystal substrates and introduces the experimental methods used for the studies. The second one describes the results of the performed experiments. For the Gr/Ru(0001) system, the influence of the growth parameters on the structure of the Gr layer was determined. It was observed that different Gr growth methods, i.e. (i) annealing the Ru(0001) substrate in ethylene (C₂H₄), (ii) UHV annealing of the substrate with pre-adsorbed C₂H₄ molecules and (iii) thermal segregation of carbon atoms dissolved in the substrate, lead to the appearance of differences in the structure of the edges of Gr flakes. The studies also allowed determining the intercalation mechanisms of Gr on Ru(0001) with iron and oxygen atoms. When it comes to Gr/Pt(111), the performed experiments revealed that Gr layer prevents oxidative segregation of iron dissolved in the substrate and the formation of iron oxides. On Ni(111), optimization of the Gr growth procedure, aimed at obtaining a structurally uniform layer, was performed. The development of a preparation method of Gr on a thin epitaxial nickel film on α -Al₂O₃(0001) substrate, on the other hand, constitutes the first step towards the fabrication of Gr on an electrically non-conducting substrate (which is important from the point of view of future applications of Gr in electronic devices). The work broadens the existing state of the knowledge on Gr-based systems and constitutes the basis for further studies aimed at their practical application.

Streszczenie

Grafen to alotropowa odmiana węgla charakteryzująca się płaską dwuwymiarową strukturą. Składa się on z atomów węgla w hybrydyzacji sp^2 tworzących układ przypominający plaster miodu. W 2004 roku Andre Geim i Konstantin Novoselov, wykorzystując taśmę klejącą i kawałek grafitu, wyizolowali grafen, a następnie wykazali, że posiada on unikatowe właściwości fizykochemiczne. Za te osiągnięcia otrzymali w 2010 roku Nagrodę Nobla w dziedzinie Fizyki. Wśród wielu metod otrzymywania grafenu szczególnie obiecującą z punktu widzenia zastosowań w elektronice jest epitaksjalny wzrost na podłożach monokrystalicznych. Tak wytworzony epitaksjalny grafen (Gr) charakteryzuje się makroskopową powierzchnią, wysokim stopniem uporządkowania strukturalnego i unikatowymi właściwościami transportowymi. Pomimo tych cech, nie znalazł on do tej pory szerokiego zastosowania w elektronice z uwagi na zerową przerwę energetyczną, słabe sprzężenie spin-orbita oraz silne oddziaływanie z większością podłoży monokrystalicznych. W literaturze przedmiotu znaleźć można wiele doniesień opisujących próby poprawy właściwości elektronowych Gr. Jest to najczęściej realizowane poprzez dekorowanie warstwy Gr grupami funkcyjnymi z wykorzystaniem trawienia chemicznego lub też poprzez nanoszenie na warstwę Gr atomów metali. Wspomniane procesy mogą co prawda skutkować otwarciem przerwy energetycznej w Gr, jednakże niestabilność termiczna powstałych układów, jak również rozpraszanie nośników ładunków na atomach wprowadzonych domieszek, uniemożliwiają wykorzystanie tego typu materiałów w praktyce.

Interkalacja Gr, tj. umieszczenie dodatkowego materiału pomiędzy Gr i podłożem, jest alternatywną metodą wpływania na jego właściwości elektronowe. Struktura i właściwości heterostruktur opartych na interkalowanym grafenie zależą od wielu czynników, takich jak typ podłoża, na którym został wytworzony grafen, rodzaj materiału, jakim Gr został zainterkalowany, a także temperatura, w której prowadzony był proces interkalacji. Badania nad interkalacją Gr atomami i molekułami dowiodły, że istnieje możliwość sterowania i programowania właściwości elektronowych warstwy Gr poprzez dobór odpowiedniego materiału interkalującego. Ponadto interkalacja może wpływać na poprawę właściwości mechanicznych oraz aktywności chemicznej Gr, a także indukować pojawienie się efektów nieobserwowanych dla czystego Gr, takich jak nadprzewodnictwo, uporządkowanie

ferromagnetyczne, termoelektryczność czy polaryzacja spinowa. Co więcej, interkalacja stwarza możliwość kontrolowania transportu i pułapkowania nośników ładunku, a także ekscytonów, fotonów czy fononów. Warto podkreślić jest również to, że odporność chemiczna i mechaniczna Gr pozwala na stosowanie go jako warstwy zabezpieczającej warstwę interkalującą lub samo podłoże przed czynnikami zewnętrznymi, w tym utlenianiem i uszkodzeniami fizycznymi.

Celem niniejszej pracy było wytworzenie i scharakteryzowanie nowych heterostruktur opartych na Gr, ze szczególnym uwzględnieniem mechanizmów wzrostu Gr i jego interkalacji. Grafen wytwarzano na podłożach Ru(0001), Pt(111) i Ni(111), a także na cienkiej epitaksjalnej warstwie niklu na nieprzewodzącym elektrycznie podłożu α -Al₂O₃(0001). Badania prowadzone były głównie w warunkach ultra-wysokiej próżni (UHV) z wykorzystaniem metod skaningowej mikroskopii tunelowej (STM), dyfrakcji niskoenergetycznych elektronów (LEED) oraz mikroskopii niskoenergetycznych elektronów (LEEM). Praca jest podzielona na dwie części. Pierwsza opisuje stan wiedzy w zakresie wzrostu, struktury i właściwości Gr na wybranych podłożach monokrystalicznych, przedstawia też metody pomiarowe wykorzystane podczas badań. W drugiej części opisane zostały wyniki badań własnych. Dla układu Gr/Ru(0001) określono wpływ parametrów wzrostu na strukturę warstwy Gr. Zauważono różnice w strukturze krawędzi płatków Gr powstałych z wykorzystaniem następujących metod: (i) wygrzewania podłoża w atmosferze etylenu (C₂H₄), (ii) wygrzewania w warunkach UHV podłoża z wcześniej zaadsorbowanymi molekułami C₂H₄ oraz (iii) segregację atomów węgla z podłoża. Badania pozwoliły również na określenie mechanizmów interkalacji Gr na Ru(0001) atomami żelaza oraz tlenu. Dla układu Gr/Pt(111) wykazano z kolei wpływ warstwy grafenowej na segregację rozpuszczonych w podłożu atomów żelaza oraz tworzenie się tlenków żelaza w warunkach utleniających. Dla podłoża Ni(111) przeprowadzono optymalizację procedury wytwarzania Gr, której celem było uzyskanie warstwy strukturalnie jednolitej. Opracowanie metody wytwarzania Gr na cienkiej epitaksjalnej warstwie niklu na podłożu α -Al₂O₃(0001) stanowi z kolei pierwszy krok w kierunku uzyskania Gr na podłożu elektrycznie nieprzewodzącym (co jest istotne z punktu widzenia przyszłego zastosowania Gr w układach elektronicznych). Praca poszerza aktualny stan wiedzy na temat układów opartych na Gr i stanowi podstawę do dalszych badań ukierunkowanych na ich praktyczne zastosowanie.

Lista stosowanych skrótów

AFM (ang. atomic force microscopy) – mikroskopia sił atomowych

DF (ang. dark field) – pomiary w ciemnym polu

DFT (ang. density functional theory) – teoria funkcjonału gęstości

FOV (ang. field of view) – pole widzenia w mikroskopii LEEM

Gr (ang. epitaxial graphene) – epitaksjalny grafen

HOPG (ang. highly-oriented pyrolytic graphite) – wysoce-uporządkowany grafit pirolityczny

LEED (ang. low energy electron diffraction) – dyfrakcja niskoenergetycznych elektronów

LEEM (ang. low energy electron microscopy) – mikroskopia niskoenergetycznych elektronów

LDA (ang. local density approximation) – przybliżenie lokalnej gęstości

LDOS (ang. local density of electronic states) – lokalna gęstość stanów elektronowych

LT (ang. low temperature) – niskotemperaturowy

ML (ang. monolayer) – monowarstwa

PEEM (ang. photoemission electron microscopy) – mikroskopia fotoemisyjna

RT (ang. room temperature) – temperatura pokojowa

SEM (ang. scanning electron microscopy) – skaningowe mikroskopia elektronowa

SP (ang. spin-polarized) – spinowo spolaryzowany

SPM (ang. scanning probe microscopy) – skaningowa mikroskopia próbnikowa

STM (ang. scanning tunneling microscopy) – skaningowa mikroskopia tunelowa

STS (ang. scanning tunneling spectroscopy) – skaningowa spektroskopia tunelowa

TEM (ang. transmission electron microscopy) – elektronowa mikroskopia transmisyjna

UAM – Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

UHV (ang. ultra-high vacuum) – ultra-wysoka próżnia

UV (ang. ultraviolet) – ultrafiolet

VLDs (ang. vacancy line defects) – defekty liniowe

WF – Wydział Fizyki

XMCD (ang. X-ray magnetic circular dichroism) – dichroizm kołowy promieniowania rentgenowskiego

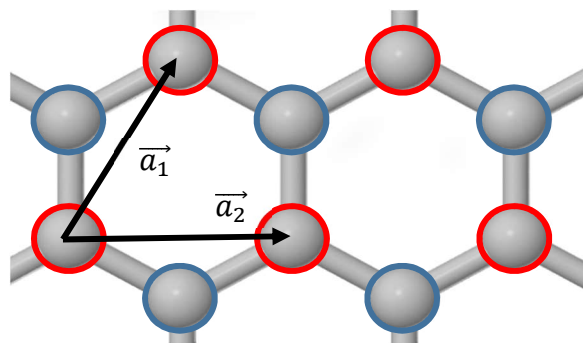
XPEEM (ang. X-ray photoemission spectroscopy) – rentgenowska mikroskopia fotoemisyjna

XPS (ang. X-ray photoelectron spectroscopy) – rentgenowska spektroskopia fotoelektronów

1. Aktualny stan wiedzy

1.1. Grafen

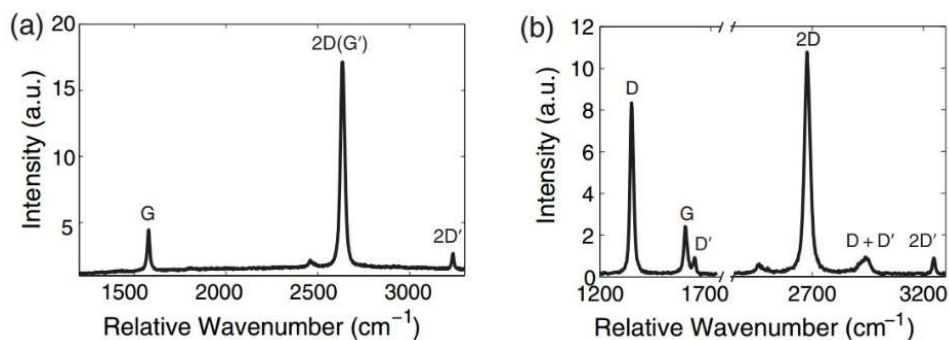
Grafen to dwuwymiarowa alotropowa forma węgla, która ma postać warstwy o grubości jednego atomu i strukturze plastra miodu. Warstwa ta może być postrzegana jako złożenie dwóch sześciokątnych podsieci o stałej sieciowej 0.246 nm (**Ryc. 1.1**). Grafen posiada szereg unikatowych właściwości fizycznych. Wśród najbardziej interesujących można wymienić wysoką gęstość powierzchniową i mobilność nośników ładunku (10^{13} cm^{-2} , $\sim 10\,000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) [1,2], wysoką odporność mechaniczną (moduł Younga $E = 1.0 \text{ TPa}$) [3] oraz niską wartość absorpcji światła widzialnego ($\sim 2.3\%$) [4]. Po raz pierwszy materiał ten został zbadany i opisany przez A. K. Geima i K. S. Novosielova [5,6], za co w 2013 roku otrzymali Nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki.



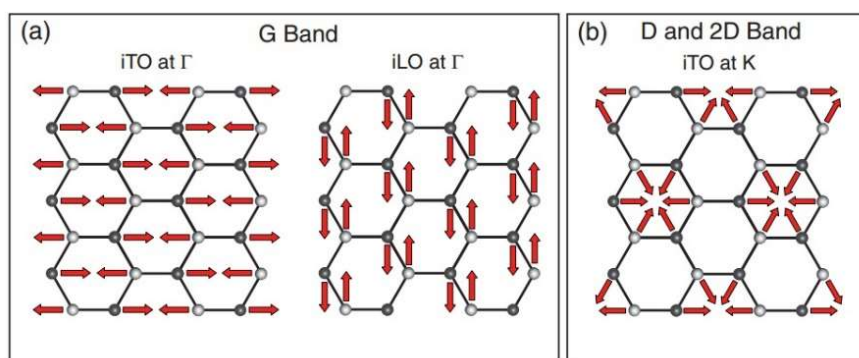
Ryc. 1.1 Model grafenu z zaznaczonymi dwoma podsieciami A (czerwony) i B (niebieski) oraz wektorami podsieci A.

Unikatowe właściwości grafenu sprawiają, iż znajduje on zastosowanie w elastycznych układach elektronicznych [7,8], układach optycznych [9] oraz sensorach [10]. Właściwości te wynikają ze specyficznej struktury pasmowej grafenu, w której uwspólnione elektrony na orbitalu π odpowiadają za wysokie przewodnictwo w płaszczyźnie warstwy, a chmury elektronowe o hybrydyzacji sp^2 tworzą silne wiązania kowalencyjne, co zapewnia dużą wytrzymałość mechaniczną. Ważne jest jednak, aby warstwa wykazywała wysoki stopień uporządkowania strukturalnego, który może być określany na przykład za pomocą spektroskopii Ramana. Metoda ta pozwala na obserwowanie charakterystycznych dla grafenu pasm fononowych D, G, i 2D (**Ryc. 1.2**), które odpowiadają za specyficzne mody drgań

struktury (**Ryc. 1.3**). Dodatkowo pozwala ona określić poziom zdefektowania struktury, a także ilość warstw grafenowych w przypadku struktury wielowarstwowej [11,12].

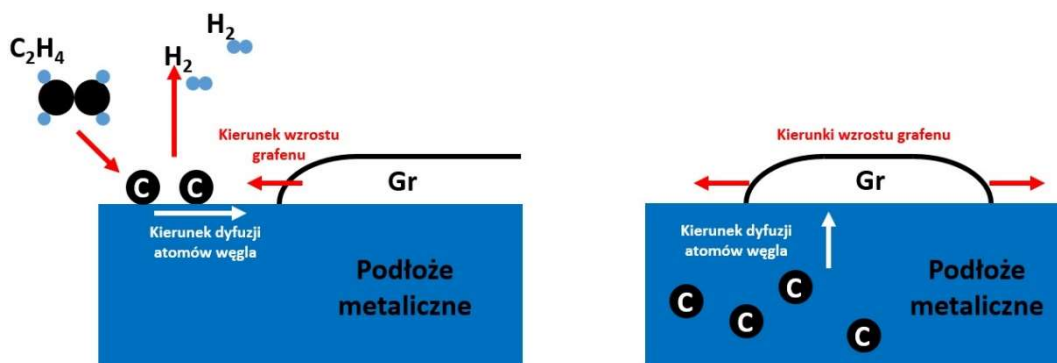


Ryc. 1.2 Reprezentatywne widma spektroskopii Ramana uzyskane dla płatków grafenowych. (a) Niezdefektowany płatek wykazujący tylko pasma G, 2D i 2D'. (b) Zdefektowany płatek wykazujący dodatkowe pasma D i D', a także ich kombinację D+D' [12].



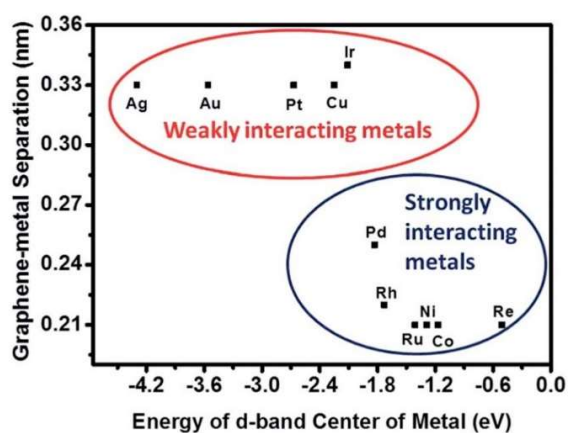
Ryc. 1.3 Schematyczne przedstawienie drgań sieci krystalicznej grafenu dających główny wkład w widmo spektroskopii Ramana. (a) pasmo wibracyjne G. (b) pasmo wibracyjne D [12].

Istnieje wiele metod wytwarzania grafenu, z których główne to: (i) eksfoliacja (mechaniczną lub chemiczną) grafitu oraz (ii) dekompozycja węglowodorowego prekursora (na przykład etylenu, C₂H₄) na katalitycznie aktywnym podłożu (takim jak ruten [13–15] platyna [16], nikiel [17,18], iryd [19] czy miedź [20]). Grafen (i) jest zwykle mocno zdefektowany, natomiast (ii) – noszący nazwę epitaksjalnego grafenu (Gr) – charakteryzuje się niskim stopniem zdefektowania. Wzrost Gr może być również prowadzony poprzez termiczną segregację i organizację węgla znajdującego się w części litej podłoża lub stanowiącego jego element składowy (jak to ma miejsce w przypadku węgla krzemu [21,22]) (**Ryc. 1.4**). Wykazano, że wspomniany wzrost przez segregację węgla może być prowadzony między innymi na mocno nawęglonych podłożach Ru(0001) [23,24], Ni(111) [25,26] czy Pt(111) [27].



Ryc. 1.4 Schemat wzrostu grafenu poprzez termiczną dekompozycję węglowodoru (lewa strona) oraz organizację atomów węgla z części litej podłoża (prawa strona).

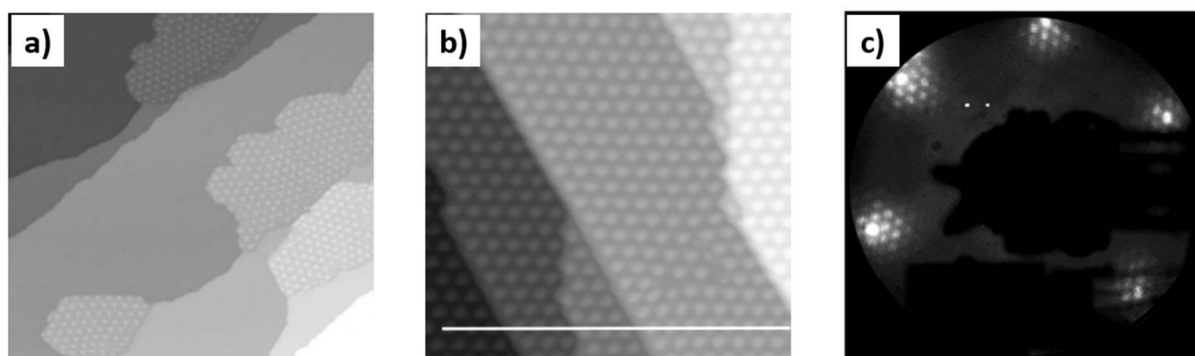
Grafen wytwarzany na różnych metalicznych podłożach może się charakteryzować odmienną siłą oddziaływania z podłożem. Zależy to w dużej mierze od hybrydyzacji elektronów z orbitali π grafenu oraz d metalicznego podłoża. W zależności od położenia środka orbitalu d w metalach obserwowane jest występowanie dwóch grup słabo i silnie oddziałujących podłoży z grafenem. Przejście pomiędzy obiema grupami zachodzi przy energii środka orbitalu d równej około 2 eV. Układy słabo oddziałujące charakteryzują się odległością separacji grafen–podłoże zbliżoną do typowej przerwy pomiędzy warstwami w graficie, oddziałującymi siłami van Der Waalsa, wynoszącej około 0.33 nm. W odróżnieniu do pierwszej grupy odległość pomiędzy grafenem, a podłożem dla grupy pierwiastków silnie oddziałujących wynosi około 0.21 nm. Zmniejszenie odległości separacji jest związane z powstawaniem silnego wiązania oraz wymianą elektronów od podłoża do grafenu, co za tym idzie również modyfikacją struktury elektronicznej grafenu (**Ryc. 1.5**).



Ryc. 1.5 Zależność odległości grafen-metal od centrum energii pasma d metalu. Przejście słabo/mocno związany grafen przypada na energię około 2 eV poniżej poziomu Fermiego [28].

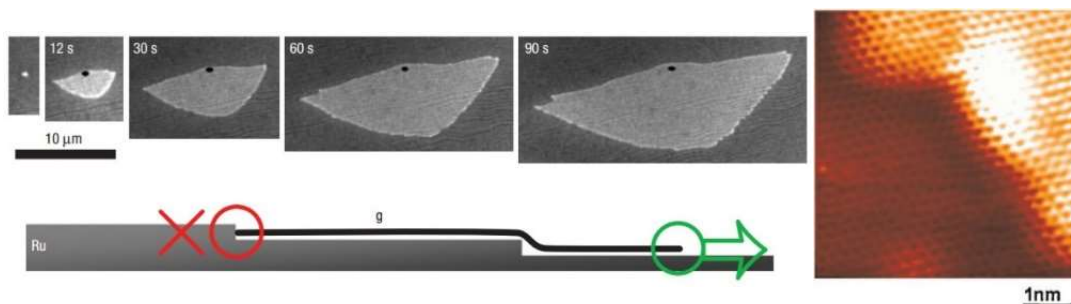
1.1.1. Grafen na rutenie (0001)

Jednymi z pierwszych autorów, którzy opisali wzrost Gr na podłożu Ru(0001) byli Marchini i współpracownicy [24]. Pokazali oni, że wygrzewanie nawęglonego kryształu Ru(0001) w temperaturze powyżej 1000 K w warunkach ultra-wysokiej próżni (ang. ultra-high vacuum; UHV) powoduje, że węgiel segregujący z wnętrza kryształu tworzy na powierzchni płatki grafenowe. Co więcej, pokazali oni, iż zastosowanie odpowiedniego czasu wygrzewania i temperatury może prowadzić do częściowego lub pełnego pokrycia podłoża grafenem (**Ryc. 1.6a**). W wyniku niedopasowania stałych sieciowych Gr i Ru(0001) ($a_{Gr} : a_{Ru} = 0.246 \text{ nm} : 0.271 \text{ nm}$), układ Gr/Ru(0001) charakteryzuje się występowaniem nadstruktury moiré o okresie około 3 nm, która objawia się zarówno na obrazach skaningowej mikroskopii tunelowej (ang. scanning tunneling microscopy; STM) (**Ryc. 1.6a,b**), jak i dyfrakcji elektronów niskiej energii (ang. low energy electron diffraction; LEED) (**Ryc. 1.6c**). Period tej struktury odpowiada dopasowaniu 12 komórek elementarnych grafenu do 11 komórek elementarnych.



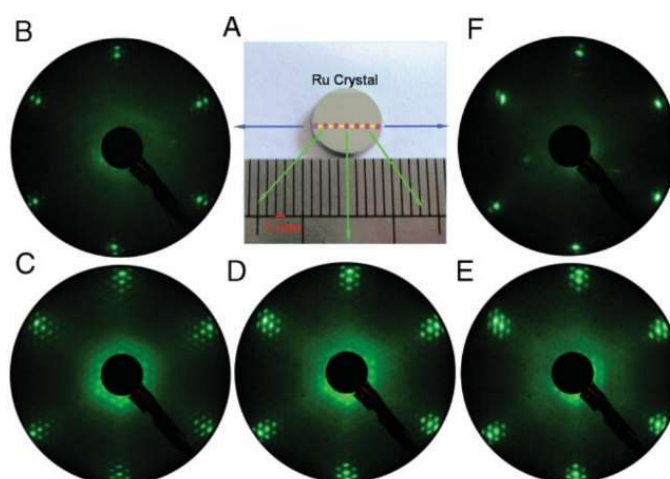
Ryc. 1.6 Obrazy STM wykonane po wygrzewaniu nawęglonego podłoża Ru(0001) przez (a) 120 s w 1000 K i (b) 90 s w 1470 K. (c) Dyfraktogram LEED grafenu na Ru(0001) [24].

Podobne badania prowadzili Sutter i współpracownicy [23]. Wykorzystując mikroskopię niskoenergetycznych elektronów (ang. low energy electron microscopy; LEEM) monitorowali oni w czasie rzeczywistym wzrost płatków grafenowych. Zaobserwowali, że rosnąca warstwa grafenowa może pokonywać stopnie atomowe tarasów podłoża (**Ryc. 1.7a,b**). Z kolei Pan i współpracownicy [29] pokazali przy pomocy mikroskopii STM o rozdzielczości atomowej, że proces ten odbywa się z zachowaniem ciągłości struktury Gr (**Ryc. 1.7b**).



Ryc. 1.7 (a) Sekwencja obrazów LEEM pokazująca wzrost płatek grafenowego na Ru(0001) w temperaturze ok. 1120 K. (b) Model wzrostu grafenu w poprzek krawędzi tarasów monoatomowych podłoża [23]. (c) Obraz STM w rozdzielczości atomowej ukazujący ciągłość struktury grafenu w rejonie krawędzi tarasu podłoża [29].

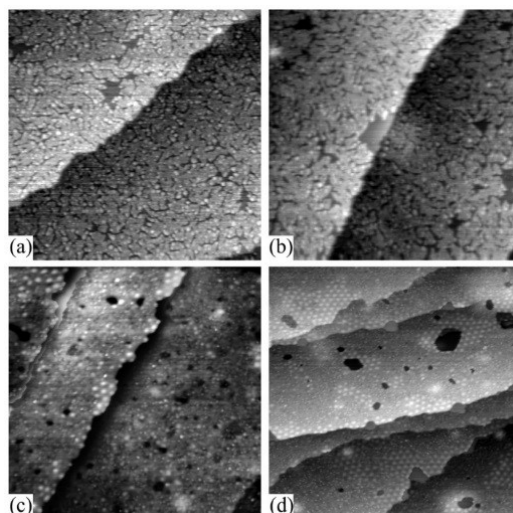
Poprzez wygrzewanie nawęglonego kryształu Ru(0001) przez 20 minut w temperaturze 1000 K wspomniani autorzy wytworzyli pojedynczy ciągły płatek grafenowy pokrywający całą powierzchnię podłoża (co potwierdzili m. in. przy pomocy dyfrakcji LEED – **Ryc. 1.8**).



Ryc. 1.8 (a) Kryształ rutenu o średnicy 8 mm, (b-f) dyfraktogramy LEED uzyskane dla różnych obszarów kryształu [29].

Günther i współpracownicy [14] zastosowali inną metodę wzrostu Gr na Ru(0001): wygrzali oni podłoże w atmosferze C_2H_4 w temperaturze 660 K, co skutkowało powstaniem na powierzchni dendrytycznych struktur węglowych, po czym wygrzewali układ w wyższych temperaturach w warunkach UHV. Wysycanie powierzchni etylenem w niższej temperaturze prowadziło do powstawania częściowo zhybrydyzowanej sieci węglowej wysyczonej atomami wodoru. Wykorzystując spektrometr masowy autorzy zaobserwowali ubytek wodoru na skutek wygrzewania w coraz wyższej temperaturze i porządkowanie się struktury węglowej

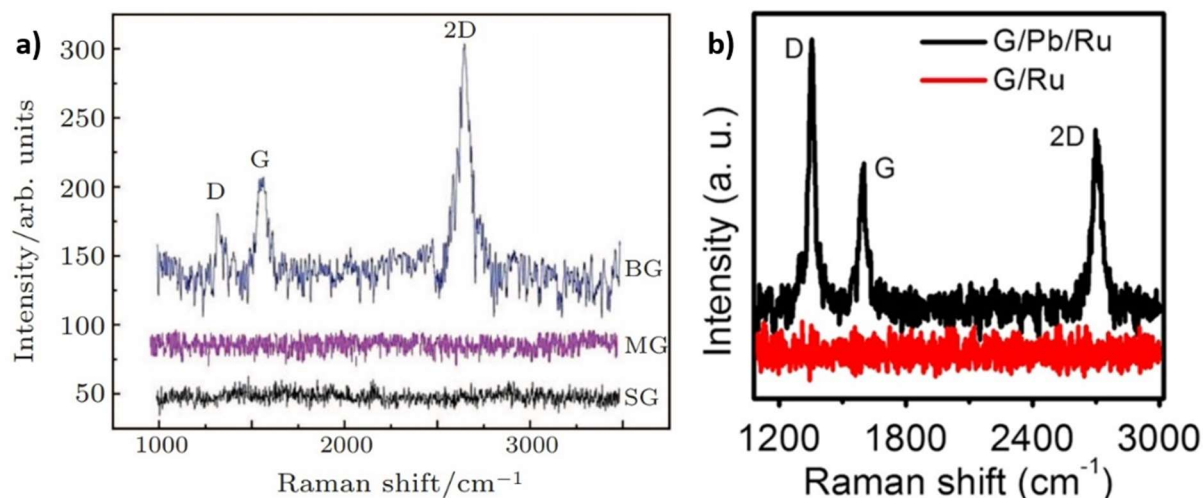
wokół powstających na powierzchni defektów, stanowiących centra nukleacji grafenu (**Ryc. 1.9**).



Ryc. 1.9 Obrazy STM zarejestrowane dla różnych temperatur wygrzewania wysyczonego C_2H_4 podłoża Ru(0001) w warunkach UHV: (a) 660 K, (a) 660 K, (b) 720 K, (c) 880 K i (d) 950 K [14].

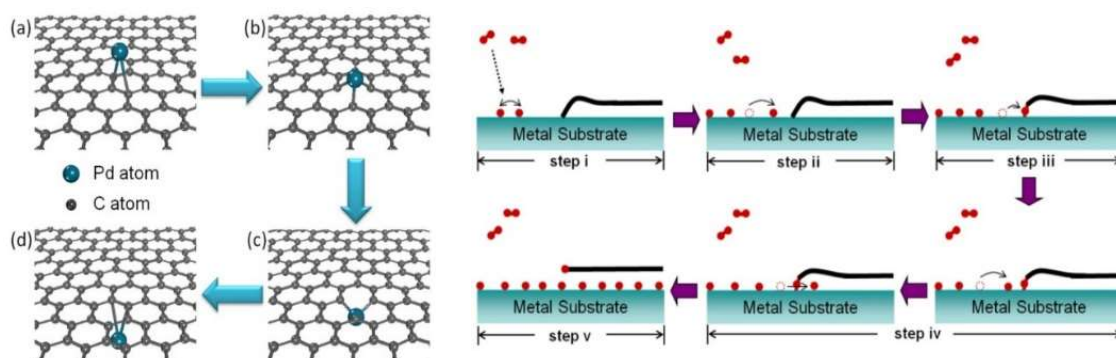
Występująca w przypadku układu Gr/Ru(0001) nadstruktura moiré, widoczna obrazach STM, nie stanowi jedynie deformacji strukturalnej warstwy Gr, ale ma również znaczący wpływ na właściwości elektronowe grafenu. Gyamfi i współpracownicy [13] wykazali przy pomocy skaningowej spektroskopii tunelowej (ang. scanning tunneling spectroscopy; STS), iż w jednym z obszarów nadstruktury moiré grafenu można zaobserwować obecność charakterystycznych dla Ru(0001) stanów elektronowych. Przenikanie się stanów może być postrzegane jako lokalne wiązanie grafenu do podłoża. Silne oddziaływanie pomiędzy Gr i podłożem może być również pożądaną cechą układu, na przykład w przypadku stosowania warstwy Gr jako wytrzymałej powłoki zapobiegającej utlenianiu podłoża. Borca i współpracownicy [15] wykazali, że Gr wytworzony na Ru(0001) poprzez termiczną dekompozycję etylenu skutecznie zapobiega utlenianiu podłoża w temperaturze pokojowej. Na silne wiązanie Gr z podłożem Ru(0001) wskazują również badanie Fei i współpracowników [30] oraz Xu i współpracowników [31] prowadzone z wykorzystaniem spektroskopii Ramana. Badania te wykazały, że na skutek oddziaływania grafen-podłoże charakterystyczne widmo Ramana obserwowane dla wolnostojącego grafenu (**Ryc. 1.2**) zanika dla pojedynczej warstwy Gr, a pojawia się dopiero dla warstwy podwójnej (**Ryc. 1.10a**). Charakter widma uzyskanego dla dwuwarstwy zbliżony jest do widma obserwowanego dla wolnostojącego grafenu jednowarstwowego, co świadczy

o tym, że w przypadku Ru(0001) widmo pochodzi jedynie od warstwy górnej, odseparowanej od oddziaływania z podłożem warstwą dolną. Podobne odseparowanie można uzyskać poprzez interkalację dodatkowej warstwy atomowej pomiędzy Gr i podłoże, jak pokazano na przykład dla Pb i Gr/Ru(0001) [30] (**Ryc. 1.10b**).



Ryc. 1.10 (a) Widma spektroskopii Ramana uzyskane dla wysp (SG), pojedynczej warstwy (MG) i dwuwastwy (BG) Gr na Ru(0001) [31]. (b) Widma spektroskopii Ramana uzyskane dla pojedynczej warstwy Gr na podłożu Ru(0001) oraz warstwy interkalowanej Pb [30].

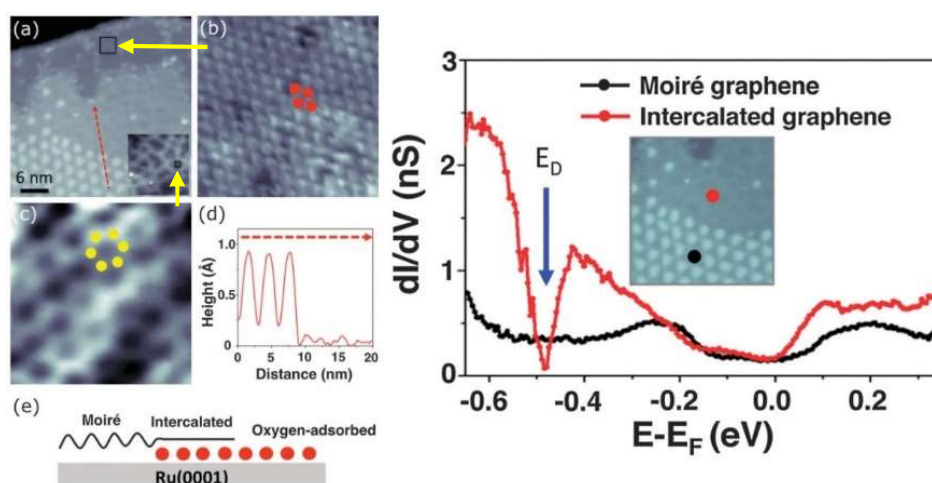
W literaturze można spotkać dwa główne modele interkalacji, z których pierwszy zakłada możliwość przenikania atomów metalu przez płaszczyznę grafenu (poprzez tworzenie defektu, który jest „zaleczany” po procesie przejścia atomu) (**Ryc. 1.11** lewa), a drugi interkalację przez krawędź warstwy Gr (**Ryc. 1.11** prawa). Pierwszy z modeli został zaproponowany dla atomów metali (na przykładzie palladu [32]), a drugi do atomów tlenu [33].



Ryc. 1.11 (Lewa strona) Schemat przejścia atomu palladu przez warstwę Gr: (a) atom Pd relaksuje na powierzchni, (b) w temperaturze 800 K wiąże się z atomami węgla i indukuje defekt, (c) atom palladu przenika przez defekt i (d) atomy węgla wiążą się z powrotem w strukturę plastra miodu –

„samoleczenie grafenu” [32]. (Prawa strona) Schemat interkalacji Gr atomami tlenu: (i) dysocjacja cząsteczki O_2 , (ii) dyfuzja atomów O po powierzchni, (iii) przyłączenie atomu O do krawędzi grafenu i podłoża, (iv) wnikanie atomów O między grafen i podłoże, dyfuzja w głąb i (v) Gr po pełnej interkalacji atomami O [33].

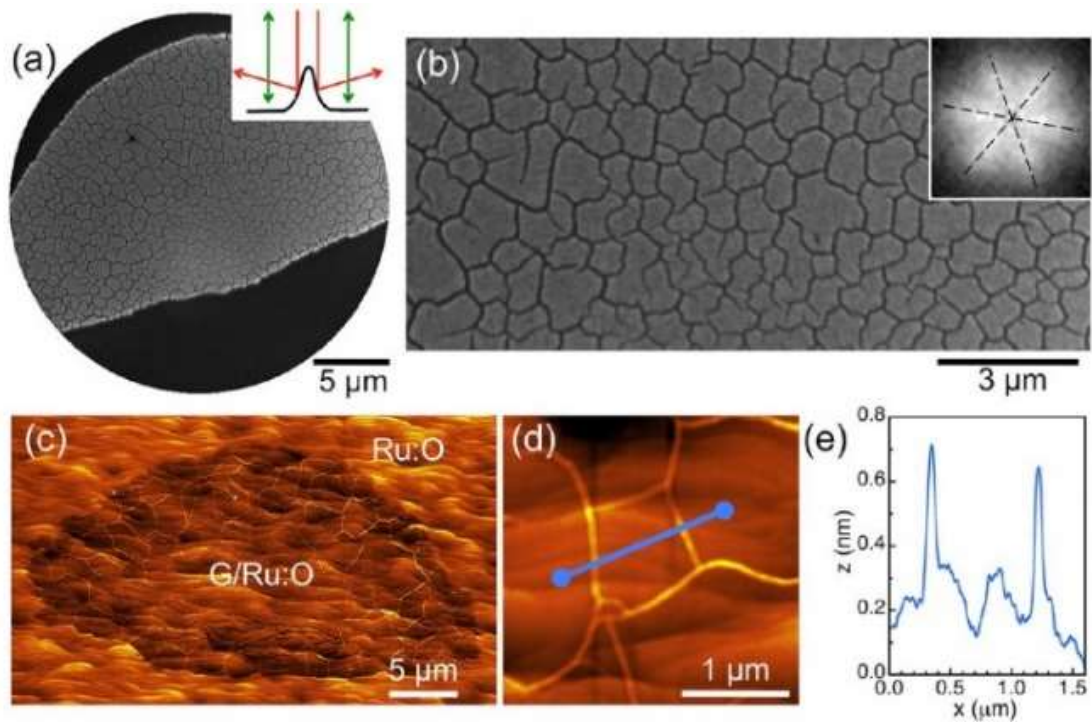
Eksperymentalnie częściową interkalację Gr/Ru(0001) atomami O uzyskali, poprzez wygrzewanie układu w O_2 w temperaturze 660 K, Jang i współpracownicy [34]. Autorzy zaobserwowali, że obszar oddzielony od podłoża warstwą atomów tlenu wykazuje, w odróżnieniu od obszaru niezainterkalowanego, strukturę elektronową zbliżoną do grafenu wolnostojącego (stożek Diraca widoczny w widmie spektroskopii tunelowej STS (**Ryc. 1.12**)). Wynik ten pokazuje, że interkalacja tlenem – podobnie do interkalacji ołowiem – może osłabić oddziaływanie Gr z podłożem.



Ryc. 1.12 (Lewa strona) Obrazy STM pokazujące (a) obszar Gr/Ru(0001) częściowo zainterkalowany tlenem, (b) obszar z rekonstrukcją tlenu (2×2) tlenu na podłożu Ru(0001) (atomy O zaznaczone czerwonymi kropkami), (c) obszar zainterkalowany z widoczną strukturą plastra miodu Gr (atomy C zaznaczone żółtymi kropkami), (d) profil powierzchniowy zaznaczony na czerwono obrazie (a) przechodzący przez niezainterkalowany i zainterkalowany obszar Gr/Ru(0001). (Prawa strona) Widma spektroskopii STS uzyskane dla obszaru niezainterkalowanego (czarny) i zainterkalowanego tlenem (czerwony) [34].

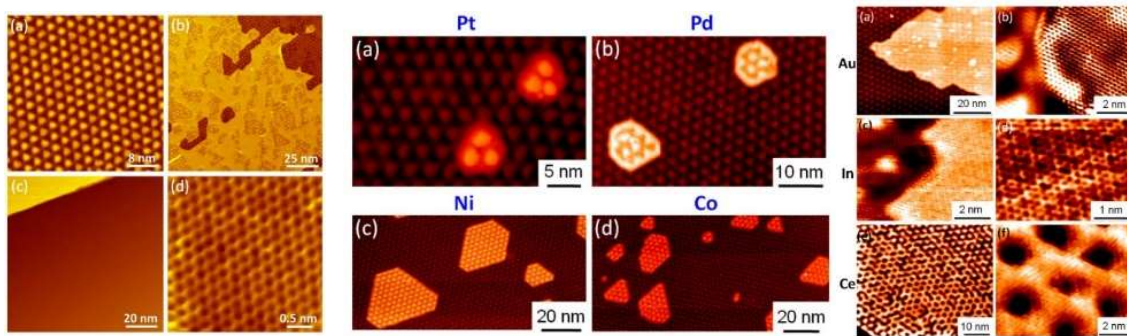
Zagadnienie interkalacji Gr/Ru(0001) tlenem poruszone było również przez Suttera i współpracowników, którzy wykorzystując mikroskopię LEEM monitorowali proces interkalacji w czasie rzeczywistym [35]. Obserwowali oni pełną interkalację, która skutkowałą relaksacją naprężeń powstających w warstwie grafenowej na skutek niedopasowania stałych sieci grafenu i podłoża. Wykorzystując mikroskopię sił atomowych AFM zobrazowali obiekty widoczne pod mikroskopem LEEM jako „pęknięcia” zainterkalowanej warstwy Gr, które

okazały się wybrzuszeniami powstałymi wskutek relaksacji struktury (**Ryc. 1.13**). Dodatkowo, badając krzywe zależności intensywności sygnału od energii wiązki obrazującej (I/V) w mikroskopii LEEM, autorzy wyznaczyli zmianę wartości pracy wyjścia grafenu w obszarach zgięć i pomiędzy nimi, względem pracy wyjścia dla czystego Gr/Ru(0001) (odpowiednio o 1.35 i 1.70 eV).



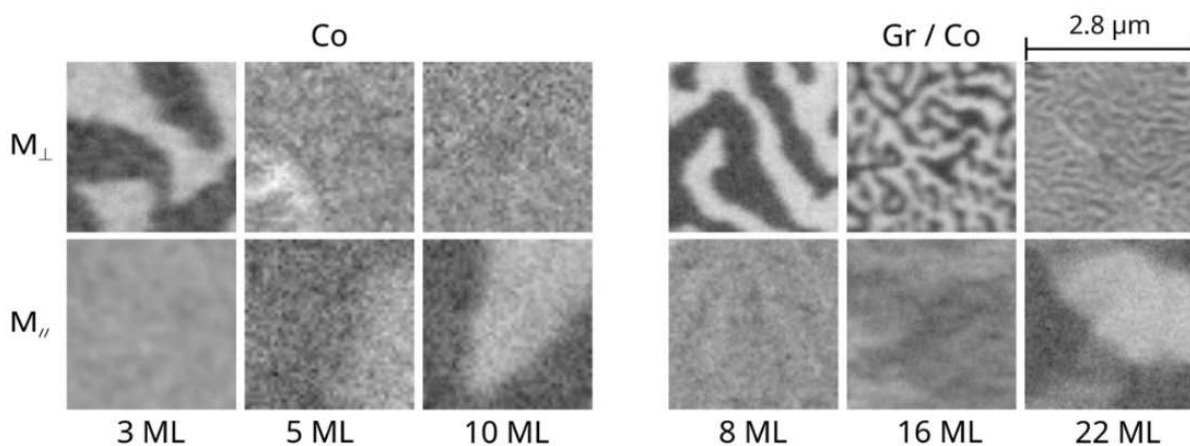
Ryc. 1.13 Obrazy mikroskopowe przedstawiające sieć pofałdowań zainterkalowanego tlenem Gr na Ru(0001): (a) obraz LEEM wraz ze schematem rozpraszania elektronów na ścianach pofałdowania, (b) powiększenie obrazu LEEM wraz z transformacją Fouriera wskazująca na sześciokrotną symetrię sieci pofałdowań, (c) obraz AFM, (d) powiększenie obrazu AFM ukazujące pofałdowania na powierzchni wraz z profilem powierzchniowym (e) ukazującym wysokość pofałdowań [35].

Mimo, iż zainterkalowana warstwa osłabia oddziaływanie Gr z monokrystalicznym podłożem, co może prowadzić m. in. do zaniku nadstruktury moiré (przypadek atomów Pb – **Ryc. 1.14** lewa), często sama oddziałuje z warstwą grafenową zmieniając jej właściwości. Huang i współpracownicy [32] wykazali, że obecność różnych warstw interkalujących (Pt, Pd, Ni, Co, Au, In, Ce) może skutkować powstawaniem różnych nadstruktur moiré (**Ryc. 1.14** środek, prawa).



Ryc. 1.14 (Lewa strona) Interkalacja Gr/Ru(0001) atomami Pb: (a) czysty Gr na Ru(0001), (b) interkalacja Pb w temperaturze około 600 K, (c, d) interkalacja Pb w temperaturze około 700 K [30]. (Środek, Prawa strona): Gr na Ru(0001) zainterkalowany atomami Pt, Pd, Ni, Co, Au, In oraz Ce [32].

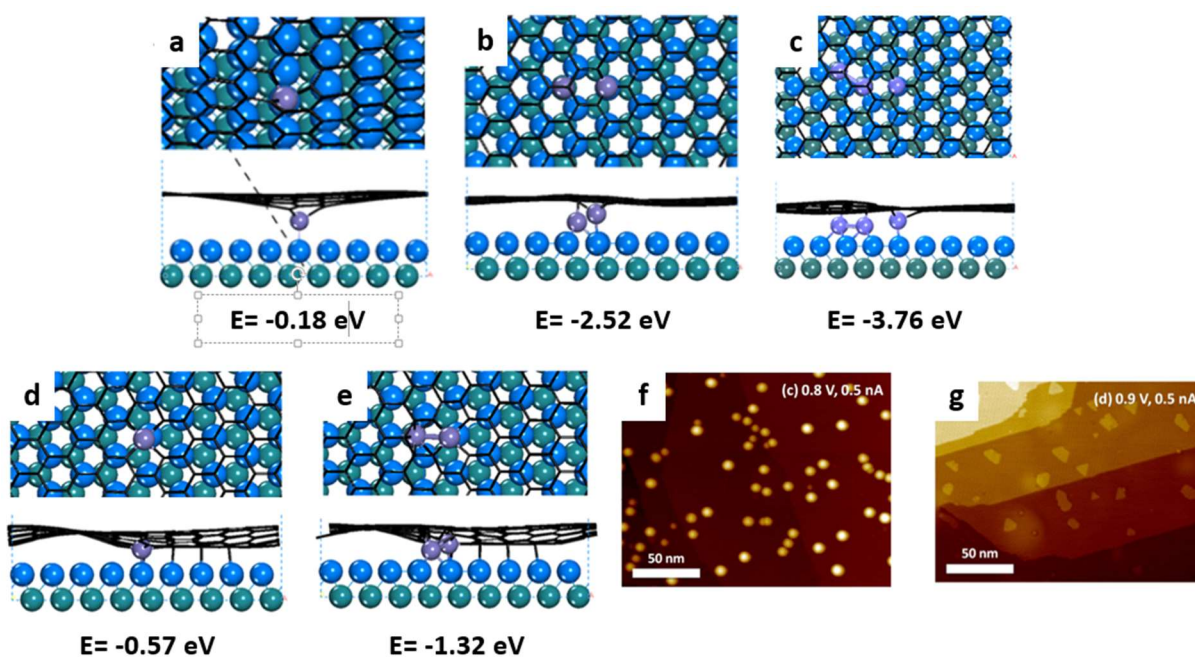
Warto zaznaczyć, że wspomniane oddziaływanie Gr z warstwą zainterkalowaną może mieć wpływ nie tylko na strukturę i właściwości grafenu, ale też interkalującej warstwy. Yang i współpracownicy [36] w swojej pracy nad zainterkalowaną ultracienką warstwą kobaltu pomiędzy Gr i podłoże irydowe o orientacji krystalograficznej powierzchni (111) pokazali, że oddziaływanie z warstwą Gr wzmacnia prostopadłą anizotropię magnetyczną układu. Zaobserwowali oni, że dla układu Gr/Co/Ir(111) anizotropia prostopadła występuje dla grubości warstwy Co, dla której czysty kobalt wykazuje anizotropię w płaszczyźnie (**Ryc. 1.15**).



Ryc. 1.15 Obrazy SPEEM układów Co/Ir(111) (lewa strona) oraz Gr/Co/Ir(111) (prawa strona) uzyskanych dla różnych grubości warstwy kobaltu. (M_{\perp}) – magnetyzacja prostopadła, (M_{\parallel}) – magnetyzacja w płaszczyźnie [36].

Również proces interkalacji grafenu na Ru(0001) przy pomocy atomów żelaza został częściowo zbadany i opisany przez grupę Zhao i współautorów [37]. Ich obliczenia teoretyczne opisywały przenikanie atomów żelaza przez defekty w powierzchni grafenu. Autorzy

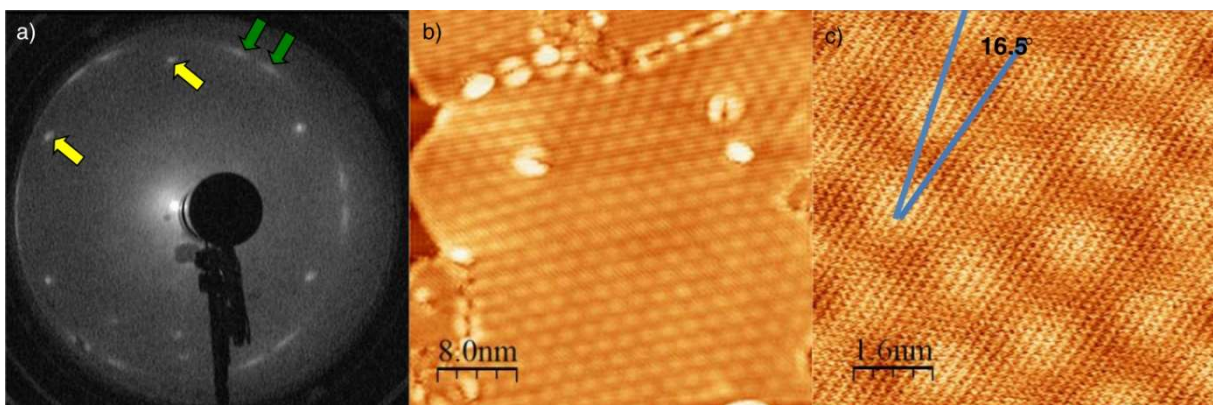
zaobserwowali zależności energii układu od ilości atomów żelaza w klastrze przenikającym pod powierzchnię grafenu. Zauważyli, że im klasterek jest większy tym bardziej korzystne jest położenie pod grafenem niż nad defektem (**Ryc. 1.16**). Dodatkowo zbadali oni niezależnie interkalację poprzez pojedynczy oraz podwójny wakans węglowy w grafenie obserwując różnice w energii zrelaksowanego układu. Niezależnie jednak od ilości atomów żelaza oraz wielkości defektu autorzy zauważyli, że korzystniejszy energetycznie zawsze jest układ po niż, przed interkalacją. Wyniki obliczeniowe zostały porównane z wynikiem eksperymentalnym, w którym autorzy pokazali przy pomocy mikroskopii STM, możliwość wytworzenia wysp żelaza nad defektami w grafenie oraz efekt wygrzewania układu w postaci zainterkalowanych wysp żelaza pod grafenem w okolicach defektów (**Ryc. 1.16f,g**).



Ryc. 1.16 Modele zainterkalowanego klastra żelaza (kolor fioletowy) (a-e), w zależności od wielkości: dla pojedynczego wakansu węglowego (a-c) oraz podwójnego wakansu węglowego (d,e) w grafenie, wraz z podanymi energiami układu. Obrazy STM wysp żelaza naniesionych na Gr/Ru(0001) (f) oraz zainterkalowanych pod grafenem na Ru(0001) (g) [37].

1.1.2. Grafen na platynie (111)

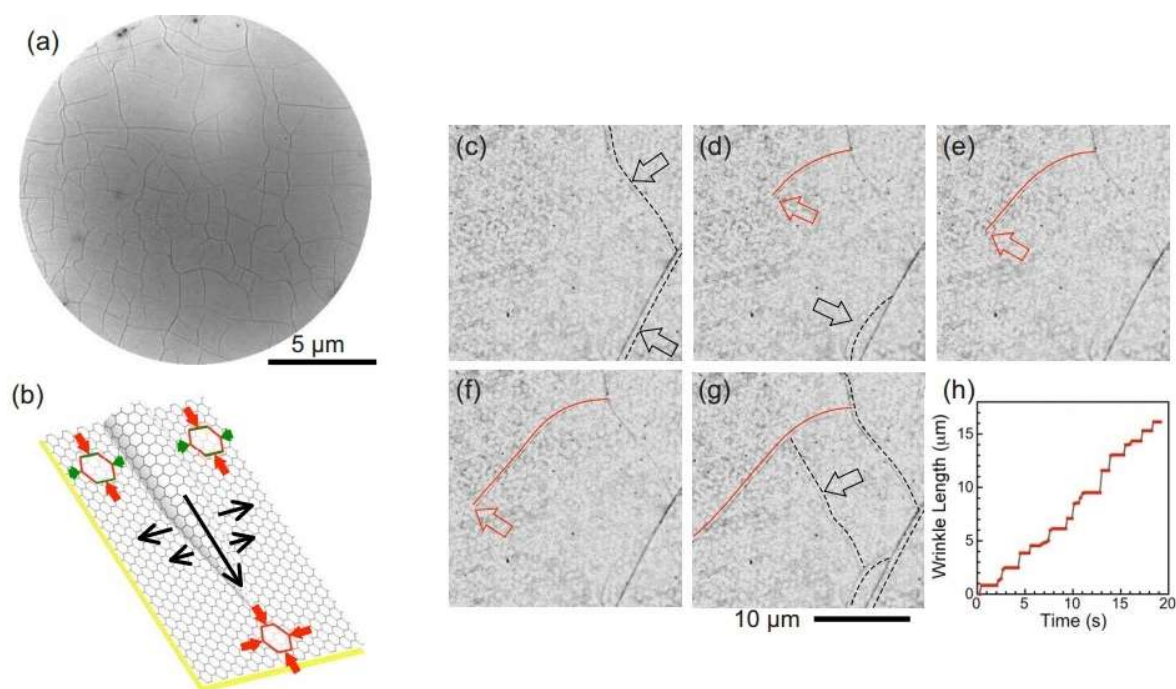
W odróżnieniu od jednodomenowego grafenu na podłożu Ru(0001), warstwa grafenowa wytworzona na platynie o orientacji krystalograficznej powierzchni (111) (Pt(111)) ma postać wielodomenową. Spowodowane jest to występowaniem dużego niedopasowania sieci oraz słabym oddziaływaniem między podłożem, a warstwą grafenu. Niedopasowanie stałych sieciowych dla tego układu wynosi około $\left(\frac{a_{Pt}}{a_{Gr}} - 1\right) \cdot 100\% \approx 13\%$, gdzie $a_{Pt} = 0.277$ nm oraz $a_{Gr} = 0.246$ nm są stałymi sieciowymi powierzchni kryształu Pt(111) i płaszczyzny grafenu. Powoduje to powstanie silnych naprężeń w sieci grafenu, które prowadzą do powstawania nadstruktury moiré. Dodatkowo słabe oddziaływanie grafen - podłoże skutkuje powstawaniem wielu obróconych domen grafenowych. Badania wykonane przez Hernandez-Rodriguez i współpracowników [38] bazowały na pomiarach dyfrakcji niskoenergetycznych elektronów oraz obrazowaniu powierzchni przy pomocy STM. Autorzy wytwarzali grafen poprzez nanoszenie atomów węgla, które pochodziły z sublimacji węgla szklistego rozpiętego na dwóch elektrodach tantalowych. Osadzanie atomów odbywało się na podgrzane podłoże Pt(111) do temperatury 930 K powodując wzrost grafenu. Badania wykazały, że dyfraktogram LEED uzyskany dla takiej warstwy ma postać „pierścienia”, który jest wynikiem złożenia refleksów dyfrakcyjnych pochodzących od wielu płatków obróconych o różny kąt względem podłoża (**Ryc. 1.17a**). Przy użyciu mikroskopii STM autorzy pokazali również, że obrót ten prowadzi do postawania nadstruktur typu moiré (**Ryc. 1.17b,c**), których period zależy od wspomnianego kąta.



Ryc. 1.17 (a) Dyfraktogram LEED uzyskany dla warstwy epitaksjalnego grafenu wytworzonego na podłożu Pt(111). Refleksy pochodzące od podłoża zostały zaznaczone żółtymi strzałkami. Przerwany „pierścień”, zaznaczony zielonymi strzałkami, jest wynikiem złożenia refleksów pochodzących od

różnych domen rotacyjnych grafenu. (b) Obraz STM pokazujący nadstruktury moiré o różnych okresie, będące wynikiem obrócenia grafenu względem podłoża. (c) Obraz STM o rozdzielczości atomowej Gr/Pt(111) z zaznaczonym kątem 16.5° pomiędzy nadstrukturą moiré, a atomami podłoża [38].

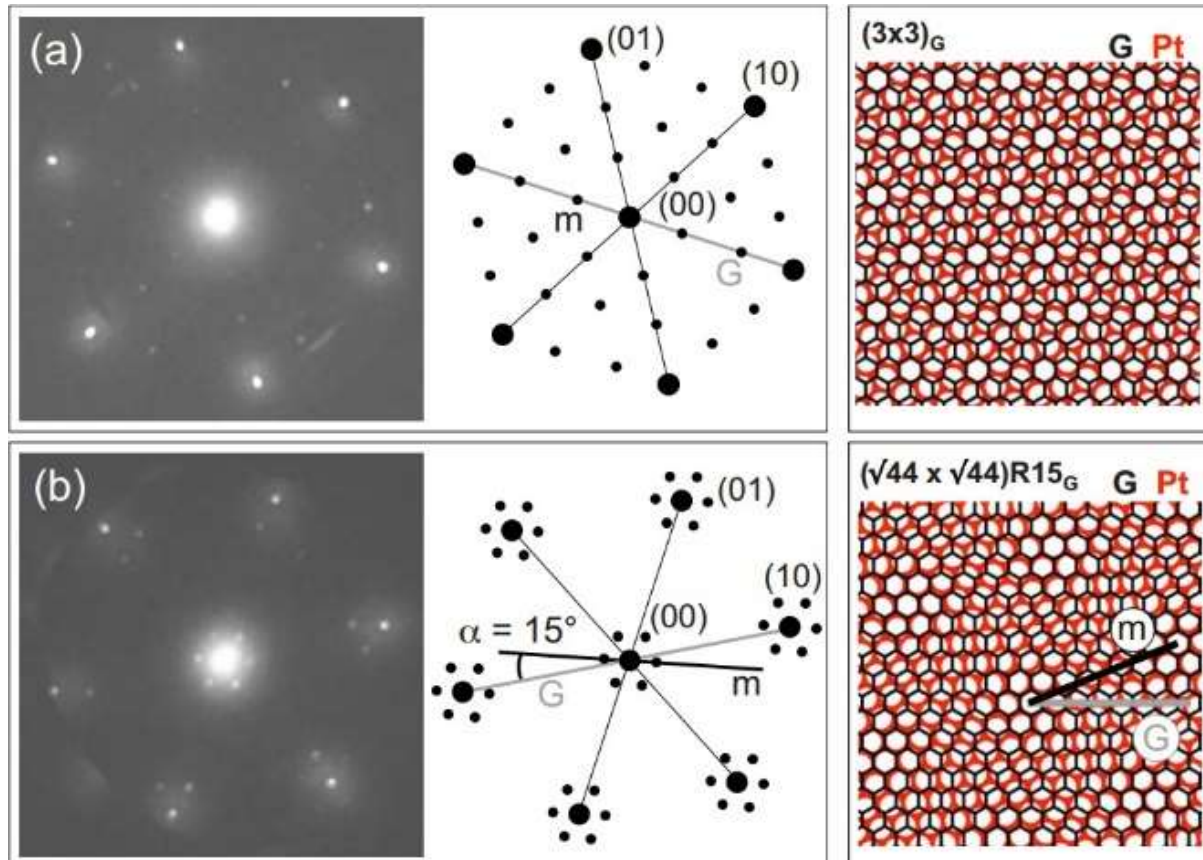
Badaniem wzrostu grafenu na Pt(111) zajmowali się Sutter i współpracownicy [27], którzy do tego celu wykorzystali mikroskopię LEEM. Skoncentrowali się oni na analizie pełnego pokrycia podłoża warstwą oraz procesów relaksacji termicznej warstwy. Epitaksjalny grafen wytworzyli poprzez termiczny rozkład etylenu na powierzchni platyny podgrzanej powyżej 1200 K, a następnie chłodzeniu podłoża. Procedura ta pozwalała na rozpuszczenie atomów węgla w kryształach, a następnie ich segregację na powierzchni. Zaobserwowali, że podczas obniżania temperatury podłoża od około 1070 K do temperatury pokojowej na powierzchni grafenu pojawiają się pofałdowania, które są reakcją na powstające w warstwie naprężenia (**Ryc. 1.18**). Proces ten można porównać do relaksacji Gr na podłożu Ru(0001) po pełnej interkalacji tlenem, kiedy to poprzez osłabienie wiązania grafen–ruten warstwa Gr również może ulec pofałdowaniu.



Ryc. 1.18 (a) Obraz LEEM warstwy grafenu na podłożu Pt(111) po ochłodzeniu od około 1070 K do temperatury pokojowej. (b) Model powstającego pofałdowania grafenu z zaznaczonymi naprężeniami (kolorowe strzałki) i kierunkami propagacji pofałdowania (czarne strzałki). (c-g) Sekwencja obrazów LEEM zarejestrowanych podczas chłodzenia próbki (zmierzone w temperaturze 800 K). Przerywanymi czarnymi liniami zaznaczono stopnie monoatomowych tarasów podłoża, a ciągłymi czerwonymi liniami

postępujące pofałdowanie. (h) Wykres zmierzonej długości pofałdowania zaznaczonego na obrazach (c-g) [27].

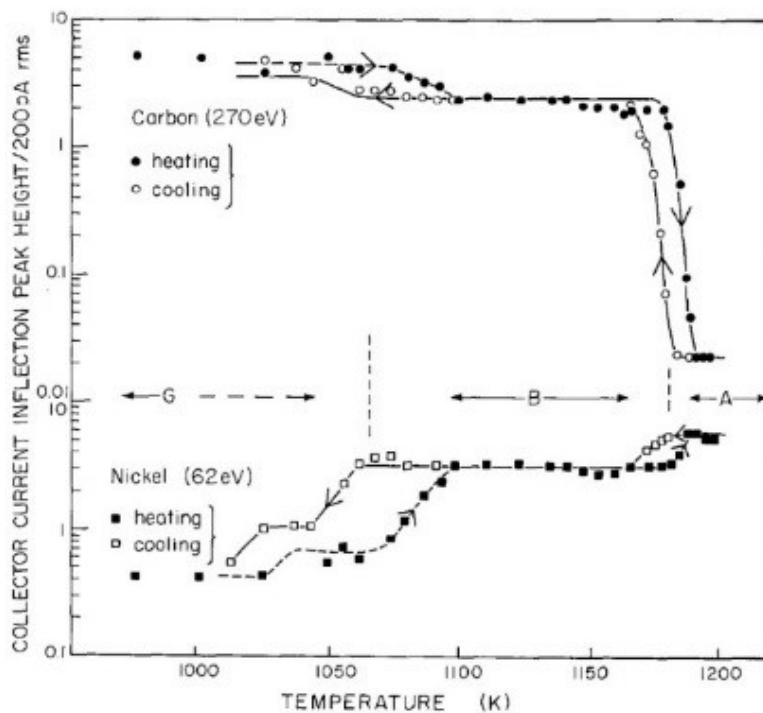
Autorzy wykazali również, że pomimo relaksacji, obszary pomiędzy pofałdowaniami nadal poddane są naprężeniom. W zależności od miejsca na kryształach znaleźli nadstruktury moiré świadczące o lokalnym ściśnięciu lub rozciągnięciu warstwy grafenowej (**Ryc. 1.19**).



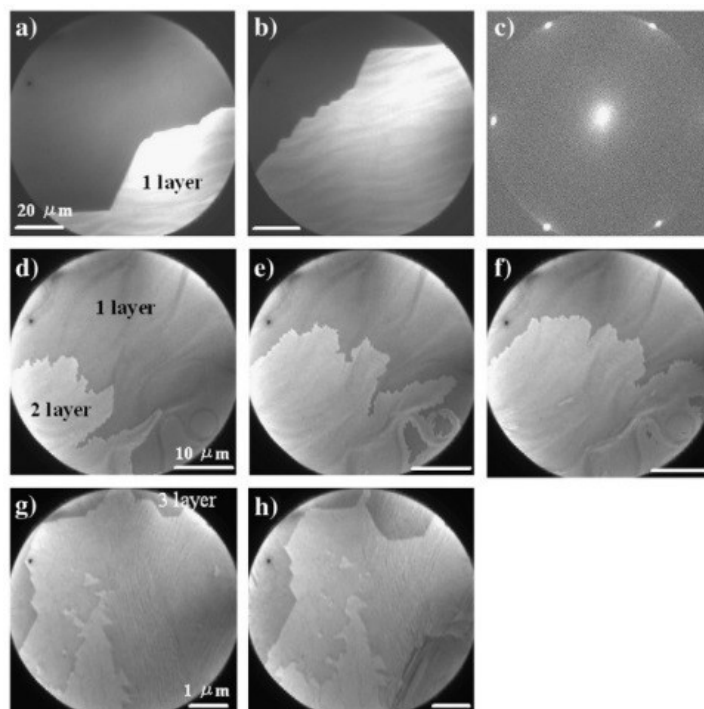
Ryc. 1.19 Dyfraktogramy LEED uzyskane dla pojedynczych domen grafenowych na podłożu Pt(111) wraz z modelami strukturalnymi w przestrzeni rzeczywistej i odwrotnej. (a) Nadstruktura moiré o komórce elementarnej (3×3) (grafen pod wpływem kompresji 0.60%). (b) Nadstruktura moiré o komórce elementarnej $(\sqrt{44} \times \sqrt{44})R15^\circ$ (grafen pod wpływem rozciągania 0.60%) [27].

1.1.3. Grafen na niklu (111)

Na podłożu Ni(111) Gr jest najczęściej wytwarzany poprzez segregację węgla z wnętrza kryształu [18,25,26]. O powstawaniu cienkiej warstwy grafitu na powierzchni niklu o orientacji krystalograficznej powierzchni (111) pisali już w latach '70 XX w. Shelton i współpracownicy [39]. Używając spektroskopii elektronów Augera wykazali oni zanikanie oraz odbudowę pokrycia grafitowego na powierzchni niklu podczas podgrzewania i chłodzenia kryształu (**Ryc. 1.20**). W późniejszych badaniach Odahara i współpracownicy [25] pokazali, wykorzystując mikroskopię LEEM, że zmiany te należy interpretować jako wzrost lub zanik warstwy grafenu na powierzchni niklu (**Ryc. 1.21**). W odróżnieniu do innych podłoży stosowanych do epitaksjalnego wzrostu grafenu, monokryształ Ni (111) charakteryzuje się niemal idealnym dopasowaniem stałych sieciowych z grafenem ($a_{Gr}=0.246$ nm, a $a_{Ni(111)}=0.249$ nm, co daje ok. 1% niedopasowania). Pozwala to na wytwarzanie układu bez nadstruktury moiré (**Ryc. 1.21c**).

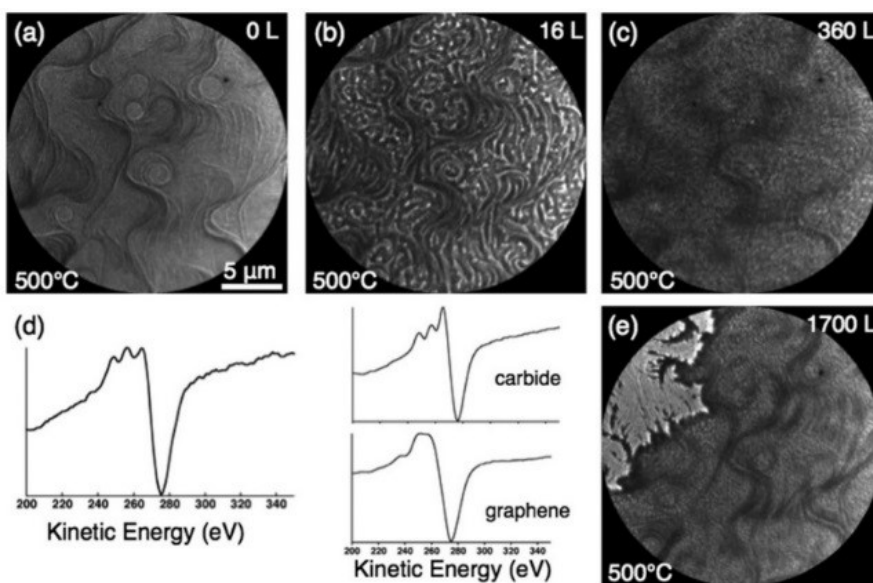


Ryc. 1.20 Zależność intensywności pików pochodzących od elektronów Augera emitowanych z atomów węgla (270 eV) i niklu (62 eV) od temperatury układu C/Ni(111) [39].

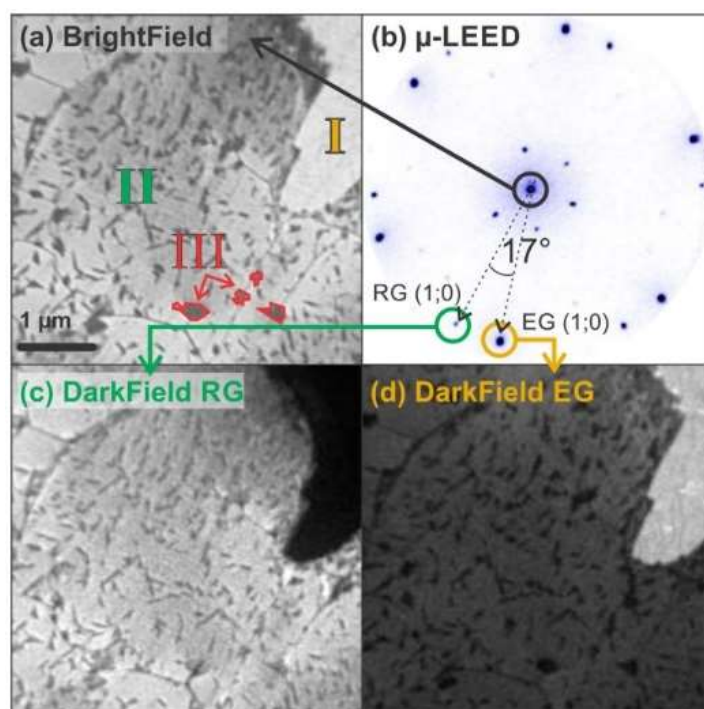


Ryc. 1.21 Obrazy LEEM pokazujące różne stadia wzrostu Gr na Ni(111): (a), (b) wzrost pierwszej warstwy w temperaturze 1125 K, (d-f) wzrost drugiej warstwy w temperaturze 1050 K, (g, h) wzrost trzeciej warstwy w temperaturze 1050 K. (c) przedstawia dyfraktogram μ LEED ukazujący strukturę (1 \times 1) pojedynczej warstwy grafenu [25].

Poza wzrostem poprzez segregację atomów węgla z wnętrza podłoża, Gr można również wytworzyć na Ni(111) poprzez wygrzewanie podłoża w atmosferze prekursora węglowego (na przykład etylenu czy propylenu). Jak pokazali w swoich badaniach Addu [17], Song [40], Yang [18], Africh [41], Dedkov [42] i współpracownicy, wzrost poprzez rozpad prekursora na powierzchni prowadzi jednak do obecności mieszaniny węgla nikiel i Gr (**Ryc. 1.22**). Dodatkowo zaobserwowano, że grafen wytwarzany poprzez wygrzewanie podłoża w atmosferze prekursora rośnie w postaci domen obróconych o różne kąty względem podłoża. Ich obecność objawia się – podobnie jak w przypadku podłoża Pt(111) – poprzez obecność dodatkowych refleksów widocznych na obrazach LEED (**Ryc. 1.23**).

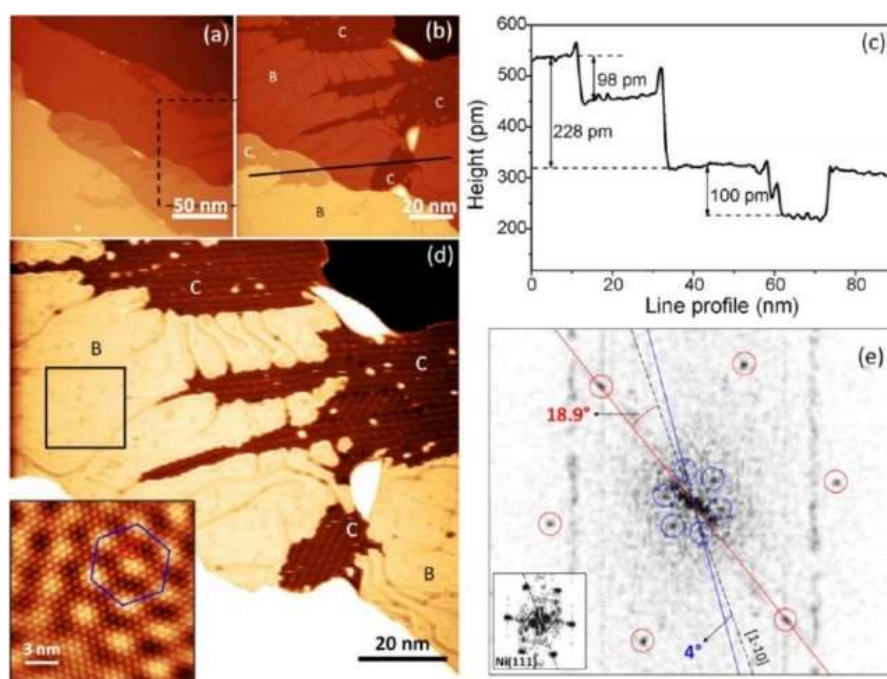


Ryc. 1.22 (a-c, e) Obrazy LEEM przedstawiające zmiany zachodzące na powierzchni Ni(111) w trakcie ekspozycji na C₂H₄ o ciśnieniu rzędu 10⁻⁶ mbar przy temperaturze podłoża około 800 K: (a) czyste podłoże, (b-c) formowanie się węgla nikiel, (e) wzrost nieciągłego Gr na powierzchni węgla nikiel. (d-lewa strona) przedstawia widmo spektroskopii elektronów Augera z pikem węgla C_{KVV} uzyskane po ekspozycji podłoża na dozę około 400 L etylenu (widmo jest złożeniem widm węgla nikiel i Gr (d-prawa strona)) [17].



Ryc. 1.23 (a) Obraz LEEM z widocznymi trzema domenami rotacyjnymi Gr na Ni(111). (b) Dyfraktogram μLEED, uzyskany z obszaru widocznego na obrazie (a), z zaznaczonymi specyficznymi refleksami pochodzącymi od Gr obróconego i nieobróconego względem podłoża. (c) i (d) Obrazy LEEM uzyskane w polu ciemnym z wykorzystaniem wybranych refleksów dyfrakcyjnych [41].

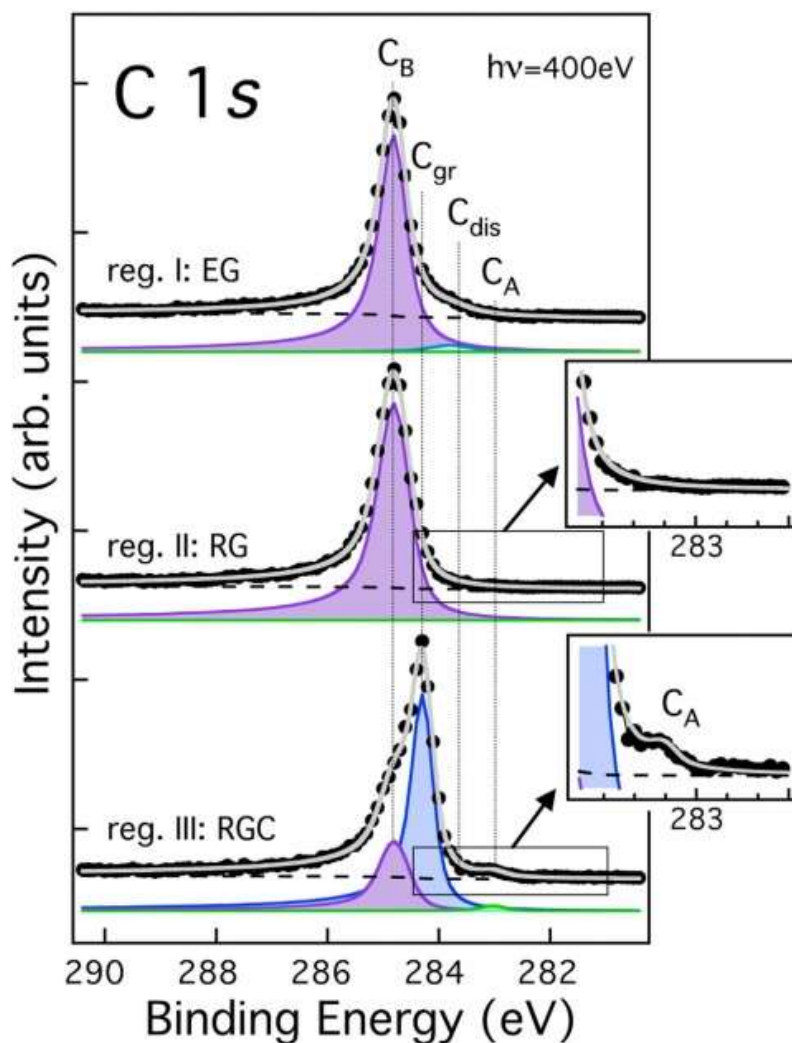
Badania STM wykonane przez Songa i współpracowników [40] wykazały natomiast, że obecność i period nadstruktur moiré w układzie Gr/Ni(111) są zależne od tego, czy pod wierzchnią warstwą Gr występuje podłoże niklowe, druga warstwa grafenu, czy też cienka warstwa węgla niku. W przypadku dwuwarstwy Gr, nadstruktura moiré powstaje na skutek obrotu w płaszczyźnie jednej warstwy względem drugiej. Wykorzystując dwuwymiarową transformatę Fouriera obrazu autorzy zauważyli również, że obie warstwy są obrócone względem podłoża o niewielki kąt. Skutkiem tego jest występowanie warstwy o podwójnej nadstrukturze (**Ryc. 1.24**).



Ryc. 1.24 (a, b, d) Obrazy STM uzyskane dla układu Gr/Ni(111). (b) i (d) przedstawiają ten sam obszar przy innych ustawieniach kontrastu. Obszary „B” i „C” oznaczają odpowiednio dwuwarstwę grafenu na niklu i monowarstwę grafenu na węgla niku. (c) przedstawia profil powierzchniowy zaznaczony na obrazie (b). Wstawka w obrazie (d) przedstawia obraz powstały poprzez wybranie specyficznych refleksów z dwuwymiarowej transformaty Fouriera obszaru „B” na obrazie (d) (refleksy zaznaczone czerwonymi i niebieskimi okręgami) [40].

Inni autorzy [41] wykonując badania z wykorzystaniem rentgenowskiej mikroskopii fotoemisyjnej (ang. X-ray photoemission electron microscopy; XPEEM) uzyskali też widma rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (ang. X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) dla różnych obszarów próbki Gr/Ni(111). Zauważyli występowanie specyficznych pików

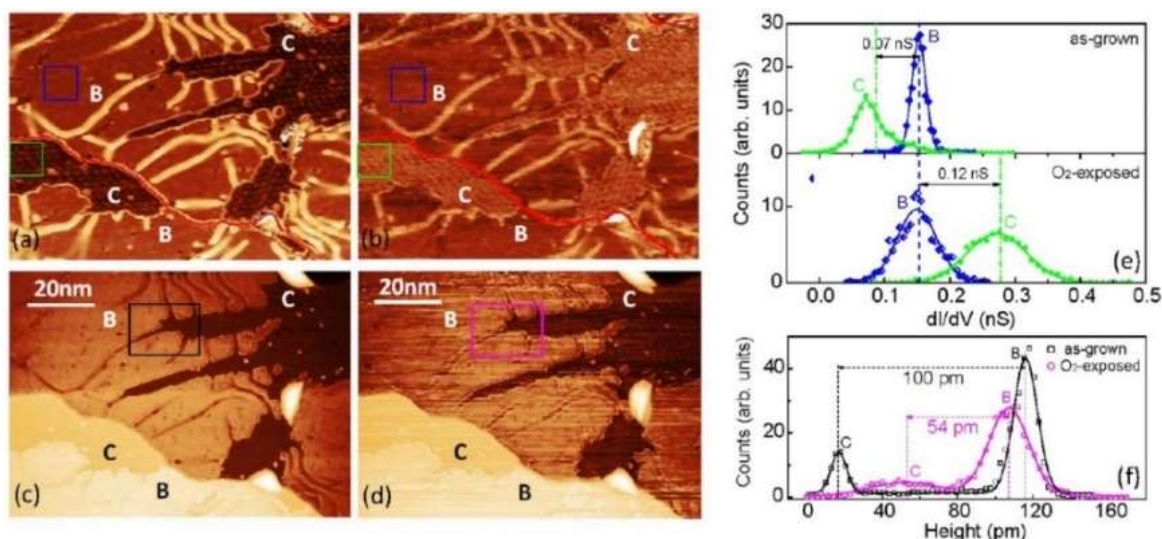
w widmie węgla C 1s: piku oznaczonego na **Ryc. 1.25** jako C_B – przypisanego dla epitaksjalnego grafenu na niklu, piku C_{gr} , o energii takiej samej jak dla wysoce-uporzędkowanego grafitu pirolitycznego (ang. highly-oriented pyrolytic graphite; HOPG) – przypisanego do grafenu obróconego o kąt względem niklu, piku C_{dis} – odpowiadającego węglowi rozpuszczonemu pod powierzchnią niklu, oraz pik o najniższej energii wiązania C_A – pochodzący od powierzchniowego węgla niklu (**Ryc. 1.25**)



Ryc. 1.25 Widma XPS C 1s uzyskane przy użyciu mikroskopu XPEEM dla różnych obszarów próbki Gr/Ni(111): (od góry) grafenu nieobróconego względem niklu, grafenu obróconego o kąt względem niklu i grafenu na węglu niklu [41].

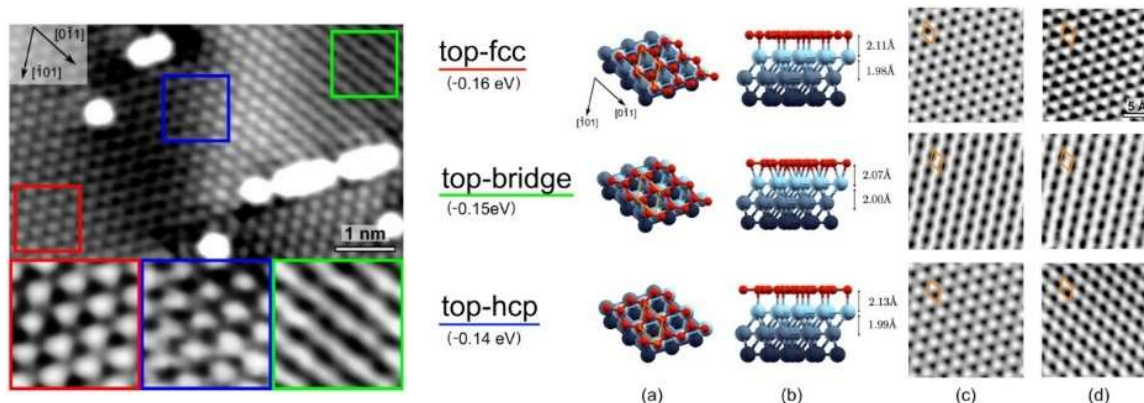
Dedkov i współautorzy [42] zaobserwowali z kolei, że warstwa Gr na Ni(111) zapobiega, podobnie jak w przypadku Gr/Ru(0001), utlenianiu się podłoża. Dodatkowo wykazali oni, że interkalacja Gr tlenem w temperaturze pokojowej jest możliwa w przypadku warstwy rosnącej

na węgliku niklu, co świadczy o słabszym oddziaływaniu Gr z podłożem. Song i współpracownicy [40] zauważyli z kolei, że w wyniku dozowania tlenu silnie zmienia się struktura elektronowa grafenu na węgliku niklu oraz wysokość obszarów na których on występuje, co dodatkowo potwierdza zachodzącą w tym układzie interkalację (**Ryc. 1.26**).



Ryc. 1.26 (a, b) Obrazy STM w trybie spektroskopii dI/dV uzyskane dla Gr/Ni(111) przed i po utlenianiu w temperaturze pokojowej (doza tlenu: 1050 L). (c, d) Obrazy topograficzne odpowiadające obrazom spektroskopowym (a) i (b). Obszary oznaczone literami „B” i „C” odpowiadają dwuwarstwie Gr na Ni(111) i monowarstwie Gr/Ni₂C/Ni(111). (e) przedstawia histogramy wykonane dla obszarów zaznaczonych na obrazach (a) i (b) przed i po utlenianiu, a (f) dla obszarów zaznaczonych na obrazach (c) i (d) przed i po utlenianiu [40].

Bianchini i współpracownicy [43], wykorzystując mikroskopię STM oraz obliczenia z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości (ang. density functional theory; DFT), zaproponowali opis struktury nieobróconego Gr na powierzchni Ni(111). Zaobserwowali oni, że w okolicach defektów wytworzonej warstwy powstają przesunięcia struktury grafenu względem podłoża. Wskutek tego defekty stają się główną przyczyną powstawania trzech struktur o innym dopasowaniu do podłoża: „top-fcc”, „top-bridge” oraz „top-hcp”. Na podstawie obliczeń autorzy wywnioskowali, że dla każdej struktury odległość grafen-podłoże minimalnie się różni (wynosząc odpowiednio: 0.211, 0.207 oraz 0.213 nm). Obliczenia wykazały również, że energetycznie najkorzystniejszy jest układ o strukturze „top-fcc” (**Ryc. 1.27**).

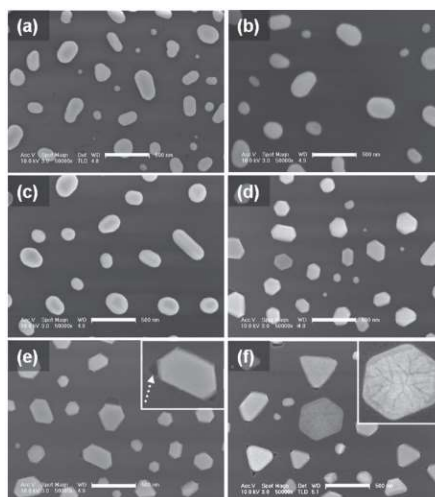


Ryc. 1.27 (Lewa strona) Obrazy STM przedstawiający trzy możliwe położenia Gr względem podłoża Ni(111) w układzie (1×1). (Prawa strona) Modele struktur: (a) widok z góry, (b) widok z boku, (c) symulacje obrazów STM, (d) obrazy eksperymentalne [43].

1.1.4. Grafen na cienkich warstwach metali na podłożach nieprzewodzących

Wytworzenie Gr na nieprzewodzącym podłożu stanowi jedno z kluczowych wyzwań w kontekście zastosowania materiału w elektronice. Ponieważ epitaksjalny wzrost Gr z fazy gazowej jest związany z dekompozycją węglowodorów na chemicznie aktywnych podłożach, jest on trudny do zrealizowania na podłożach nieprzewodzących, które są przeważnie chemicznie nieaktywne. W związku z tym, prowadzi się wzrost Gr na cienkich warstwach metalu naniesionych na podłoża nieprzewodzące, a następnie selektywnie wytrawia się warstwę metalu. Jednym z lepiej przebadanych metali stosowanych w postaci warstwy do wzrostu Gr jest nikiel, który dobrze rośnie na podłożach tlenkowych, np. tlenku krzemu SiO_2 [44,45], tlenku magnezu MgO [46], tlenku glinu Al_2O_3 [47] oraz tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru (YSZ) [48].

Wzrost wysp niklu na podłożu tlenku krzemu przebadany został przez Kima i współpracowników [49]. Wykorzystując skaningową mikroskopię elektronową (ang. scanning electron microscopy; SEM) autorzy obserwowali zmiany strukturalne jakie zachodzą w wyspach niklu w różnych temperaturach. Wyspy te zmieniały swoje kształty od zaokrąglonych do sześciokątnych, rosnąc w kierunku krystalograficznym [111]. Co więcej, powyżej około 1200 K zaobserwowano degradację tlenku SiO_2 wokół wysp (**Ryc. 1.28**).

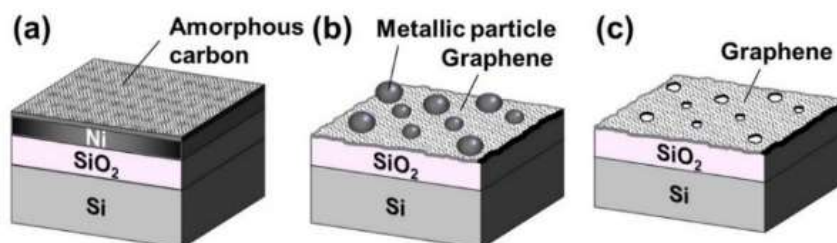


Ryc. 1.28 Obrazy SEM wysp niklu na tlenku krzemu SiO_2 po wygrzaniu w przepływie mieszaniny gazów $\text{H}_2:\text{Ar}$ w różnych temperaturach przez 15 min: (a) 1000 K, (b) 1050 K, (c) 1100 K, (d) 1150 K, (e) 1200 K, (f) 1250 K [49].

Tak wytworzone krystality o orientacji powierzchni (111) mogą stanowić podłoże do wzrostu Gr. Jak pokazano, poza niklem można stosować cienkie warstwy innych metali – takich jak iryd czy ruten, które podobnie jak cienka warstwa niklu dobrze imitują metaliczne podłoże monokrystaliczne [50].

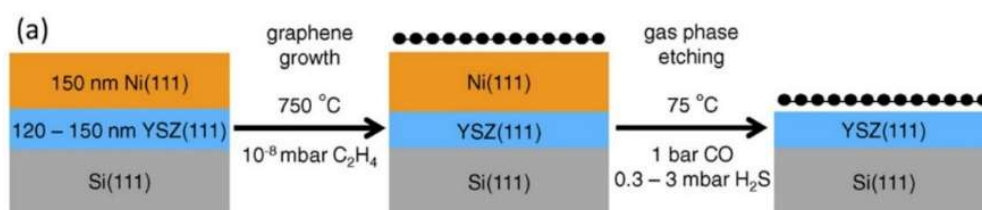
Wzrost grafenu na cienkiej warstwie niklu, wytworzonej w tym przypadku na $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ – zbadany został przez Fogarassy’ a i współpracowników [47]. Gr wytwarzany był z fazy gazowej poprzez ekspozycję podłoża na różną ilość metanu (CH_4), w różnych temperaturach i różnych prędkościach chłodzenia próbki po nawęglaniu, co skutkowało wzrostem zróżnicowanych struktur węglowych, aż po płatki o wielkości kilkudziesięciu mikrometrów. Garlow i współpracownicy [46] badali z kolei wzrost Gr na cienkiej warstwie Ni na podłożu $\text{MgO}(111)$. Autorzy zamiast prekursora gazowego użyli atomów węgla powstałych wskutek sublimacji HOPG. Nanosząc go na podgrzane podłoże w wysokiej temperaturze, a następnie wygrzewając w temperaturze 790 K przez dwie godziny wytworzyli różne serie próbek, które następnie badali z wykorzystaniem mapowania przy pomocy spektroskopii Ramana, a także mikroskopii SEM. Autorzy zaobserwowali, że powyżej temperatury 1270 K wielkość płatek Gr znacząco wzrasta, a zależność intensywności pików spektroskopii Ramana I_D/I_G drastycznie spada, świadcząc o niskim stopniu zdefektowania struktury.

Co do usunięcia warstwy niklu spod Gr, Miyoshi i współpracownicy [44] w swojej pracy pokazali, że wygrzewanie układu grafen-metal-podłoże po wytworzeniu grafenu prowadzi do gromadzenia się metalu w wyspy, które można następnie usunąć w kwasie, podczas gdy Gr samoistnie osiada na tlenku SiO_2 (**Ryc. 1.29**).



Ryc. 1.29 Schemat procesu formowania się Gr i cząstek niklu wskutek wygrzewania układu C/Ni/ SiO_2 /Si. (a) Nanoszenie amorficznego węgla na cienką warstwę Ni na SiO_2 , (b) formowanie się Gr bezpośrednio na tlenku krzemu i powstawanie wysp niklu, (c) usuwanie cząstek niklu poprzez trawienie w kwasie chlorowodorowym [44].

Zeller i współpracownicy [48] badając Gr wytworzony na cienkiej warstwie niklu naniesionej na tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru o orientacji krystalograficznej (111) zastosowali z kolei zupełnie inne podejście. Wykorzystując reakcję Monda [51] do gazowego trawienia niklu, usunęli oni metal zostawiając grafen na YSZ (**Ryc. 1.30**). Następnie, z wykorzystaniem spektroskopii Ramana, porównali oni poziom zdefektowania tak wytworzonej warstwy grafenu do grafenu transferowanego mechanicznie. Zauważyli, że reakcja która została przez nich użyta nie skutkuje powstawaniem większej liczby defektów niż inne metody. Zwrócili oni również uwagę na fakt, że korzystając z fazy gazowej nie wprowadza nadmiernej ilości wilgoci do układu.



Ryc. 1.30 Schemat wzrostu grafenu na cienkiej warstwie Ni(111) na podłożu YSZ(111)/Si(111) oraz trawienia niklu z wykorzystaniem reakcji Monda [48].

Pomimo wielu przeprowadzonych już badań ukierunkowanych na wytworzenie epitaksjalnego grafenu na podłożu nieprzewodzącym z zastosowaniem metalicznej warstwy buforowej, nadal nie opracowano procesu efektywnego i niskokosztowego, który mógłby

znaleźć zastosowanie w przemyśle elektronicznym. Nanoszone warstwy metaliczne często składają się z pierwiastków metali szlachetnych, co znacząco podnosi koszty procesu. Powszechnie stosowane podłoża – takie jak na przykład monokryształy krzemu – bywają z kolei często podatne na reakcje z atomami warstwy (tworzenie się stopów) lub węgla (powstawanie węglików). Sam proces oddzielania grafenu od podłoża również wymaga dopracowania, tak aby nie promował on powstawania defektów w warstwie i, co za tym idzie, pogarszania się właściwości transportowych warstwy grafenowej. Wszystkie wspomniane aspekty stanowią motywację do dalszych badań w tym zakresie.

1.2. Metody pomiarowe

1.2.1. Skaningowa mikroskopia tunelowa (STM)

Skaningowy mikroskop tunelowy (STM) został wynaleziony przez Gerda Binniga i Heinricha Rohrera w 1981 roku, którzy za swoje odkrycie otrzymali Nagrodę Nobla w roku 1986 [52]. STM jest częścią większej grupy mikroskopii sond skanujących (ang. scanning probe microscopy; SPM), w której do obrazowania powierzchni wykorzystuje się oddziaływania skanującej sondy z badanym podłożem, gdzie układ sprzężenia zwrotnego utrzymuje oddziaływania na stałym poziomie. Najczęściej spotykaną odmianą SPM jest mikroskopia sił atomowych (ang. atomic force microscopy; AFM), w której do obrazowania wykorzystywane są bliskozasięgowe oddziaływania van der Waalsa. Podstawę mikroskopii STM stanowi natomiast zjawisko tunelowania elektronów przez barierę potencjału i pomiar prądu tunelowego [53–55].

Klasycznie energię elektronu można opisać równaniem [56]:

$$\frac{p_z}{2m_e} + U(z) = E, \quad (1.1)$$

gdzie symbole p_z , m_e , $U(z)$, E oznaczają kolejno pęd elektronu w kierunku z , masę elektronu, wartość energii potencjalnej w punkcie z oraz energię całkowitą. Równanie to jest prawdziwe dla $E > U(z)$, gdyż tylko wtedy pęd będzie większy od zera. Wynika to z tego, iż elektron nie może występować w obszarze w którym $E < U(z)$. Obszar taki nazywany jest barierą potencjału i jest obszarem zabronionym w podejściu klasycznym. W podejściu kwantowym natomiast, każda cząstka opisana jest za pomocą funkcji falowej $\psi(z)$. Zakładając jednowymiarowy przypadek studni potencjału $U(z)$, poziomy energetyczne $\psi_n(z)$ elektronu stanowią rozwiązania równania Schrödingera [57]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2 \psi(z)}{\partial z^2} + U(z)\psi(z) = E\psi(z), \quad (1.2)$$

gdzie \hbar to stała Plancka. W obszarze klasycznie dozwolonym uzyskuje się rozwiązania w postaci:

$$\psi(z) = \psi(0)e^{\pm ikz}, \quad (1.3)$$

gdzie

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m_e(E-U)}}{\hbar}. \quad (1.4)$$

W obszarze klasycznie wzbronionym mechanika kwantowa przewiduje natomiast eksponencjalny zanik funkcji falowej elektronu, która dla prostokątnej studni potencjału przyjmuje postać:

$$\psi(z) = \psi(0)e^{\pm\kappa z}, \quad (1.5)$$

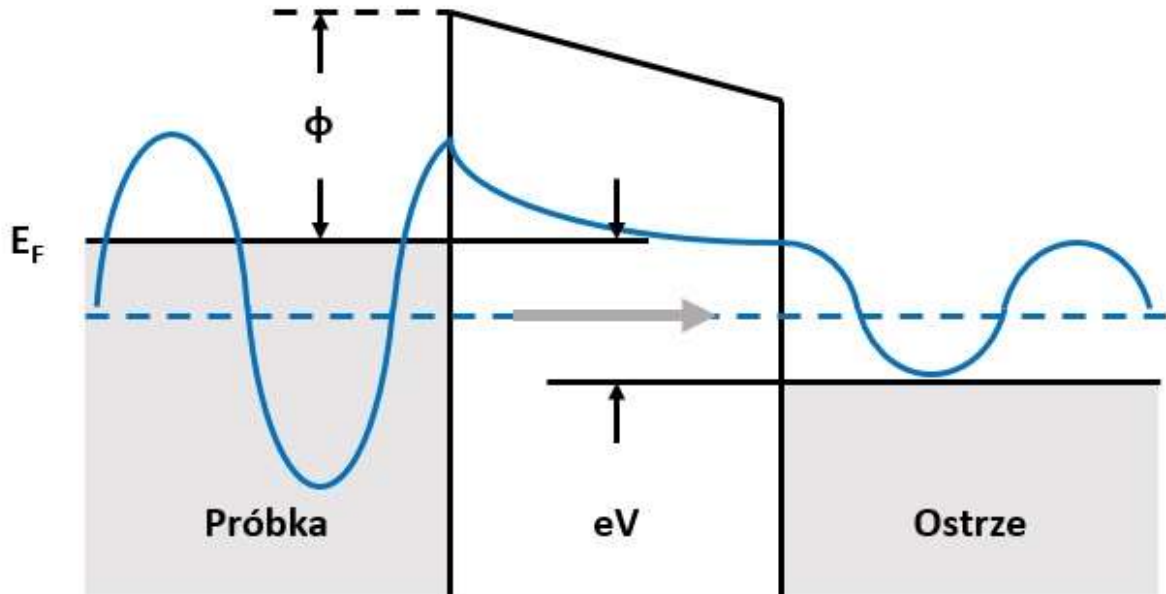
gdzie

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m_e(U-E)}}{\hbar}. \quad (1.6)$$

W szczególnych przypadkach, dla niewielkiej szerokości bariery, może dojść – wskutek przyłożonego napięcia – do tunelowania elektronów przez barierę. Prawdopodobieństwo P znalezienia się elektronu po drugiej stronie bariery potencjału o szerokości W można opisać następująco:

$$P \propto |\psi_n(0)|^2 e^{-2\kappa W}, \quad (1.7)$$

gdzie ψ_n jest funkcją falową elektronu o energii $E_n \in (E_F - eU; E_F)$. Doświadczalnie tunelowanie może być obserwowane pomiędzy dwoma przewodnikami (na przykład ostrze i próbka w mikroskopii STM) oddzielonymi bardzo wąską przerwą wypełnioną nieprzewodzącym medium (na przykład: próżnia, powietrze lub nieprzewodząca ciecz), wskutek przyłożonego pomiędzy przewodnikami napięcia U (zwanego napięciem tunelowania) [53] (**Ryc. 1.31**).



Ryc. 1.31 Schemat złącza tunelowego między próbką i ostrzem skanującym.

Tunelujące elektrony mają energie z zakresu od $E_F - eU$ do E_F , a tunelowanie jest możliwe tylko wtedy, gdy po przeciwnej stronie bariery występują wolne stany elektronowe o tej samej energii co elektron tunelujący. Prąd tunelowy jest więc sumą wszystkich elektronów, które mogą tunelować na dostępny poziom energetyczny. Zależność ta może być opisana równaniem [56]:

$$I \propto \sum_{E_F - eV}^{E_F} |\psi_n(0)|^2 e^{-2\kappa W}. \quad (1.8)$$

Dla niewielkich wartości napięcia U gęstość stanów elektronowych nie zmienia się w znaczący sposób, w związku z tym w okolicy energii Fermiego można zastosować wzór na lokalną gęstość stanów (ang. local density of states; LDOS), która określa ilość elektronów na jednostkę objętości, o określonej energii i w określonym punkcie:

$$\rho(z, E) = \frac{1}{\varepsilon} \sum_{E_n - \varepsilon}^E |\psi_n(z)|^2, \quad (1.9)$$

gdzie z jest współrzędną punktu w przestrzeni. W takim przypadku prąd tunelowy może być zapisany w sposób następujący:

$$I \propto V \rho_s(0, E_F) e^{-2\kappa W} \approx V \rho_s(0, E_F) e^{-1.025\sqrt{\phi}W}, \quad (1.10)$$

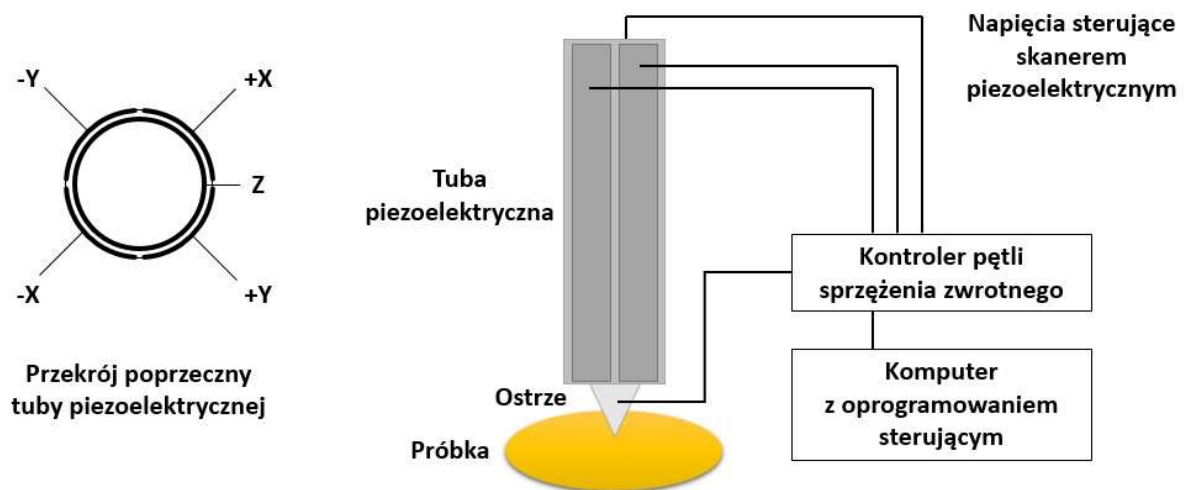
gdzie W to odległość ostrza od próbki, a ϕ to wysokość bariery tunelowania, którą można w przybliżeniu zapisać jako:

$$\phi = \frac{1}{2}(\phi_{ostrza} + \phi_{próbki}), \quad (1.11)$$

która jest średnią wartością pracy wyjścia ostrza i próbki. Wtedy:

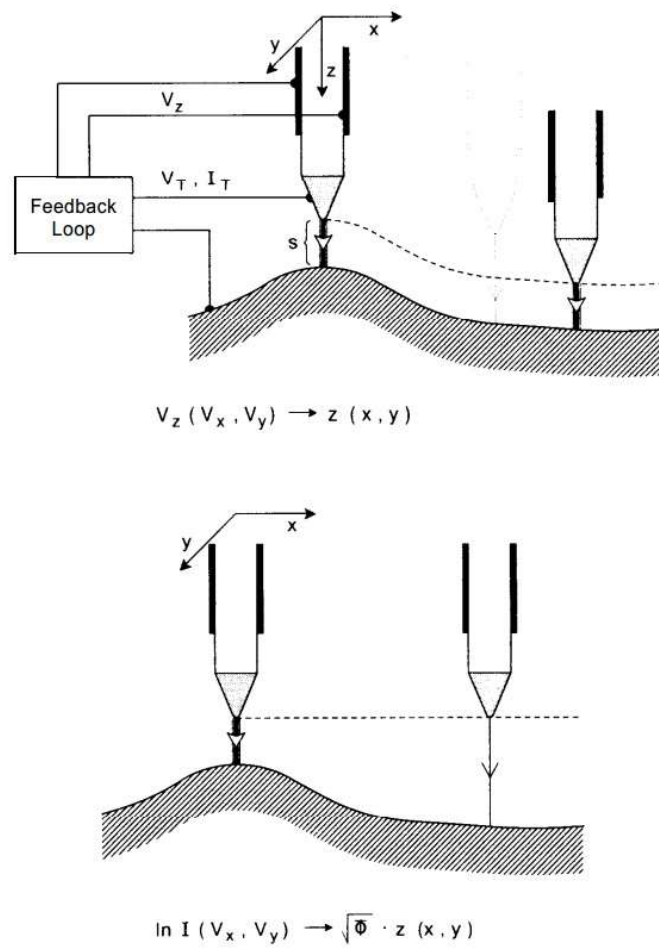
$$I \propto V\rho_s(W, E_F), \quad (1.12)$$

co oznacza, że natężenie prądu tunelowego jest proporcjonalne do napięcia między ostrzem i próbką oraz do gęstości stanów elektronowych, która zależy od odległości ostrze-próbka oraz energii Fermiego próbki [58].



Ryc. 1.32 Schemat skaningowego mikroskopu tunelowego ze skanerem tubowym. Lewa strona: Schemat naparowanych elektrod na tubie piezoelektrycznej w przekroju poprzecznym. Prawa strona: Schemat połączeń zasilacza mikroskopu, głowicy skanującej i komputera.

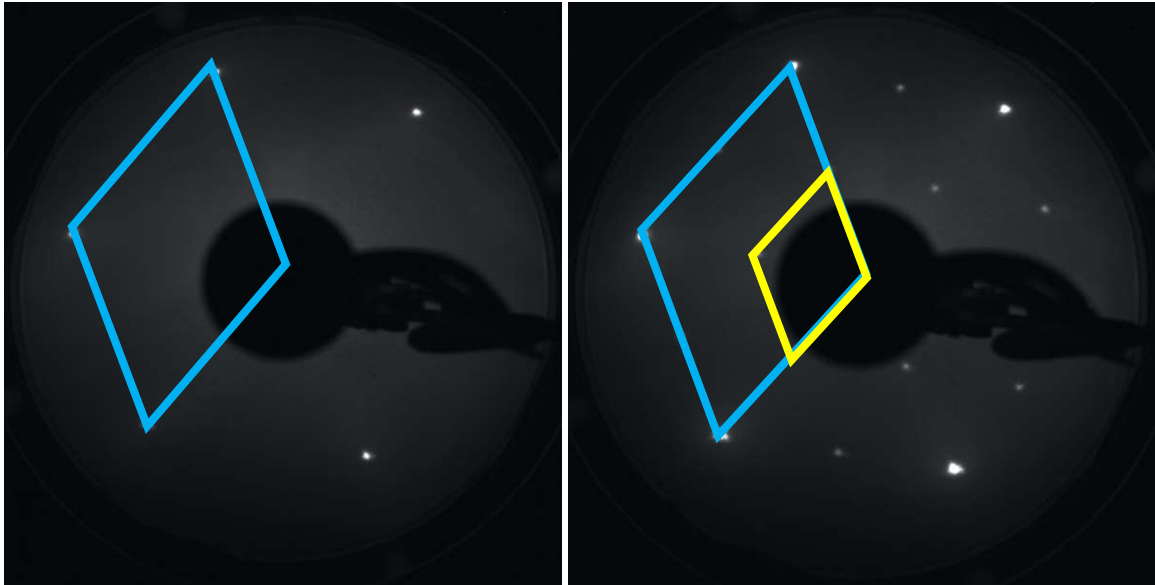
Skaningowy mikroskop tunelowy może pracować w dwóch podstawowych trybach: stałego prądu tunelowego oraz stałej odległości ostrze-próbka. W pierwszym trybie w trakcie skanowania pętla sprzężenia zwrotnego utrzymuje ostrze w takiej odległości, aby wartość natężenia prądu tunelowego nie ulegała zmianie, a obraz topograficzny powierzchni odzwierciedla zmiany napięcia podawane przez układ sprzężenia zwrotnego podawanego na elektrodę z tuby piezoelektrycznej. Zabezpiecza to ostrze przed kolizją ze skanowaną powierzchnią. W drugim trybie pętla sprzężenia zwrotnego jest wyłączona, pomiar prądu odpowiada zmianie topografii powierzchni (**Ryc. 1.33**).



Ryc. 1.33 Schematyczne przedstawienie dwóch podstawowych trybów pracy mikroskopu STM: stałego prądu tunelowego (górną) i stałej odległości ostrze-próbka (dół) [52].

1.2.2. Dyfrakcja niskoenergetycznych elektronów (LEED)

Dyfrakcja niskoenergetycznych elektronów (LEED) jest metodą doświadczalną opartą o kwantową naturę elektronów, wykorzystującą zjawiska dyfrakcji i interferencji wiązki elektronów na atomach sieci krystalicznej. Metoda ta pozwala na określenie struktury krystalograficznej powierzchni poprzez jej obrazowanie w przestrzeni odwrotnej (**Ryc. 1.34**).



Ryc. 1.34 Przykładowy dyfraktogram LEED uzyskany dla heksagonalnego podłoża Ru(0001) oraz rekonstrukcji tlenu O (2x2) na Ru (111) z widocznymi charakterystycznymi refleksami zaznaczonymi odpowiednio niebieskim i żółtym rombem oraz cieniem działła elektronowego na środku widma.

W oparciu o teorię Maxa Plancka o ciele doskonale czarnym [59] oraz hipotezę Alberta Einsteina na temat korpuskularno-falowej natury światła [60,61], Louis de Broglie [62] w swojej pracy doktorskiej wysunął tezę, jakoby każda poruszająca się cząstka posiada przypisaną do siebie falę o długości:

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad (1.13)$$

gdzie h oznacza stałą Plancka równą $6.62 \times 10^{-34} \frac{\text{m}^2\text{kg}}{\text{s}}$, a p jest pędem poruszającej się cząstki. Hipoteza ta została potwierdzona w eksperymencie przeprowadzonym przez Davissona i Germera, którzy wykorzystując wiązkę elektronów pokazali możliwość jej elastycznego rozproszenia (ugięcia) na atomach kryształu niklu o orientacji krystalograficznej

powierzchni (111) [63]. Rozproszone elektrony mogą ulegać interferencji jeśli spełnione jest równanie Bragga:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (1.14)$$

które wiąże długość fali padającej λ z odległością między płaszczyznami atomowymi w kryształach d oraz kątem ugięcia wiązki θ . Długość fali padającej można wyznaczyć podstawiając wzór na pęd elektronu w zależności od jego masy m_e i energii kinetycznej E_k :

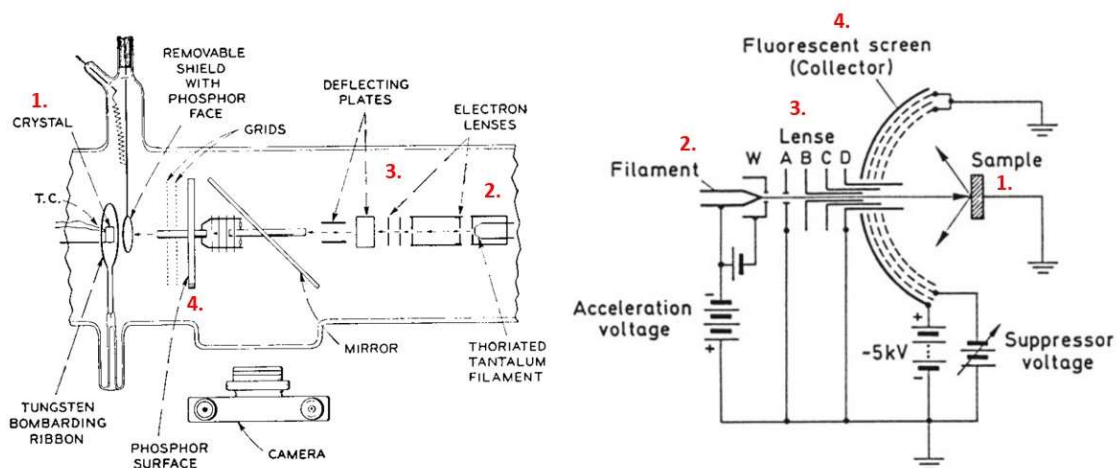
$$p = \sqrt{2m_e E_k}, \quad (1.15)$$

do równania (1.13):

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_k}}. \quad (1.16)$$

Przyjmując masę elektronu 9.1×10^{-31} kg oraz przedział energii stosowanych w dyfraktometrze LEED od 1 eV do 100 eV, λ mieści się w przedziale od 12.2 \AA – 1.22 \AA .

Pierwotnie refleksy dyfrakcyjne obserwowano z wykorzystaniem kubka Faradaya. Metoda ta była jednak czasochłonna, ponieważ wymagała skanowania dużego obszaru próbki w poszukiwaniu refleksów dyfrakcyjnych. Na początku lat 60-tych XX wieku pojawiła się nowa metoda opracowana przez Scheibnera, Germera i Hartmana [64], w której do obrazowania wykorzystano płaski ekran fluorescencyjny (**Ryc. 1.35** lewa strona). W późniejszym okresie ekran prosty został zastąpiony ekranem parabolicznym umieszczonym od strony działającego elektronowego (**Ryc. 1.34** oraz **Ryc. 1.35** prawa strona). Tak powstał współczesny dyfraktometr LEED.



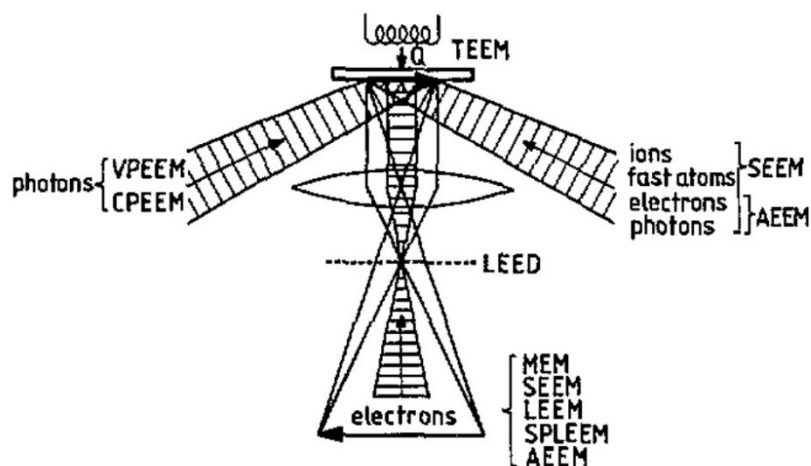
Ryc. 1.35 Schematy budowy dyfraktometrów elektronowych. Lewa strona: dyfraktometr z 1960 roku z płaskim ekranem fluorescencyjnym [64]. Prawa strona: współczesna konstrukcja z ekranem parabolicznym [65] (prawa strona). Wyróżnione elementy układu pomiarowego: 1. próbka, 2. działo elektronowe, 3. soczewki skupiające wiązkę elektronów, 4. ekran fluorescencyjny.

1.2.3. Mikroskopia niskoenergetycznych elektronów (LEEM)

Mikroskopia niskoenergetycznych elektronów (LEEM) jest metodą mikroskopową umożliwiającą obrazowanie powierzchni w przestrzeni rzeczywistej z wykorzystaniem wiązki elektronów, opierającą się o falową naturę elektronów, które w momencie oddziaływania z badaną powierzchnią mają energie z zakresu od 1 eV do 100 eV. Niskie energie elektronów przekładają się bezpośrednio na wysoką rozdzielczość i czułość powierzchniową metody – definiowaną przez długość fali wiązki. Odróżniają tę metodę od innych mikroskopii elektronowych, takich jak SEM lub elektronowa mikroskopia transmisyjna (ang. transmission electron microscopy; TEM), gdzie wykorzystuje się energie z przedziałów odpowiednio 0.2–40 keV oraz 0.1–3 MeV [66,67].

W podstawowym trybie pracy LEEM obraz uzyskiwany jest – podobnie jak w metodzie LEED – poprzez rejestrowanie elektronów rozproszonych elastycznie. Można także wyróżnić wiele dodatkowych trybów pracy mikroskopu LEEM, rejestrujące innego typu elektrony lub wykorzystujących inne źródła wzbudzenia W przypadku zastosowania promieniowania ultrafioletowego (UV) lub rentgenowskiego (w tym synchrotronowego) i rejestracji fotoelektronów, mówimy o mikroskopii fotoemisyjnej (ang. photoemission electron microscopy/X-ray photoemission electron microscopy; PEEM/XPEEM). Dodatkowo możliwe jest rejestrowanie elektronów wzbudzanych termicznie, wtórnie rozproszonych lub

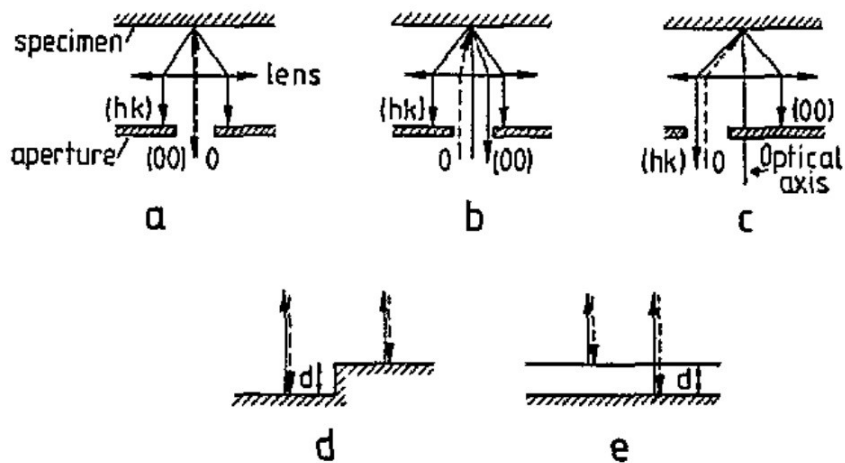
elektronów Augera. Co więcej, wykorzystując źródło elektronów spinowo-spolaryzowanych elektronów do obrazowania LEEM (ang. spin-polarized LEEM; SP-LEEM), można badać właściwości magnetyczne obiektów na powierzchni. Dzięki wykorzystaniu falowej natury elektronów w metodach LEEM oraz LEED, w mikroskopie LEEM na płaszczyźnie ogniskowej soczewki możliwe jest również rejestrowanie obrazów dyfrakcyjnych z obszarów o wielkości mikrometrów (μ LEED) (**Ryc. 1.36**).



Ryc. 1.36 Schemat pokazujący możliwości wykorzystania mikroskopu LEEM dla różnych trybów działania. Dokładny opis w tekście [68].

Powstawanie kontrastu w mikroskopii LEEM związane jest z dwoma efektami: różnicą w dyfrakcji elektronów na różnych strukturalnie elementach powierzchni oraz różnicą w interferencji. W pierwszym przypadku różnice w kontraście są konsekwencją lokalnych różnic stałych sieci krystalicznej różnych obszarów powierzchni. Różnica w kontraście dla takich próbek pojawić się może dla całego przedmiotu energii obrazowania, w miejscach w których intensywność wiązki elektronów ulega zmianie. Obrazowanie z wykorzystaniem tego kontrastu nazywane jest obrazowaniem w polu jasnym. Przesłona w przypadku tego trybu umieszczona jest w płaszczyźnie ogniskowej i przepuszcza wiązkę wzdłuż osi optycznej (**Ryc. 1.37a,b**). Jeśli przesłona zostanie umieszczona tak, że przepuszcza jedynie wiązkę dyfrakcyjną odpowiadającą elektronom spełniającym równanie Bragga dla określonych wartości n i θ (patrz równanie $n\lambda = 2d \sin \theta$, (1.14), możliwe jest tzw. obrazowanie w polu ciemnym (**Ryc. 1.37c**). W drugim przypadku powstawanie kontrastu nie wymaga struktury krystalicznej. Kontrast w tym trybie powstaje na dwa sposoby: jako geometryczny kontrast fazowy (**Ryc. 1.37d**) i kontrast kwantowo-rozmiarowy (**Ryc. 1.37e**). W obu

przypadkach kontrast zależy od współczynnika λ/d gdzie d jest wysokością tarasu lub grubością warstwy. W przypadku geometrycznego kontrastu fazowego fale odbite od tarasów posiadają różne drogi optyczne, które wpływają na różnicę w fazie. W przypadku kontrastu kwantowo-rozmiarowego nie występuje zjawisko rozmycia, ale należy go rozumieć podobnie jak w optyce powłokę antyrefleksyjną lub zwiększającą zdolność do odbicia.



Ryc. 1.37 Schemat powstawania kontrastu w mikroskopii LEEM. Powstawanie kontrastu dyfrakcyjnego ze względu na ułożenie przesłony kontrastowej w celu obrazowania w jasnym polu (a, b) oraz w ciemnym polu (c). Powstawanie kontrastu interferencyjnego ze względu na różną geometrię podłoża (d), ze względu na rozmiar (e) [68].

1.3. Materiały i aparatura badawcza

Wyniki zawarte w niniejszej pracy zostały uzyskane w trzech laboratoriach fizykochemii powierzchni: w Centrum NanoBioMedycznym (CNBM) Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza (UAM) w Poznaniu, w Zakładzie Fizyki Kryształów Wydziału Fizyki (WF) UAM w Poznaniu oraz w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk (IKiFP PAN) w Krakowie.

1.3.1. Materiały

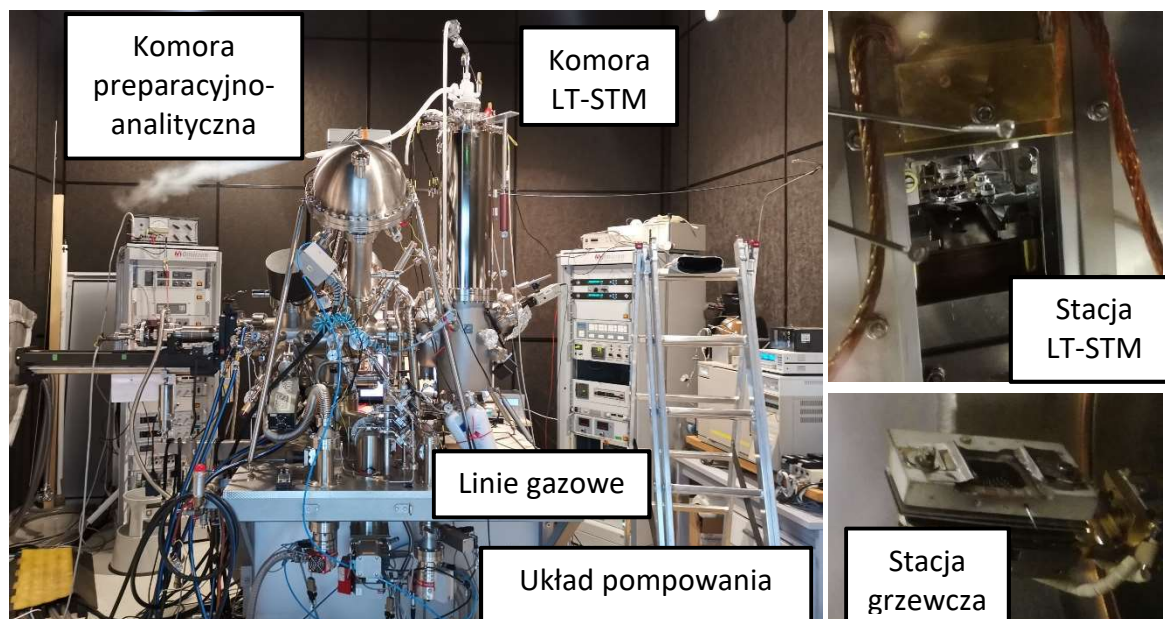
W pracy doktorskiej wykorzystywano podłoża monokrystaliczne polerowane w różnych orientacjach krystalograficznych powierzchni: ruten Ru(0001) (MaTeck, dokładność polerowania: 0.1° , czystość: 99.99%), platyna Pt(111) (MaTeck, dokładność polerowania: 0.1° , czystość: 99.99%), nikiel Ni(111) (MaTeck, dokładność polerowania: 0.1° , czystość: 99.99%), krzem Si(100) (Si-Mat Silicon Materials, typ: p, domieszkowany borem, $0.05 \Omega/\text{cm}$) oraz tlenek glinu $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ (Siegert Wafer, dokładność polerowania: 0.2° , czystość: 99.998%). Wykorzystywano gazy do czyszczenia powierzchni oraz podczas eksperymentów takie jak argon Ar (Linde, czystość: 99.990%), tlen O_2 (Linde, czystość: 99.990%) oraz etylen C_2H_4 (Linde, czystość: 99.8%). W trakcie nanoszenia cienkich oraz ultra-cienkich warstw oraz interkalacji wykorzystywano materiały: żelazo (Alfa Aesar, Puratronic®, czystość: 99.995%), nikiel (Kurt J. Lesker, czystość: 99.995%) oraz miedź (czystość: 99.99%).

1.3.2. Aparatura UHV w CNBM UAM

Aparatura UHV w CNBM UAM wykorzystywana do badań STM i LEED układów Gr na Ru(0001) oraz Pt(111). Badania prowadzone były w komorze UHV firmy Omicron, zmodyfikowanej na potrzeby wykonywanych eksperymentów. Komora składa się z dwóch głównych części: komory preparacyjno-analitycznej i komory STM. Ciśnienie bazowe w układzie to 5×10^{-10} mbar. Komora jest dodatkowo wyposażona w służę załadowniczą umożliwiającą transfer próbek i sond mikroskopowych do próżni. Wszystkie komory oddzielone są od siebie zaworami klapowymi. W okresie realizacji badań, do komory preparacyjnej doprowadzone były trzy linie gazowe umożliwiające dozowanie gazów technicznych – O_2 , Ar i C_2H_4 – poprzez zawory naciekowe. Transfer próbki między

poszczególnymi komorami możliwy jest dzięki trzem manipulatorom: głównemu, poruszającemu się w trzech osiach z obrotem, magnetycznemu manipulatorowi w komorze załadowniczej oraz manipulatorowi typu „wobble stick” w komorze STM, umożliwiającemu również wymianę ostrza skanującego w mikroskopie. Za pompowanie układu odpowiadają trzy pompy wstępne: pompa typu „scroll” (Edwards), pompa olejowa (Edwards) oraz pompa membranowa (Pfeiffer), a także trzy pompy turbomolekularne (Pfeiffer), gdzie jedna odpowiada za pompowanie komory preparacyjnej i odprowadzanie gazów podczas ich dozowania, a dwie pozostałe za pompowanie różnicowe wybranych elementów układu, pompowanie śluzy załadowniczej oraz linii gazowej. Wygrzewanie komory było prowadzone w temperaturze 120°C przez kilkanaście–kilkadziesiąt godzin. Podtrzymywanie warunków UHV umożliwiają dwie pompy jonowe oraz pompy tytanowe sublimacyjne (Varian) umieszczone w obu głównych częściach komory. Pomiar ciśnienia odbywa się za pomocą dwóch mierników jonizacyjnych z gorącą katodą (VG) w głównych częściach komory oraz miernika z zimną katodą (Pfeiffer) w komorze załadowniczej. Komora preparacyjno-analityczna wyposażona jest w działo jonowe z zimną katodą do trawienia powierzchni, źródła par metali, dyfraktometr LEED, układ do pomiarów spektroskopii elektronowej (Omicron), źródła atomowego tlenu i wodoru (MBE Komponenten) oraz kwadrupolowy analizator gazów resztkowych (Stanford Research Systems). Znajdujący się w komorze główny manipulator wyposażony jest również w wykonaną z Al_2O_3 stację grzewczą umożliwiającą grzanie próbek do 1600 K. Monokryształy Ru(0001) i Pt(111) podczas pomiarów zamontowane były na wykonanych z tantalu uniwersalnych nośnikach typu „flag” przy użyciu zgrzewanych oporowo cienkich pasków folii tantalowej. Pomiar temperatury podczas eksperymentów realizowany był za pomocą pirometru (Land). Komora STM początkowo wyposażona była w mikroskop zmiennotemperaturowy (Omicron), który w trakcie trwania badań został zastąpiony mikroskopem niskotemperaturowym (ang. low-temperature STM; LT-STM) (CreaTec) (część badań została wykonana na jednym mikroskopie, a część na drugim). W przypadku mikroskopu niskotemperaturowego, kriostat zalewowy na ciekły hel z osłoną na ciekły azot umożliwia pomiary w temperaturze 4.8 K. Mikroskop posiada wbudowaną nadprzewodzącą cewkę, która pozwala na wykonywanie pomiarów w prostopadłym do płaszczyzny próbki polu magnetycznym o wartości indukcji magnetycznej do 2 T. Zamocowana w mikroskopie dioda

Zenera, działająca jako grzałka, pozwala natomiast na wykonywanie pomiarów w funkcji temperatury do 300 K.

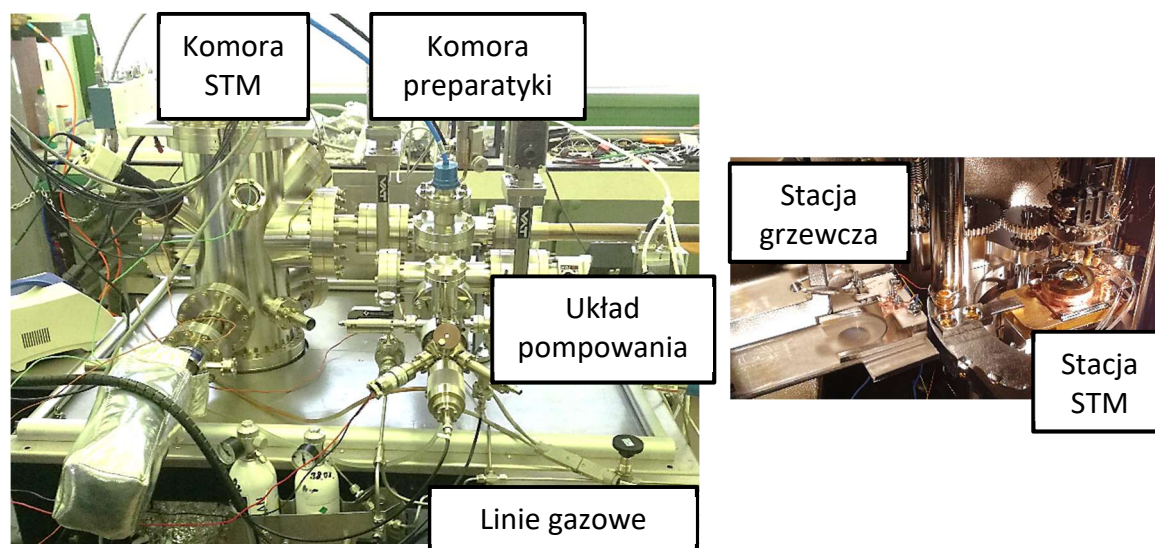


Ryc. 1.38 Lewa strona: aparatura UHV w CNBM UAM. Prawa strona góra: stacja mikroskopu LT-STM z widocznymi osłonami termicznymi. Prawa strona dół: stacja grzewcza w komorze preparacyjno-analitycznej.

1.3.3. Aparatura w Zakładzie Fizyki Kryształów WF UAM

Aparatura UHV znajdująca się w Zakładzie Fizyki Kryształów WF UAM, kierowanym przez Prof. dr hab. Sławomira Mielcarka, służyła badaniom układów Gr/Ni(111) i Gr/Ni(111)/Al₂O₃(0001), a także Cu/Si(100). Eksperymenty realizowane były w komorze zaprojektowanej przez firmę RHK Technologies i zmodyfikowanej na potrzeby wykonywanych eksperymentów. Komora składała się z dwóch części: komory preparatyki próbek – o ciśnieniu bazowym 1×10^{-9} mbar, oraz komory mikroskopii STM – w której ciśnienie bazowe wynosiło 7×10^{-10} mbar. Obie części oddzielone były od siebie zaworem klapowym. Komora preparacyjna była podłączona do dwóch linii gazowych umożliwiających wprowadzanie poprzez zawory naciekowe gazów Ar, O₂, C₂H₄ i par etanolu. Transfer próbek między poszczególnymi częściami komory możliwy był dzięki magnetycznej linii transferowej, wykorzystywanej również jako stacja preparacyjna, a także manipulatorowi typu „wobble stick” w komorze STM. Pompowanie układu próżniowego odbywało się dwustopniowo: poprzez pompę typu „scroll” (Boc Edwards), która odpowiada także za pompowanie linii gazowych, a także pompy

turbomolekularnej (Leybold). Komora preparacyjna była wygrzewana do temperatury 150°C, a komora STM 120°C. Grzanie było prowadzone przez kilkanaście–kilkadziesiąt godzin. Podtrzymywanie ultra-wysokiej próżni umożliwiały pompa jonowa (Gamma Vacuum) oraz pompa tytanowa sublimacyjna – obie umieszczone w komorze STM. Pomiar ciśnienia odbywał się za pomocą dwóch mierników jonizacyjnych z gorącą katodą, umieszczonych w obu częściach komory oraz jednego miernika próżni wstępnej przed pompą turbomolekularną (Granville-Phillips). Komora preparacyjna wyposażona była w działo jonowe z gorącą katodą (PREVAC) oraz potrójne źródło par metali (Oxford Scientific). Próbka podczas pomiarów była zamontowana na nośniku zaprojektowanym do pomiarów mikroskopowych, jednocześnie zawierał on w sobie grzałkę i termoparę, które umożliwiały wykonywanie wygrzewania na wielu stacjach wewnątrz komory UHV. Komora STM wyposażona była w zmiennotemperaturowy mikroskop STM (RHK Technologies) z głowicą skanującą typu „beattle” zamocowany na przepływowym kriostacie (Cryo Industries), który umożliwiał wykonywanie pomiarów w temperaturze od 80 K do temperatury pokojowej. Stacja mikroskopu pozwalała na wygrzewanie próbki z wykorzystaniem grzałki zamontowanej w nośniku próbek. Pomiar temperatury był realizowany z wykorzystaniem termopary typu K. Dodatkowo w komorze STM znajdowała się samodzielnie skonstruowana stacja grzewcza, która również umożliwiała wygrzewanie z wykorzystaniem wbudowanej w nośnik grzałki.

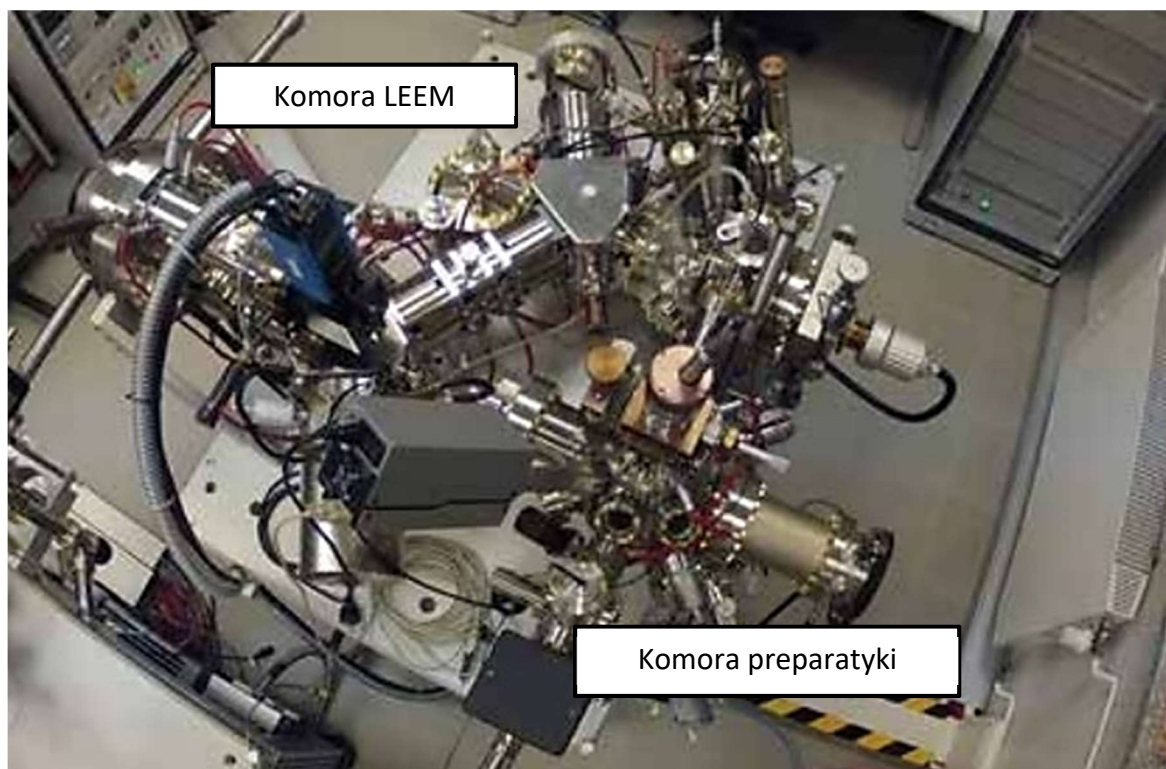


Ryc. 1.39 Lewa strona: aparatura UHV w Zakładzie Fizyki Kryształów WF UAM. Prawa strona: stacje grzewcze w komorze STM.

1.3.4. Aparatura UHV w IKiFP PAN w Krakowie

Aparatura znajdująca się w IKiFP PAN w Krakowie była wykorzystywana, w ramach współpracy z grupą Prof. dr hab. Niki Spiridis, do badań LEEM i μ LEED układów Gr na Pt(111) oraz Ru(0001). Eksperymenty wykonywane były w komorze UHV zaprojektowanej przez firmę Elmitec. Aparatura składa się z dwóch głównych części: komory preparacyjno- analitycznej i komory mikroskopii LEEM. Ciśnienie bazowe w układzie wynosi 5×10^{-11} mbar. Dodatkowo aparatura wyposażona jest w śluzę załadowniczą. Poszczególne sekcje oddzielone są od siebie zaworami klapowymi, transfer próbki pomiędzy sekcjami możliwy jest dzięki magnetycznemu manipulatorowi przechodzącemu przez wszystkie części komory. Pompowanie układu odbywa się dwustopniowo: z wykorzystaniem pompy typu „scroll” (Agilent), która odpowiada za wstępne pompowanie komory, oraz pompy turbomolekularnej (Leybold) odpowiadającej za odpompowanie komory do wysokiej próżni. Pompy te są podłączone do każdej części komory, natomiast za podtrzymywanie warunków UHV odpowiadają trzy pompy jonowe oraz trzy pompy tytanowe sublimacyjne umieszczone w poszczególnych komorach (preparacyjnej, mikroskopii i śluzie załadowniczej). Wygrzewanie komory jest prowadzone w temperaturze 120°C przez kilkanaście–kilkadziesiąt godzin. Pomiar ciśnienia jest realizowany z wykorzystaniem dwóch mierników jonizacyjnych z gorącą katodą umieszczonych w głównych częściach komory oraz jednego miernika z zimną katodą w śluzie załadowniczej. Komora preparacyjna wyposażona jest w działło jonowe z gorącą katodą (PREVAC), dyfraktometr LEED umożliwiający dodatkowo wykonywanie pomiarów spektroskopowych AES (OCI), analizator gazów resztkowych (Stanford Research Systems) oraz stację próbek umożliwiającą obrót i przesuwanie próbki w osiach X, Y i Z w celu właściwego pozycjonowania wewnątrz komory. Stacja jest wyposażona w przepusty elektryczny i termoparowy umożliwiające wygrzewanie próbki. Komora mikroskopii zawiera mikroskop LEEM (Elmitec) wyposażony w stację próbek umożliwiającą pozycjonowanie w osiach X i Y (z dokładnością do mikrometrów), Z (z milimetrową dokładnością), a także zmianę nachylenia w płaszczyźnie XY. Stacja posiada również przepusty grzewczy i termoparowy, a także linię chłodzenia umożliwiające obrazowanie zarówno w podwyższonej, jak i obniżonej temperaturze. W komorze zamontowane jest też źródło par metali (PREVAC) umożliwiające nanoszenie materiału w trakcie wykonywanych pomiarów LEEM. Monokryształy podczas eksperymentów zamontowane były na specjalnych nośnikach (Elmitec), które wewnątrz zamontowane miały

grzałkę i termoparę. Konstrukcja nośnika pozwalała na wygrzewanie podłoża do temperatury 1800 K. W trakcie eksperymentów Zarówno komora preparacyjna, jak i komora mikroskopii były podłączone do linii gazowych umożliwiających wprowadzanie poprzez zawory naciekowe gazów technicznych: Ar, O₂ i C₂H₄.



Ryc. 1.40 Aparatura UHV w IKiFP PAN w Krakowie [69].

2. Wyniki badań

2.1. Epitaksjalny grafen na Ru(0001)

Jak wspomniano w Rozdziale 1.1, warstwa Gr na Ru(0001) charakteryzuje się silnym oddziaływaniem z podłożem [30,31]. Na siłę i charakter tego oddziaływania można wpływać poprzez interkalację warstwy atomami różnych pierwiastków [32,34,70]. Na przykładzie kobaltu pokazano również, że ograniczona przestrzeń pomiędzy Gr i podłożem, a także oddziaływanie z oboma materiałami, mogą wpływać na właściwości fizykochemiczne materiału interkalowanego [36]. Co do samego zjawiska interkalacji, istnieje kilka modeli mogących wyjaśnić przebieg procesu [32,33]. W poniższym rozdziale opisane zostaną wyniki badań nad wzrostem Gr na Ru(0001) przy pomocy dwóch metod: (i) termicznej dekompozycji etylenu oraz reorganizacji zaadsorbowanych atomów węgla na powierzchni kryształu, a także (ii) segregacji atomów węgla z wnętrza kryształu Ru(0001) na powierzchnię i ich organizację. Poprzez badania interkalacji Gr atomami Fe i O przeprowadzono również analizę mechanizmów interkalacji w zależności od metody wytwarzania Gr.

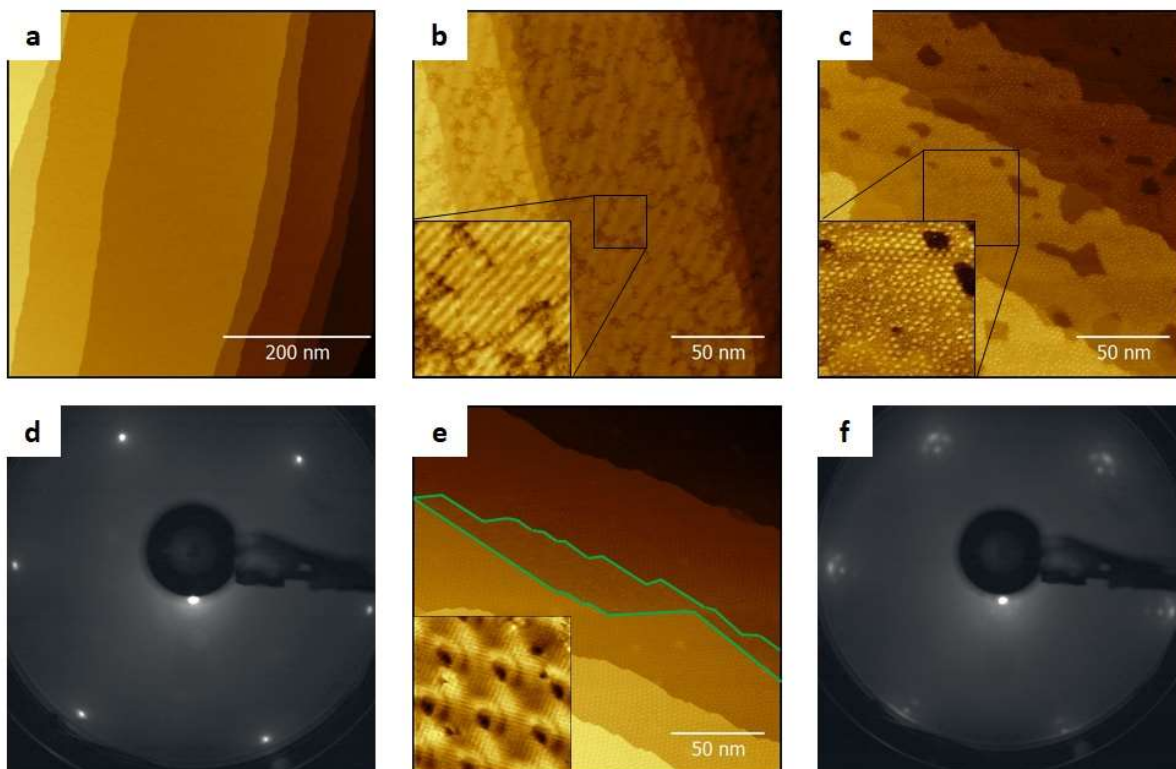
2.1.1. Wzrost

Badania wzrostu Gr na Ru(0001) były prowadzone w dwóch laboratoriach UHV: CNBM UAM w Poznaniu (patrz: 1.3.2) i IKiFP PAN w Krakowie (patrz: 1.3.4). Punktem wyjścia do badań była sprawdzona i opisana w literaturze procedura uwzględniająca termiczną dekompozycję prekursora C_2H_4 na powierzchni [14,15] (patrz: 1.1.1). Specyfika aparatury znajdującej się w CNBM UAM pozwalała jedynie na pomiary *ex situ*, tj. badanie warstwy Gr po procesie wzrostu i ochłodzeniu podłoża do temperatury pokojowej, natomiast aparatura w IKiFP PAN pozwalała na obserwację wzrostu Gr *in situ*.

Powierzchnię monokryształu Ru(0001) oczyszczano poprzez cykle trawienia jonami Ar^+ o energii 1 keV, wygrzewania w 1×10^{-6} mbar O_2 w temperaturze około 1000 K, w celu usunięcia węgla, oraz wygrzewania w temperaturze 1450 K w warunkach UHV, w celu uzyskania wysokiego uporządkowania strukturalnego. Tak oczyszczona powierzchnia charakteryzowała się widocznymi na obrazach STM (patrz: 1.2.1) tarasami monoatomowymi oraz

charakterystycznym dyfraktogramem LEED (patrz: 1.2.2) z sześcioma refleksami w ułożeniu heksagonalnym (**Ryc. 2.1a,d**).

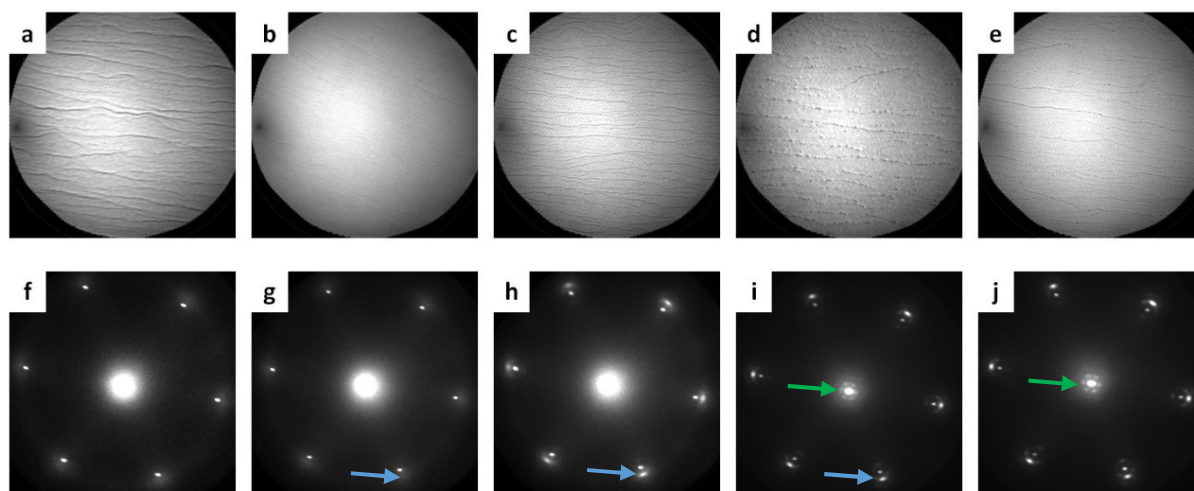
Oczyszczone podłoże poddawano wygrzewaniu w atmosferze C_2H_4 w temperaturze 700 K w celu wytworzenia epitaksjalnego grafenu. Zaobserwowano wzrost nieuporządkowanych struktur węglowych na tarasach podłoża (**Ryc. 2.1b**), które są konsekwencją adsorpcji i termicznego rozpadu etylenu na katalitycznie aktywnym podłożu Ru(0001) [14]. Zastosowana temperatura procesu zapobiegała dyfuzji atomów C w głąb podłoża, ale była zbyt niska by uzyskać uporządkowaną warstwę Gr [24]. Dodatkowe wygrzewanie układu w warunkach UHV w temperaturze 1100 K skutkowało lokalnym porządkowaniem się struktury, co miało odzwierciedlenie w widocznej na obrazach STM charakterystycznej dla Gr/Ru(0001) nadstrukturze moiré [14] (**Ryc. 2.1c**). W warstwie można było też zauważyć liczne otwory świadczące o stosunkowo niewielkiej ilości węgla dostarczonej do układu [14]. Jak wykazały dodatkowe badania, poprzez zwiększenie lub zmniejszenie ilości dozowanego etylenu można uzyskać odpowiednio mniejsze lub większe pokrycie powierzchni grafenem (aż do pełnego pokrycia pojedynczą warstwą). Wygrzanie w 1200 K pozwoliło na uzyskanie wysoce-uporządkowanej warstwy Gr pokrywającej znaczną część powierzchni Ru(0001), czego potwierdzeniem była widoczna na obrazach STM jednolita struktura moiré (**Ryc. 2.1e**). Także na dyfraktogramie LEED widoczne były wyraźne refleksy od powstałej nadstruktury (**Ryc. 2.1f**). Obszary niepokrytego grafenem rutenu (**Ryc. 2.1e** – zielony kontur) były natomiast częściowo pokryte zanieczyszczeniami (prawdopodobnie O, CO, OH) zaadsorbowanymi w trakcie procesu.



Ryc. 2.1 Obrazy STM (a-c, e) i dyfraktogramy LEED (d, f) uzyskane dla kolejnych etapów wytwarzania Gr na Ru(0001). Czysta powierzchnia monokryształu Ru(0001) (a, d), obraz STM powierzchni po procesie termicznej dekompozycji C_2H_4 w temperaturze 700 K i schłodzeniu do temperatury pokojowej (b), obrazy uzyskane po kolejnych procesach wygrzewania w warunkach UHV w temperaturze 1100 K (c) i 1200 K (e) oraz dyfraktogram LEED uzyskany po wygrzewaniu w 1200 K (f). Wstawki w obrazach (b, c, e) przedstawiają powiększenie powierzchni odpowiednio o wymiarach: $25 \times 25 \text{ nm}^2$, $50 \times 50 \text{ nm}^2$ i $5 \times 5 \text{ nm}^2$. Zielony kontur na obrazie (e) wskazuje obszar podłoża niepokryty Gr. Parametry obrazowania: $V_s = +0.7 \text{ V}$, $I_t = 0.4 \text{ nA}$ (a), $+1.0 \text{ V}$, 1.0 nA (b, c, e). Energia wiązki elektronów: 64 eV (d,e). Widoczne na rycinie (b) pofalowanie obrazu jest konsekwencją włączonych w trakcie pomiaru pomp turbomolekularnych.

Badanie wzrostu Gr na Ru(0001) monitorowano również w czasie rzeczywistym z wykorzystaniem mikroskopii LEEM (patrz: 1.2.3). Proces podzielono na dwa etapy: w pierwszym, podobnie jak w przypadku badań STM/LEED, dokonywano termicznej dekompozycji etylenu na rutenie w 700 K, a następnie wygrzewano układ w warunkach UHV. Pomimo tego, iż rozdzielczość mikroskopii LEEM nie pozwala na obserwację tak subtelnych zmian jak mikroskopia STM (**Ryc. 2.1c**), możliwość obrazowania w wysokich temperaturach pozwoliła obserwować stopniowe organizowanie się węgla na powierzchni (**Ryc. 2.2**). Zaobserwowano, że wygrzewanie w podwyższonych temperaturach spowodowało wyostrenie się refleksów dyfrakcyjnych odpowiedzialnych za nadstrukturę moiré grafenu

wraz ze wzrostem temperatury (niebieskie strzałki na **Ryc. 2.2f-j**), a także podczas wydłużonego wygrzewania w temperaturze 1150 K (zielone strzałki na **Ryc. 2.2i,j**)

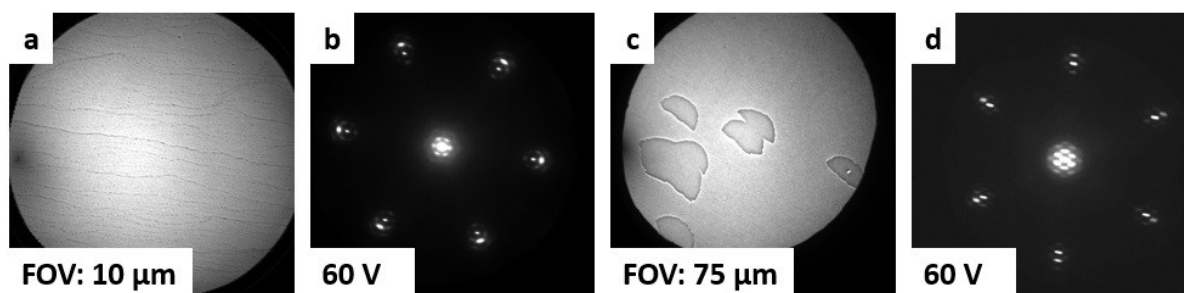


Ryc. 2.2 Obrazy LEEM (a-e) oraz dyfraktogramy LEED (f-j) przedstawiające stopniowe organizowanie się węgla na powierzchni. Powierzchnia po wygrzaniu w etylenie w temperaturze 770 K oraz ochłodzeniu do temperatury pokojowej (a,f), w trakcie wygrzewania w UHV w temperaturze 670 K (b,g), 1030 K (c, h), 1130 K (d,i) oraz po wygrzewaniu przez godzinę w ustalonej temperaturze około 1150 K (e,j). Energie obrazowania LEEM: 0.40 eV (a), 3.14 eV (b), 3.00 eV (c), 2.28 eV (d), 4.63 eV (e). Energia dyfrakcji LEED: 60 eV. FOV: 10 μm (a,c-e), 20 μm (b).

Obraz uzyskany pod koniec procesu przedstawia **Ryc. 2.3a**. Obszar niepokryty grafenem widoczny jest jako czarne paski wzdłuż krawędzi tarasów podłoża. Ru(0001) nie tylko charakteryzuje się inną strukturą niż Gr, ale również inną strukturą elektronową, co ma bezpośrednie przełożenie na kontrast w mikroskopii LEEM. Dla uzyskanej warstwy wykonano również dyfraktogram LEED (**Ryc. 2.3b**), który – dzięki możliwościom oferowanym przez optykę LEEM – zawężono jedynie do obszaru pokrytego Gr.

Następnie badano wzrost Gr powstałego wskutek segregacji atomów C z wnętrza Ru(0001) [23]. W tym celu, w pierwszej kolejności układ Gr/Ru(0001) opisany powyżej wygrzano w temperaturze około 1300 K, co skutkowało rozpadem Gr i dyfuzją węgla w głąb podłoża. Następnie kryształ stopniowo ochładzano do temperatury 990 K, poniżej której obserwowano wzrost płatków Gr na powierzchni. Charakteryzowały się one kształtem przypominającym półksiężyc, co jest związane z faktem, iż front wzrostu postępuje radialnie od punktu nukleacji płatka. Płatek jest w stanie rosnąć tylko „w dół” tarasu podłoża, ponieważ nie ogranicza tego procesu topografia powierzchni (**Ryc. 2.3c**). Wykonany lokalnie w obrębie płatka pomiar μ -

LEED wykazał obecność charakterystycznej dla Gr/Ru(0001) nadstruktury moiré (**Ryc. 2.3d**). Zaobserwowano również, że nadstruktura powstała na płatku odznaczała się większą ostrością refleksów dyfrakcyjnych drugiego rzędu niż w przypadku Gr wytwarzanego poprzez termiczny rozpad C_2H_4 . Wskazywać to może na wyższy stopień uporządkowania strukturalnego atomów węgla w płatku Gr uzyskanym poprzez segregację węgla z podłoża (**Ryc. 2.3b,d**).



Ryc. 2.3 Obrazy LEEM i dyfraktogramy LEED uzyskane dla Gr wytworzonego różnymi metodami: poprzez termiczną dekompozycję C_2H_4 w temperaturze 700 K i wygrzanie w warunkach UHV do około 1200 K (a, b) oraz przez segregację atomów węgla z wnętrza podłoża (c,d). Energia obrazowania: 3 eV (a), 3.3 eV (c).

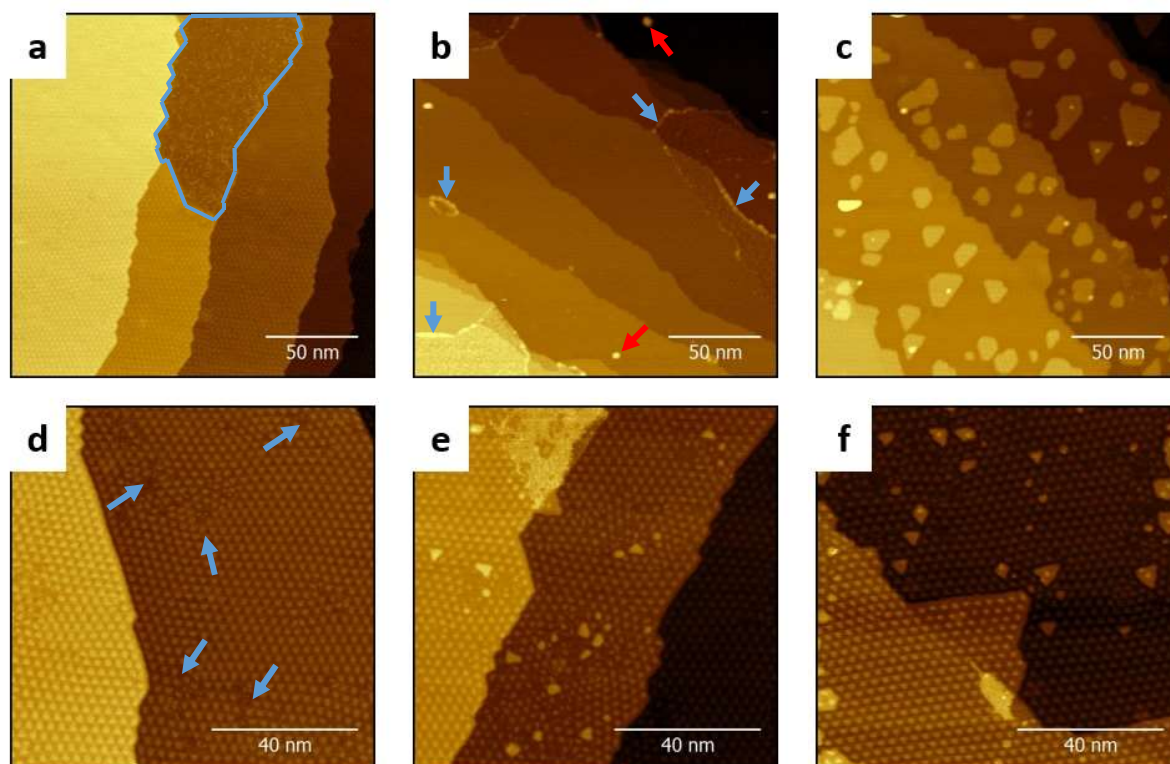
2.1.2. Interkalacja żelazem

W ramach przeprowadzonych eksperymentów, zbadano mechanizmy interkalacji Gr/Ru(0001) atomami Fe podobnie jak było to badane w przypadku interkalacji innymi metalami (patrz: 1.1.1). Badania były realizowane w CNBM UAM z wykorzystaniem mikroskopii STM. W eksperymentach wykorzystano zarówno podłoża częściowo pokryte grafenem, jak i układ z pełnym pokryciem. Dzięki temu możliwe było uzyskanie informacji na temat roli struktury Gr, jak również defektów i krawędzi płatków grafenowych, w procesie interkalacji.

Obraz STM uzyskany dla podłoża częściowo pokrytego Gr przedstawia **Ryc. 2.4a**. Jest to grafen tak samo przygotowany jak ten pokazany na **Ryc. 2.1**. Następnie na podłoża znajdujące się w temperaturze pokojowej naniesiono Fe w ilości odpowiadającej połowie monowarstwy atomowej. Zaobserwowano, że żelazo nie rośnie na powierzchni Gr, a dyfunduje na odkryte obszary rutenu, co jest odzwierciedlone w znacznej szorstkości tych obszarów. Dodatkowo, Fe preferencyjnie dekorowało krawędzie Gr tworząc nanodrutę zaznaczone niebieskimi strzałkami na **Ryc. 2.4b**. Na powierzchni grafenu obserwowano jedynie zlokalizowane

w obszarze defektów w nadstrukturze moiré nieliczne cząstki żelaza o dużym stosunku wysokości do szerokości, oznaczone zostały czerwonymi strzałkami na **Ryc. 2.4b**. Na powierzchni grafenu obserwowano jedynie nieliczne cząstki żelaza. Są one zlokalizowane w obszarze defektów w nadstrukturze moiré i wykazują duży stosunek wysokości do szerokości, na **Ryc. 2.4b** oznaczone zostały czerwonymi strzałkami. Uzyskane wyniki wskazują na słabe oddziaływanie żelaza z grafenem (poza obszarami zdefektowanymi) i wzmoczoną dyfuzję powierzchniową dla układu Fe/Gr w temperaturze pokojowej. Wygrzewanie układu w warunkach UHV w temperaturze 700 K prowadziło do interkalacji grafenu naniesionym żelazem. Interkalowane wyspy charakteryzowały się taką samą nadstrukturą moiré jak obserwowana dla czystego układu Gr/Ru(0001). Wskazywać to może zarówno na pseudomorficzny wzrost wysp Fe na Ru(0001) pod Gr, jak i na silne oddziaływanie żelaza z grafenem (**Ryc. 2.4c**). Podobny wzrost obserwowali inni autorzy dla wysp Co i Ni pod Gr na Ru(0001) [32]. Uzyskane wyniki świadczą, że jednym z możliwych mechanizmów interkalacji Gr na Ru(0001) atomami Fe jest interkalacja przez krawędzie płatków grafenowych. W celu sprawdzenia, czy inne mechanizmy – takie jak interkalacja bezpośrednio przez Gr lub interkalacja poprzez defekty w warstwie – są możliwe, przygotowano podłoże z pełnym pokryciem warstwą Gr, która posiadała liczne defekty zaznaczone niebieskimi strzałkami (**Ryc. 2.4d**). W tym przypadku żelazo nanoszono na podłoże znajdujące się w temperaturze 700 K, w której wcześniej obserwowano interkalację. Stosując podobną prędkość nanoszenia jak w przypadku parowania na podłoże z niepełnym pokryciem znajdujące się w temperaturze pokojowej zaobserwowano, iż zaadsorbowana na powierzchni ilość naniesionego materiału w 700 K jest zdecydowanie mniejsza. Oszacowano, że naniesiona warstwa żelaza odpowiadała 0.1 monowarstwy żelaza, co jest najprawdopodobniej związane ze słabym oddziaływaniem żelaza z grafenem i, w konsekwencji, silnym wstecznym rozpraszaniem (sublimacją) materiału w kontakcie z podłożem znajdującym się w 700 K. Zaobserwowano ponadto, że naniesiony metal bezpośrednio interkaluje warstwę grafenową, ale głównie w obszarach zdefektowanych oraz przy krawędziach tarasów podłoża (**Ryc. 2.4e**). Wskazywać to może na fakt, że po przejściu pod grafen żelazo znajduje minimum energetyczne w postaci klastrów pod defektem i przy krawędziach. Następnie naniesiono dodatkową ilość żelaza aż do sumarycznego pokrycia 0.25 monowarstwy. Skutkowało to lateralnym wzrostem już zainterkalowanych wysp żelaza

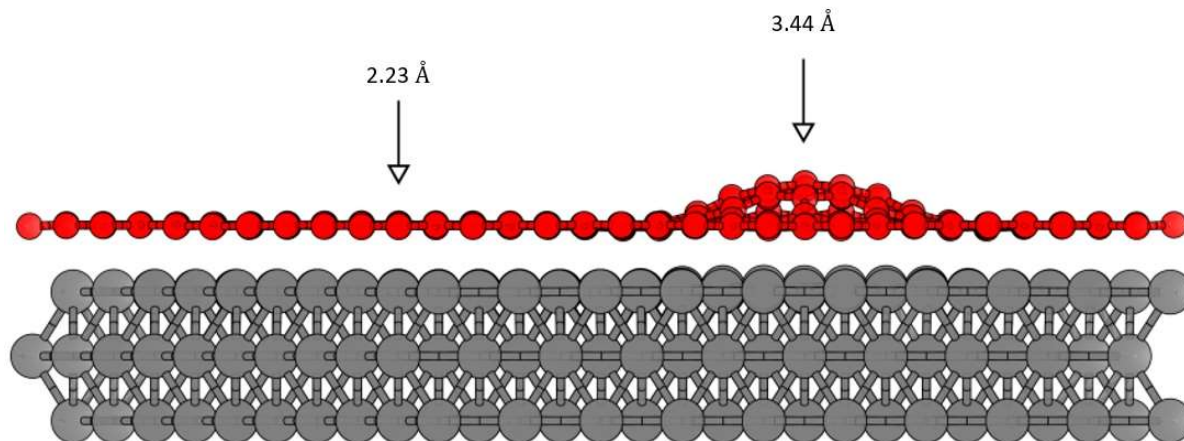
(Ryc. 2.4f). Przeprowadzone badania wskazały, że bezpośrednie wnikanie Fe poprzez defekty w strukturze Gr pod warstwą może stanowić alternatywny mechanizm interkalacji.



Ryc. 2.4 Górny rząd: Obrazy STM epitaksjalnego grafenu częściowo pokrywającego podłoże Ru(0001) przed (a) i po (b) naniesieniu 0.5 ML żelaza w temperaturze pokojowej, a także po dodatkowym wygrzaniu w temperaturze 800 K i ochłodzeniu do temperatury pokojowej (c). Niebieski kontur oznacza odkryty obszar podłoża (a), niebieskie i czerwone strzałki oznaczają odpowiednio nanodruity Fe przy krawędzi Gr oraz wyspy Fe na Gr. Dolny rząd: Epitaksjalny grafen w pełni pokrywający podłoże Ru(0001) z licznymi defektami zaznaczonymi niebieskimi strzałkami przed (d) i po naniesieniu 0.1 ML (e) oraz 0.25 ML (f) Fe w temperaturze 700 K i ochłodzeniu do temperatury pokojowej. Parametry obrazowania: RT, $V_s = +1.0$ V, $I_t = 1.0$ nA (a-f).

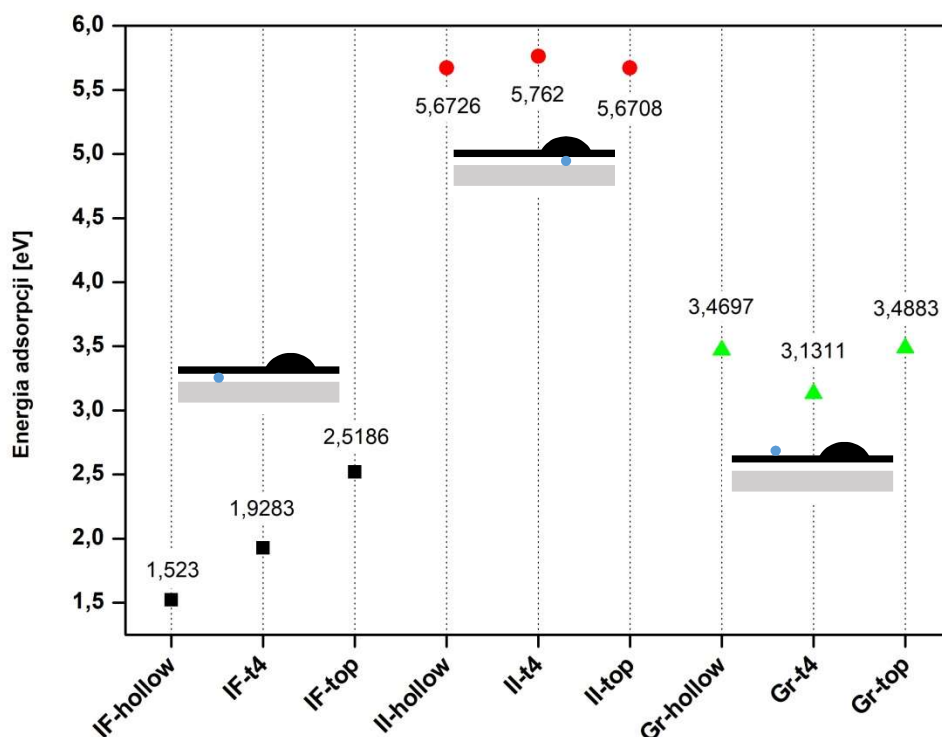
Uzyskanie pełnego obrazu procesów interkalacji Gr na Ru(0001) atomami Fe umożliwiły obliczenia numeryczne wykonane przez współpracującego z naszą grupą badawczą dr. inż. Michała Hermanowicza z Politechniki Poznańskiej [71]. Obliczenia były realizowane w oparciu o metodę DFT i przy wykorzystaniu programu komputerowego SIESTA [72–74]. W obliczeniach uwzględniono efekty korelacyjno-wymienne w przybliżeniu lokalnej gęstości (ang. local density approximation; LDA). Do obliczeń interkalacji wykorzystany został model układu Gr/Ru(0001) opisany w pracy Wang i współpracowników [75] składający się z trzech warstw rutenu oraz jednej pełnej warstwy grafenu (co łącznie stanowiło 542 atomy. Stworzony model

w zależności od regionu charakteryzował się dwoma odległościami między atomami węgla i rutenu 2.23 \AA w obszarze płaskim oraz 3.44 \AA w rejonie uwypuklenia grafenu, co dobrze odwzorowuje obserwowaną eksperymentalnie nadstrukturę moiré **Ryc. 2.5**.



Ryc. 2.5 Model układu Gr/Ru(0001) dla pełnego pokrycia z zaznaczonymi odległościami grafen-ruten dla obszaru płaskiego i wypuklenia. Obliczenia wykonane przez M. Hermanowicza metodą DFT [71].

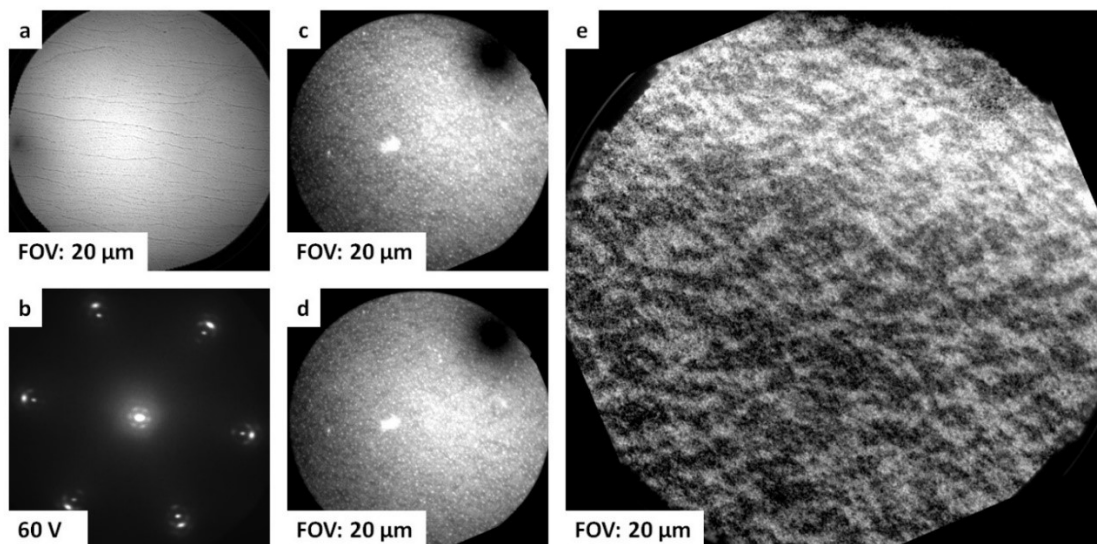
Komórka elementarna nadstruktury posiada wiele różniących się geometrią miejsc o wysokiej symetrii. W związku z tym, energie adsorpcji atomów Fe były liczone dla dziesięciu różnych położeń: trzy pozycje interkalowane w rejonie płaskim – wewnątrz pierścienia grafenowego (ang. intercalated flat hollow; IF-hollow), pod atomem węgla pierwszej i drugiej podsieci (ang. intercalated flat top / t4; IF-top / IF-t4), trzy pozycje interkalowane pod wypukleniem – wewnątrz pierścienia grafenowego (ang. intercalated island hollow; II-hollow), pod atomem węgla pierwszej i drugiej podsieci (ang. intercalated island top / t4; II-top / II-t4) oraz trzy pozycje na powierzchni grafenu – nad środkiem pierścienia grafenowego (ang. graphene hollow; Gr-hollow) oraz nad atomem węgla pierwszej i drugiej podsieci (ang. graphene top / t4; Gr-top / Gr-t4). Obliczone energie adsorpcji są przedstawione na **Ryc. 2.6**. Wartości uzyskane dla atomu żelaza pod płaskim rejonem grafenu mieszczą się w przedziale od 1.523 do 2.5186 eV i są znacząco niższe od energii adsorpcji pod wybrzuszeniem grafenu (od 5.6708 do 5.762 eV). Energie adsorpcji na powierzchni grafenu mieszczą się natomiast w przedziale wartości od 3.1311 do 3.4883 eV . Wskazuje to na preferowaną lokalizację atomów Fe pod powierzchnią grafenu w obszarze pod wypłaszczeniem.



Ryc. 2.6 Wykres energii adsorpcji atomów Fe w zależności od konfiguracji na próbce, schematy przedstawiają orientacyjne położenie atomu żelaza (niebieskie kółko) w układzie Gr/Ru(0001) dla pełnego pokrycia grafenem. Obliczenia wykonane przez M. Hermanowicza metodą DFT [71].

Obliczone wartości energii adsorpcji atomów Fe pozwalają na interpretację uzyskanych wyników eksperymentalnych. Wysoka energia adsorpcji atomów Fe na Gr w stosunku do energii Fe/Ru(0001) prowadzi najprawdopodobniej do migracji atomów po powierzchni grafenu w temperaturze pokojowej i stopniowe przemieszczanie się materiału na odkryte obszary podłoża rutenowego. Preferowanym miejscem adsorpcji atomów Fe na powierzchni jest granica łączenia się krawędzi grafenu z podłożem, co skutkuje obserwowanym wzrostem nanodrutów żelaza przy krawędziach (**Ryc. 2.4b**). Pozostały materiał grupuje się w postaci klastrów na powierzchni rutenu. Wskutek podgrzania tak wytworzonego układu do temperatury 800 K możliwa jest dalsza migracja materiału przez krawędzie lub defekty w sieci grafenowej pod powierzchnię grafenu (**Ryc. 2.4c**). Wyniki uzyskane dzięki obliczeniom DFT, są zbliżone z wynikami i wnioskami płynącymi z publikacji Zhao i współautorów [37], którzy badali proces interkalacji atomami żelaza Gr na rutenie poprzez defekty w grafenie.

Właściwości magnetyczne żelaza naniesionego na podłoże Gr/Ru(0001) i interkalowanego pod grafen badane były na stacji badawczej PEEM w Narodowym Centrum Promieniowania Synchrotronowego SOLARIS w Krakowie (patrz: 1.2.3) przy użyciu spektroskopii absorpcyjnej promieniowania rentgenowskiego (ang. X-ray absorption spectroscopy; XAS). Badania miały na celu określenie anizotropii magnetycznej w warstwach żelaza w układach Gr/Fe/Ru(0001) i Fe/Gr/Fe/Ru(0001). Podobnie jak w przypadku poprzednich eksperymentów, na podłoże rutenowe pokryte grafenem wytworzonym poprzez organizację węgla na powierzchni (**Ryc. 2.7a**) nanoszono niewielkie ilości żelaza, po czym układ wygrzewano w celu zainterkalowania grafenu. Następnie ponownie parowano żelazo na grafen w temperaturze pokojowej, wygrzewano, etc. Prędkość parowania skalibrowano z wykorzystaniem wagi kwarcowej. Wytworzono układy o różnych grubościach warstw interkalowanej i naniesionej na grafen: Gr/1 ML Fe/Ru(0001), 3 ML Fe/Gr/1 ML Fe/Ru(0001), 5 ML Fe/Gr/1 ML Fe/Ru(0001), Gr/4 ML Fe/Ru(0001), Gr/6 ML Fe/Ru(0001), 5 ML Fe/Gr/4 ML Fe/Ru(0001), 5 ML Fe/Gr/6 ML Fe/Ru(0001), Gr/9 ML Fe/Ru(0001) oraz Gr/11 ML Fe/Ru(0001). Magnetyczną strukturę domenową (**Ryc. 2.7e**) obserwowano na obrazie reprezentującym asymetrię ($A = [I(L) - I(R)] \div [I(L) + I(R)]$) obrazów XAS-PEEM (mierzonych na krawędzi L_3 Fe) zebranych z przeciwnymi polaryzacjami kołowymi wiązki promieniowania rentgenowskiego (**Ryc. 2.7c,d**).



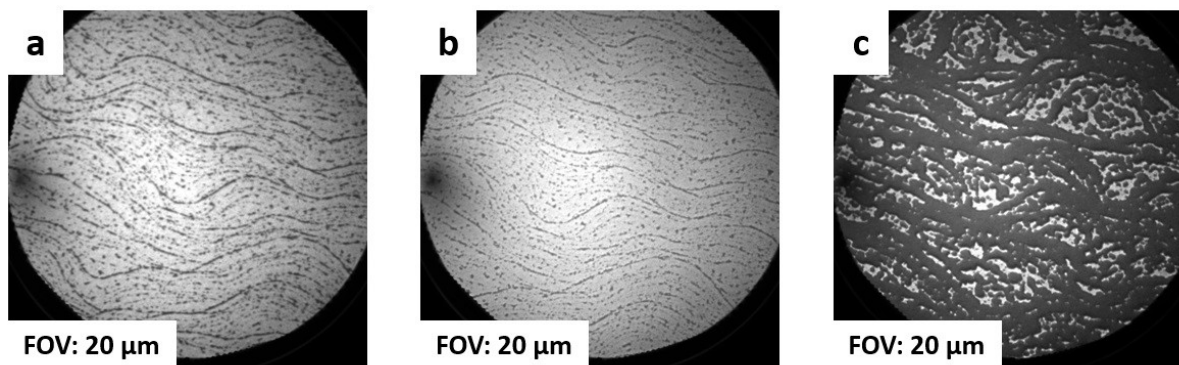
Ryc. 2.7 Obraz LEEM (a) oraz dyfraktogram LEED (b) Gr wytworzonego przez stopniowe organizowanie się węgla na powierzchni monokryształu Ru(0001) (**Ryc. 2.2 e**). Obrazy XAS-PEEM L_3 Fe warstwy żelaza naniesionego na układ Gr/Fe/Ru(0001) zebrane z polaryzacją lewo- i prawoskrętną (odpowiednio (c) i (d)) wraz z obrazem asymetrii (e). Energia wiązki: 708.1 eV.

Niezależnie od grubości warstw, struktura domenowa była widoczna jedynie dla układu, w którym grubość warstwy interkalowanej odpowiadała czterem warstwom atomowym żelaza, natomiast warstwa na powierzchni pięciu warstwom (układ 5 ML Fe/Gr/4 ML Fe/Ru(0001)). Interpretację wyników przeprowadzono w oparciu o pracę Yanga i współpracowników [36], opisującą wpływ warstwy Gr na stabilizację prostopadłej anizotropii magnetycznej w cienkiej warstwie kobaltu interkalującej grafen na podłożu Ir(111), a także prace C. Liu i S. D. Badera [76] oraz R. Wu i A. J. Freemana [77], opisujące magnetyczne właściwości cienkich warstw żelaza na Ru(0001) i wskazujące na antyferromagnetyczne uporządkowanie dwóch pierwszych warstw Fe na tym podłożu. Na podstawie wspomnianych prac można założyć, że żelazo interkalowane pod Gr na Ru(0001) ma początkowo (dla grubości 2 ML) uporządkowanie antyferromagnetyczne, a oddziaływanie z warstwą Gr może stabilizować to uporządkowanie także w przypadku grubszych warstw. Tłumaczyłoby to brak widocznej struktury domenowej na obrazach XAS dla wszystkich badanych grubości żelaza zainterkalowanego. Inne wytłumaczenie uwzględniałoby uporządkowanie superparamagnetyczne lub ferromagnetyczne z anizotropią prostopadłą. Zastosowana w badaniach konfiguracja pomiarowa, z kątem padania wiązki promieniowania rentgenowskiego wynoszącym 16° względem płaszczyzny próbki, skutkuje 3.5 krotnie słabszą czułością na składową prostopadłą magnetyzacji w porównaniu do czułości na składową w płaszczyźnie. Ponadto źródłem promieniowania był (już nie jest) magnes zakrzywiający co wiązało się koniecznością bardzo długich czasów ekspozycji w czasie obrazowania. W przypadku warstwy Fe na grafenie, to dla niewielkich grubości (< 5 ML) może wykazywać ona właściwości superparamagnetyczne, a dla większych ($5 \geq$ ML) ferromagnetyczne z anizotropią w płaszczyźnie. Tłumaczyłoby to brak widocznych domen magnetycznych dla grubości < 5 ML i widoczne domeny dla grubości 5 ML. Potwierdzenie lub obalenie postawionych tez umożliwiłyby dodatkowe pomiary wykonane przy użyciu innych metod, takich jak na przykład pomiary magnetoptycznego efektu Kerra w warunkach UHV. Interesujące byłoby również powtórzenie pomiarów na mikroskopie PEEM, obecnie w lepszej konfiguracji, zainstalowanego na nowej, wyposażonej w undulator linii DEMETER.

2.1.3. Interkalacja tlenem

Mechanizm interkalacji Gr na Ru(0001) atomami tlenu badany był w IKiFP PAN w Krakowie z wykorzystaniem mikroskopii LEEM (patrz: 1.2.3). Tlen ulega na powierzchni Ru(0001) dysocjacji z formy molekularnej (O_2) do atomowej (O) [78,79]. Wysoka mobilność zaadsorbowanych na powierzchni atomów O sprawia, iż mogą one dyfundować pod warstwę Gr interkalując ją [34]. Mimo, że interkalacja tlenem Gr na Ru(0001) była już badana przez inne grupy [34,35,80] (patrz: 1.1.1), przeprowadzone w ramach niniejszej pracy badania dostarczyły nowych informacji na temat tego procesu wnikania atomów O pod powierzchnię Gr.

Jak wykazały wykonane pomiary, interkalacja tlenem grafenu wytworzonego poprzez ekspozycję podłoża Ru(0001) na C_2H_4 w temperaturze 1100 K i następane wygrzanie w warunkach UHV w 1100 K nie jest możliwa. Podczas stopniowego wygrzewania tak przygotowanego układu nie obserwuje się żadnych zmian strukturalnych aż do strawienia grafenu w temperaturze powyżej 650 K (co jest zgodne z doniesieniami literaturowymi [34]) (Ryc. 2.8).

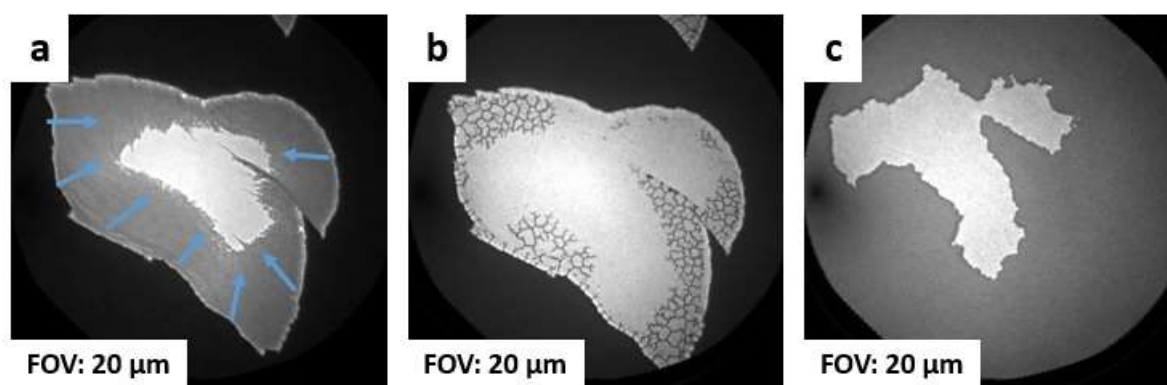


Ryc. 2.8 Obrazy LEEM grafenu wytworzonego poprzez ekspozycję podłoża Ru(0001) na C_2H_4 w temperaturze 1100 K oraz następane wygrzanie w warunkach UHV w temperaturze 1100 K (a) oraz w trakcie wygrzewania w O_2 do momentu osiągnięcia temperatury 670 K, której Gr ulega strawieniu (b,c). Energie obrazowania: 5 eV (a,b), 3 eV (c).

Interkalacja tlenem jest możliwa w przypadku płatków Gr otrzymanych poprzez segregację atomów węgla z wnętrza podłoża i ich organizację na powierzchni (Ryc. 2.3c). Wytworzone płatki poddano działaniu tlenu molekularnego o ciśnieniu parcjnym 1×10^{-7} mbar jednocześnie zwiększając temperaturę podłoża. Przy temperaturze ok. 550 K zaczęto

obserwować proces interkalacji, który można podzielić na dwa etapy: w pierwszym widoczny jest postępujący od krawędzi do centrum płatków front wnikania tlenu pod grafen (widoczny na **Ryc. 2.9 a** jako zmiana kontrastu); w drugim etapie, następującym po wniknięciu atomów tlenu pod powierzchnię płatka, można zaobserwować pojawienie się dendrytycznych „pęknięć” postępujących – podobnie jak wcześniej interkalacja – od krawędzi płatka do centrum (**Ryc. 2.9 b**). Zatrzymanie tego procesu jest możliwe poprzez odpompowanie tlenu oraz ochłodzeniu próbki do temperatury pokojowej. „Pęknięcia”, będące tak naprawdę wybrzuszeniami o specyficznym obrazie w mikroskopii LEEM [35], świadczą o odseparowaniu płatka od podłoża i jego strukturalnej relaksacji. Dodatkowe wygrzanie układu w warunkach UHV prowadzi do strawienia płatka grafenowego, gdzie w pierwszej kolejności w temperaturze około 770 K strawieniu ulega obszar zrelaksowany, a w drugiej – w temperaturze około 870 K – obszar niezrelaksowany (**Ryc. 2.9c**).

Fakt, iż interkalacja nie zachodzi w przypadku Gr wytworzonego poprzez ekspozycję podłoża na etylen i wygrzanie w próżni w temperaturach nie przekraczających 1200 K, a zachodzi w przypadku Gr wytworzonego poprzez segregację atomów węgla z wnętrza rutenu i jego organizację na powierzchni, może być związany z odmiennym charakterem oddziaływań krawędzi warstw przygotowanych różnymi metodami z monokrystalicznym podłożem. Na rolę krawędzi Gr na podłożu metalicznym w procesie interkalacji atomami O zwracali uwagę między innymi autorzy pracy [33], jednak do tej pory badania eksperymentalne nie dały w tym zakresie jasnej odpowiedzi. Prace nad wyjaśnieniem tego zjawiska są kontynuowane.



Ryc. 2.9 Obrazy LEEM przedstawiające płatek Gr na Ru(0001) podczas interkalacji tlenem: (a) początek procesu interkalacji (strzałki oznaczają kierunek przesuwania się frontu interkalacji), (b) płatek zainterkalowany, z częściowo zrelaksowaną strukturą oraz (c) płatek po interkalacji i dodatkowym

wygrzaniu w warunkach UHV do temperatury 770 K (początek procesu trawienia płatków). Energia obrazowania: 3 eV.

Podsumowując, wykonane dla układu Gr/Ru(0001) badania ukazują dwie różne metody wytwarzania warstwy grafenu na podłożu: (i) poprzez termiczną dekompozycję C_2H_4 na podłożu i organizowanie się atomów węgla w strukturę grafenu oraz (ii) poprzez segregację atomów węgla z wnętrza kryształu rutenu i ich organizowanie się na powierzchni. Obie metody pozwalają na uzyskanie Gr o wysokim stopniu uporządkowania strukturalnego, przy czym – dla podobnej ilości węgla dostarczonej do układu – pierwsza metoda promuje wzrost ciągłej warstwy, a druga płatków Gr (co jest związane z jedynie częściową segregacją atomów C z wnętrza podłoża Ru). Niezależnie od sposobu wytworzenia grafenu, eksperymenty dotyczące interkalacji atomami żelaza wykazały dwa możliwe mechanizmy interkalacji: poprzez krawędzie warstwy Gr oraz poprzez defekty wewnątrz warstwy. Jak pokazały badania, żelazo rośnie pod płaszczyzną grafenową pseudomorficznie, przenosząc nadstrukturę moiré obserwowaną dla czystego układu Gr/Ru(0001). Wyniki badań interkalacji grafenu na Ru(0001) przy pomocy atomów żelaza zostały poparte zbieżnymi obliczeniami DFT. Zaobserwowano, że ultra cienka warstwa zainterkalowanego żelaza może wykazywać prostopadłą anizotropię magnetyczną lub uporządkowanie antyferromagnetyczne, które zanikają wraz ze wzrostem grubości warstwy żelaza naniesionej na grafen. Badania związane z interkalacją Gr tlenem wykazały, że płatek wytworzony poprzez rozpad C_2H_4 nie ulega interkalacji. Interkalacja płatka powstałego wskutek segregacji węgla z podłoża przebiega natomiast dwuetapowo, gdzie w pierwszym etapie atomy O wnikają pod powierzchnię Gr, a w drugim relaksacji ulegają naprężeniom powstałym z niedopasowania stałych sieciowych Gr i Ru(0001).

2.2. Epitaksjalny grafen na Pt(111) i Fe–Pt(111)

Wyniki opublikowano w pracy Z. Miłosz et al., *Graphene Blocks Oxidative Segregation of Iron Dissolved in Platinum: A Model Study*, **Adv. Mater. Interfaces** 8 (2021) 2002172 [81].

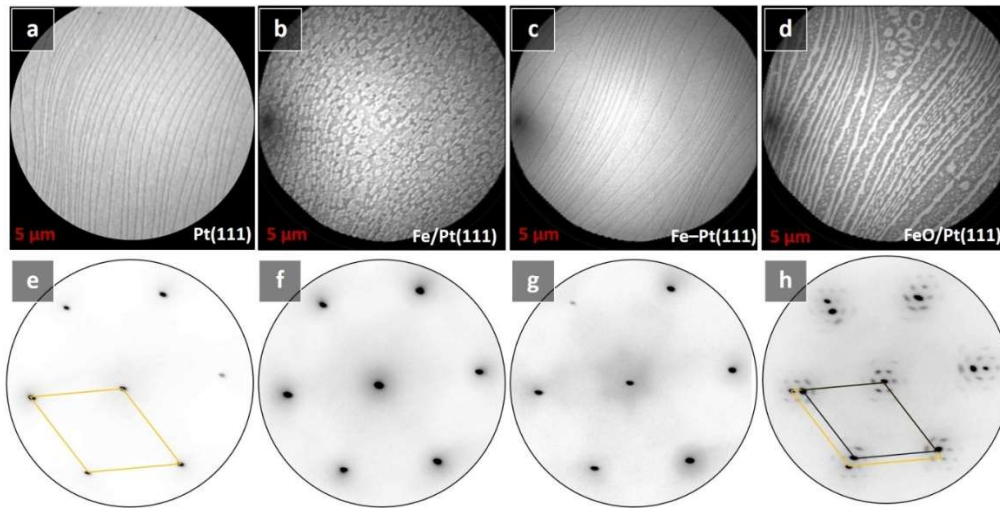
Badania związane z grafenem na podłożu Pt(111) realizowane były w laboratorium UHV w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN w Krakowie (patrz: 1.3.4). Z wykorzystaniem mikroskopii LEEM (patrz: 1.2.3) oraz lokalnej dyfrakcji elektronów μ LEED (patrz: 1.2.2) możliwe było między innymi obserwowanie w czasie rzeczywistym wzrostu grafenu na podłożu Pt(111), domieszkowania podłoża Pt(111) atomami Fe – co skutkowało powstaniem stopu powierzchniowego Fe–Pt, a także wpływu pokrycia grafenowego na segregację oraz utlenianie żelaza ze stopu, co w przypadku czystego podłoża Fe–Pt(111) prowadzi do utworzenia tlenku żelaza FeO [82].

Stopy metali wykazują właściwości fizykochemiczne niespotykane dla czystych metali wchodzących w ich skład [83]. Stopy żelaza i platyny, najczęściej wytwarzane w formie nanocząstek, są twardymi ferromagnetykami [84–89] i wykazują właściwości elektrokatalityczne [90–93]. Główne technologiczne problemy związane ze stosowaniem stopów Fe–Pt są związane z: (i) segregacją żelaza na powierzchnię i tworzenie się tlenków żelaza w warunkach utleniających (takich jak na przykład warunki atmosferyczne [94]) oraz (ii) agregacją nanocząsteczek [95]. Oba zjawiska istotnie wpływają na właściwości stopów. Opisanym zostało kilka metod zabezpieczania stopów Fe–Pt przed utlenianiem. Han i współautorzy pokazali, że wygrzewanie dużych cząsteczek w warunkach UHV prowadzi do segregacji atomów platyny na powierzchnię, przez co wytwarza się naturalna warstwa zabezpieczająca [95]. Caiulo i współpracownicy pokazali natomiast, że podobny efekt można uzyskać pokrywając nanocząstki Fe–Pt warstwą złota [96]. Opisane przykłady pozwalają na zabezpieczenie właściwości magnetycznych stopów ze względu na fakt, że magnetyzm silnie zależy od stechiometrii związków Fe–Pt i części objętościowej materiału. Jednak tego typu podejście jest niewystarczające w kontekście właściwości katalitycznych, ponieważ w przypadku powierzchniowych reakcji chemicznych wymagany jest dostęp reagentów zarówno do atomów żelaza jak i platyny. Grafitowe lub grafenowe pokrycia węglowe zdają się być w tym kontekście bardziej obiecujące, ponieważ ograniczają one utlenianie powierzchni oraz zapobiegają agregacji nanocząstek [89,96]. Jak pokazano w pracach [90–93], tego typu

pokrycia nie tylko zapewniają dostęp reagentów do powierzchni pod pokryciem, ale potrafią wzmacniać aktywność elektrokatalityczną. Badania modelowe realizowane w warunkach ultra-wysokiej próżni wykazały z kolei, że epitaksjalny grafen może działać jako warstwa zabezpieczająca przed utlenianiem zarówno katalitycznie aktywnego podłoża Pt(111) [16,27,38], jak i ferromagnetycznego podłoża Ni(111) [25]. Pokrycie nie zapobiega jednak dysocjacji molekuł O₂ na powierzchni metalu oraz adsorpcji atomów tlenu w ograniczonej objętości między grafenem i podłożem [15,33,97]. Umożliwia to przeprowadzanie reakcji katalitycznych, takich jak na przykład utlenianie tlenku węgla CO do dwutlenku węgla (CO₂) [98], „pod przykryciem” grafenowym (ang. „under cover”). Co ciekawe, zaadsorbowane atomy mogą wykazywać inną gęstość upakowania na powierzchni metalu pod grafenem w stosunku do czystego podłoża [97]. Dotychczas nie prowadzono jednak badań modelowych związanych z wpływem warstwy grafenowej na segregację atomów metali ze stopów i tworzenie się tlenków segregujących metali w ograniczonej przestrzeni pomiędzy grafenem i podłożem.

2.2.1. Wytwarzanie i utlenianie podłoża Fe–Pt(111)

Stop powierzchniowy Fe–Pt wytwarzany był zgodnie z procedurą opisaną w pracy [99], tj. poprzez nanoszenie atomów Fe na podłoże Pt(111) i następne wygrzewanie w warunkach UHV. Podłoże Pt(111) zostało wybrane do badań, ponieważ umożliwia ono – poza wytwarzaniem stopu powierzchniowego z żelazem – także epitaksjalny wzrost zarówno tlenku żelaza [100], jak i epitaksjalnego grafenu [16,27,38]. W trakcie prowadzonych badań, obserwowano z rozdzielczością mikrometryczną zmiany strukturalne zachodzące w układach Fe–Pt(111) oraz Gr/Fe–Pt(111) w trakcie wygrzewania w tlenie molekularnym. Główną uwagę poświęcono wpływowi warstwy Gr na znaną z literatury segregację żelaza na powierzchnię ze stopu i tworzenie się tlenków żelaza w trakcie utleniania stopu Fe–Pt(111) [82]. W pierwszym eksperymencie przygotowano podłoże Fe–Pt(111) zgodnie z procedurą przedstawioną w publikacji, które utleniano obserwując wzrost tlenku żelaza FeO. Kolejne etapy powstawania stopu powierzchniowego Fe–Pt(111) zostały przedstawione na obrazach LEEM na **Ryc. 2.10(a-d)** oraz dyfraktogramach μ LEED (e-g).



Ryc. 2.10 Obrazy LEEM (a-d) oraz dyfraktogramy μ LEED (e-h) czystego podłoża Pt(111) (a,e), kryształu po naniesieniu 1 ML żelaza w temperaturze 500 K (b,f), układu po dodatkowym wygrzaniu w warunkach UHV w 950 K (c,g) oraz po następnym wygrzaniu w 1×10^{-6} mbar O_2 w temperaturze 970 K (d,h). Pomarańczowe romby na rycinach (e) i (h) oznaczają komórkę elementarną Pt(111)-(1 \times 1), a czarny romb na rycinie (h) komórkę elementarną FeO(111)-(1 \times 1). Średnica pola obserwacji obrazów rejestrowanych z wykorzystaniem LEEM jest oznaczona czerwoną czcionką. Energia LEEM: 3 eV. Energia μ LEED: 60 eV [81].

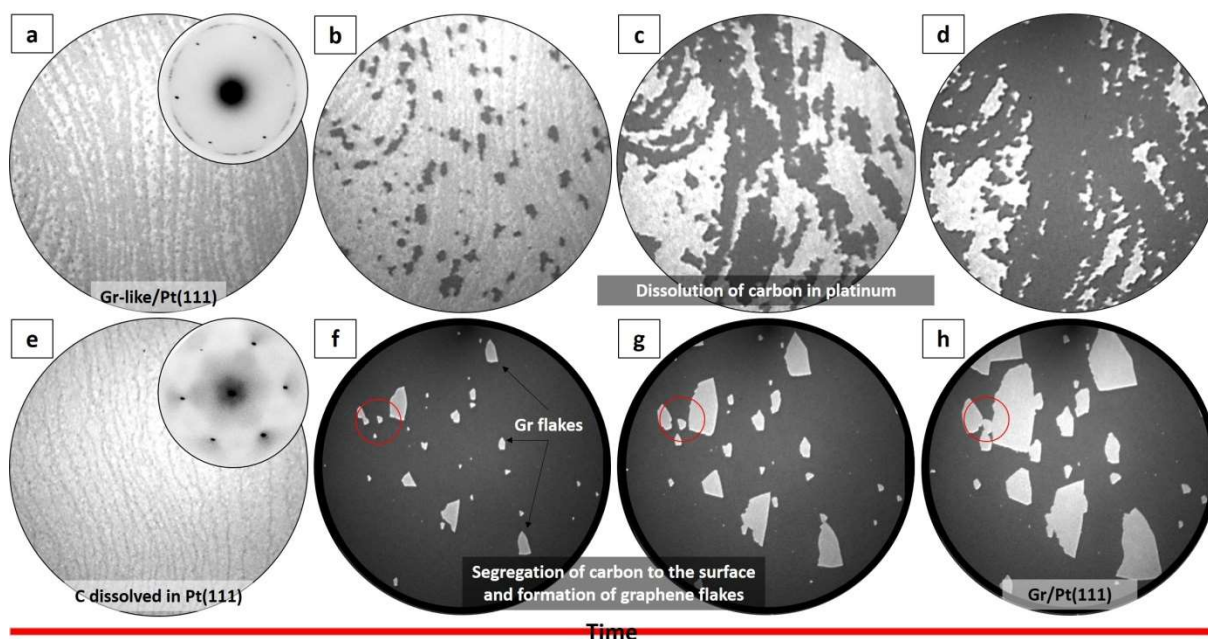
Obraz LEEM czystego podłoża Pt(111) (a) ukazuje wydłużone szerokie monoatomowe tarasy, natomiast dyfraktogram μ LEED (e) charakteryzuje się ostrymi refleksami dyfrakcyjnymi w układzie (1 \times 1) odpowiadającym komórce elementarnej Pt(111). Obraz uzyskany po naniesieniu w 500 K ilości żelaza odpowiadającej jednej warstwie atomowej (b) ukazuje z kolei wzrost wysp o zaokrąglonych krawędziach. Tego typu wzrost wskazuje na bezpośrednią sublimację materiału lub dyfuzję do obszaru przypowierzchniowego. Odpowiadający obrazowi dyfraktogram (f) charakteryzuje się rozmytymi refleksami (1 \times 1). Wygrzanie próbki w 950 K w warunkach ultra-wysokiej próżni aż do momentu całkowitego zniknięcia z obrazu atomów żelaza i pojawienia się czystych tarasów na obrazach LEEM (c) doprowadziło do ponownego wyostrzenia się refleksów dyfrakcyjnych na obrazie μ LEED (g). Na tym etapie wytworzony został stop powierzchniowy Fe–Pt(111). W trakcie wygrzewania tak przygotowanego podłoża w atmosferze O_2 o ciśnieniu parcyjnym 1×10^{-6} mbar w temperaturze około 970 K, obserwowano wzrost wysp widocznych jako jasne obszary na obrazie LEEM (d). Wyspy te rosły głównie wzdłuż krawędzi tarasów podłoża. Dyfraktogram μ LEED umożliwił obserwację nadstruktury moiré o okresie około 25 Å pochodzącej od złożenia okresu pochodzącego od podłoża Pt(111) (2.78 Å) ze strukturą o okresie ~ 3.1 Å. Struktura ta, z około 10%

niedopasowaniem stałej sieci, jest charakterystyczna dla dobrze opisanego w literaturze tlenku żelaza FeO(111) na Pt(111) [100]. Przeprowadzony eksperyment potwierdził więc, iż zastosowane warunki prowadzą – w przypadku nanoszenia Fe i wygrzewania w warunkach UHV – do wytworzenia stopu Fe–Pt oraz – w przypadku utleniania stopu – do segregacji żelaza na powierzchnię i tworzenie się tlenku żelaza FeO (zgodnie z wynikami opisanymi w pracy [82]). Co warte odnotowania, pokrycie wytworzonego tlenku wynosiło jedynie ok. 37.5%, co może wskazywać na dyfuzję części atomów żelaza głęboko pod powierzchnię.

2.2.2. Wytwarzanie epitaksjalnego grafenu na podłożu Pt(111), interkalacja Fe, utlenianie

Kolejny eksperyment miał na celu opisanie wpływu pokrycia podłoża Pt(111) warstwą Gr na segregację i utlenianie interkalowanych atomów Fe i tworzenie się tlenku FeO pod grafenem. Wzrost tlenku FeO(111) pomiędzy grafenem i interkalowaną żelazem platyną został opisany przez Dahala i współautorów [101]. Aby uniknąć trawienia grafenu, Autorzy utleniali zainterkalowane żelazo cząsteczkowym tlenem o względnie wysokim ciśnieniu rzędu milibarów i niskiej temperaturze 510 K. W naszych badaniach żelazo nie było interkalowane, a rozpuszczone w przypowierzchniowej warstwie podłoża Pt(111).

Grafen wykorzystany w eksperymencie został wytworzony w wielostopniowym procesie opierającym się na publikacji Suttera i współautorów [27] (patrz rozdział 1.1.2). Kolejne etapy procesu wytwarzania zostały przedstawione na **Ryc. 2.11(a-h)**. Czyste podłoże Pt(111) wygrzano w 5×10^{-7} mbar C_2H_4 w temperaturze 970 K przez 1 minutę uzyskując grafen o niskim stopniu uporządkowania strukturalnego **Ryc. 2.11(a)**, odznaczający się charakterystycznym dyfraktogramem z widocznym pierścieniem węglowym **Ryc. 2.11(a-wstawka)**. Następnie, podczas wygrzewania do temperatury 1300 K, uzyskano efekt rozpadu Gr i rozpuszczania atomów węgla w podłożu **Ryc. 2.11(b-e)**. Odpowiadający obrazom mikroskopowym wzór dyfrakcyjny **Ryc. 2.11(e-wstawka)** przedstawia refleksy w układzie (1×1). Kontrolowane chłodzenie podłoża doprowadziło do stopniowego segregowania atomów węgla na powierzchnię oraz wzrostu wysoce-uporządkowanych płatek epitaksjalnego grafenu. Niewielkie na początku płatki wraz z upływem czasu rosły i łączyły się **Ryc. 2.11(f-h)**.

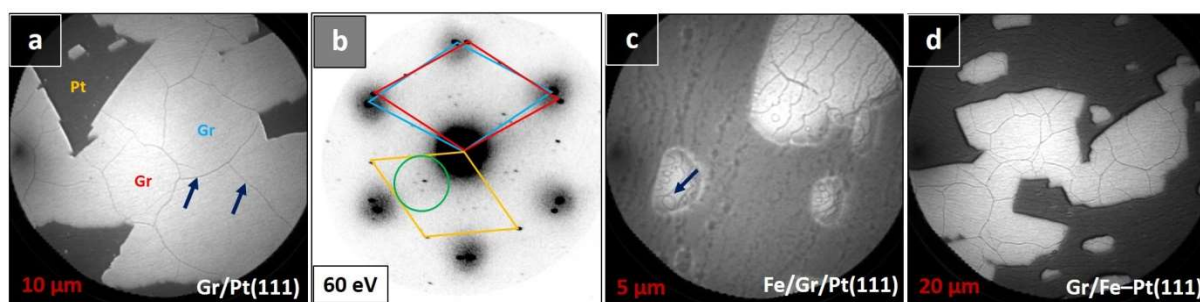


Ryc. 2.11 Obrazy LEEM (a-h) i dyfraktogramy μ LEED (wstawki w (a) i (e)) przedstawiające etapy wytwarzania warstwy Gr na Pt(111). Pt(111) wygrzano w 5×10^{-7} mbar C_2H_4 w temperaturze 970 K przez 1 min (a), następnie podgrzano do 1300 K w warunkach UHV (b-e, obrazy przedstawiają kolejne stadia wnikania atomów węgla w podłoże) i chłodzono w kontrolowany sposób (f-h). Średnica pola obserwacji obrazów rejestrowanych z wykorzystaniem LEEM: 10 μ m (a-e), 20 μ m (f-h). Energia LEEM: 3 eV. Energia μ LEED: 60 eV [81].

Ze względu słabe oddziaływanie z podłożem Pt(111), rosnące płatki grafenowe mogą krystalizować w domenach obróconych względem podłoża o określony kąt [38]. Uzyskane obrazy LEEM po ochłodzeniu próbki wykazały pokrycie wieloma domenami rotacyjnymi oddzielnymi granicami widocznymi jako ciemne linie (zaznaczone niebieskimi strzałkami na **Ryc. 2.12a**). Ponadto, z uwagi na dostarczenie do układu jedynie niewielkiej ilości węgla (warunki ekspozycji na etylen), obserwowano liczne otwory w powstałej warstwie grafenowej. Dyfraktogram μ LEED z obszaru zawierającego przynajmniej dwie domeny rotacyjne (oznaczone na niebiesko i czerwono na **Ryc. 2.12a**), uwidacznia wysoce-uporządkowaną strukturę w ramach każdej z domen (komórki elementarne oznaczono niebieskim i czerwonym rombem, a komórkę Pt(111) pomarańczowym rombem na **Ryc. 2.12b**). Tego typu wzrost jest zgodny z doniesieniami literaturowymi [27,102]. Widoczne dodatkowe refleksy dyfrakcyjne (oznaczone zielonym okręgiem) są wynikiem występowania nadstruktur o większej stałej sieciowej [27,102,103]. Jak pokazano przez Suttera i współpracowników [27], warstwa Gr na Pt(111) charakteryzuje się występowaniem pofałdowań powierzchni, które powstają w wyniku relaksacji naprężeń w czasie ochładzania. Tego typu pofałdowania są pokazane na

Ryc. 2.12a (zaznaczone granatowymi strzałkami). Inni autorzy wskazali na możliwość występowania warstwy węgla między podłożem, a grafenem [104]. Wszystkie te struktury mogą dawać wkład do obserwowanych dyfraktogramów, lecz przypisanie do nich konkretnych refleksów nie jest proste, ponieważ nie wszystkie one były wcześniej badane metodą LEED.

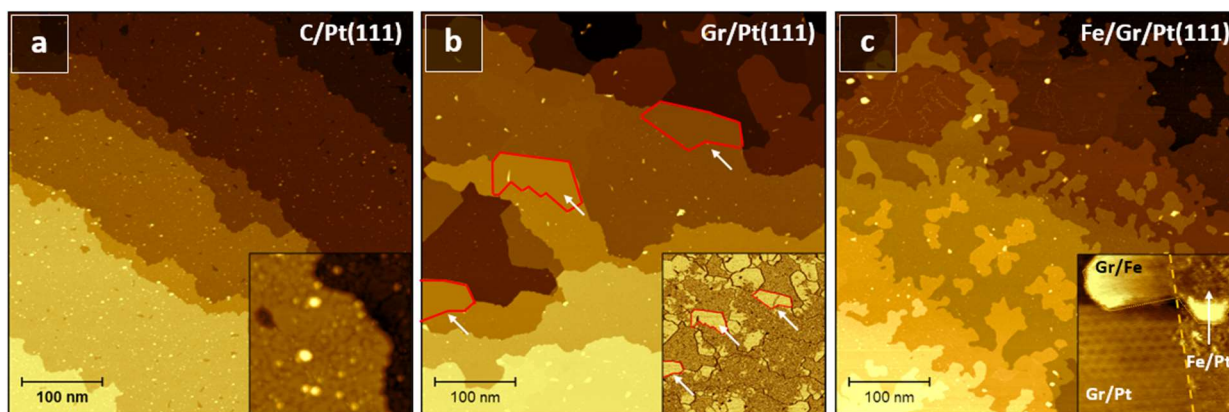
Naniesienie żelaza na podłoże w temperaturze 500 K w ilości odpowiadającej jednej warstwie atomowej na tak przygotowane podłoże skutkowało wzrostem szorstkości powierzchni niepokrytej grafenem, co jest widoczne na obrazie LEEM przedstawionym na **Ryc. 2.12c**. Co więcej, pod płatkami grafenowymi zaobserwowano pojawienie się okrągłych wysp i zaokrągleń krawędzi tarasów podłoża (przykładową wyspę zaznaczono granatową strzałką na **Ryc. 2.12c**). Wskazało to na występowanie żelaza w obu regionach – niepokrytym i pokrytym Gr. Po wygrzaniu układu w warunkach UHV w temperaturze 970 K, co miało na celu umożliwienie dyfuzji żelaza pod grafen (podobnie jak w [105]) i dalej, w głąb kryształu Pt(111), szorstkość obszarów niepokrytych zmalała, a wyspy i zaokrąglenia krawędzi tarasów podłoża pod grafenem zniknęły (**Ryc. 2.12d**). Świadczyło to o wnikięciu żelaza pod powierzchnię Pt(111) i utworzenie się stopu powierzchniowego Fe–Pt pod Gr i wokół płatek grafenowych.



Ryc. 2.12 (a) Obraz LEEM wielodomowego epitaksjalnego grafenu wytworzonego na Pt(111) poprzez kontrolowaną segregację węgla z wnętrza podłoża na powierzchnię. (b) Dyfraktogram μ LEED obszaru zawierającego dwa płatki Gr o różnej orientacji względem podłoża (komórki elementarne i zaznaczono na niebiesko i czerwono, zgodnie z oznaczeniami płatek na rycinie (a)). (c,d) Obrazy LEEM uzyskane po naniesieniu żelaza na Gr/Pt(111) (c) oraz po wygrzaniu układu w warunkach UHV w temperaturze 970 K (d). Na rycinie (b) pomarańczowym rombem oznaczono komórkę elementarną Pt(111)-(1×1), a niebieskim i czerwonym komórki elementarne różnych domen rotacyjnych grafenu. Zielony okrąg zakreśla refleksy pochodzące najprawdopodobniej od nadstruktury Gr/Pt(111). Pole widzenia obrazów LEEM oznaczone zostało czerwoną czcionką. Energia LEEM: 3 eV [81].

Pomimo wielu zalet mikroskopii LEEM, jej rozdzielczość jest ograniczona do kilkunastu nanometrów. Skutkuje to często brakiem możliwości uchwycenia szczegółów

procesów zachodzących na powierzchni. W przeprowadzonym eksperymencie, uniemożliwiło to jednoznaczne stwierdzenie, że naparowane żelazo rzeczywiście znalazło się pod grafenem (co stanowiło kluczowy element eksperymentu). W celu potwierdzenia obecności Fe w obu regionach powierzchni, tj. pokrytym i niepokrytym grafenem, wykonano dodatkowy eksperyment z wykorzystaniem mikroskopii STM. Badania te przeprowadzono w Centrum NanoBioMedycznym UAM w Poznaniu (patrz: 1.3.2). W pierwszym etapie przygotowano warstwę grafenu o niskim stopniu uporządkowania, pokrywającą całą powierzchnię platyny (**Ryc. 2.13a**; zbliżenie zostało przedstawione na wstawce do ryciny). Następnie wytworzono płatki grafenowe poprzez podgrzanie układu aż do wniknięcia węgla w podłoże platynowe i kontrolowane chłodzenie w warunkach UHV. Płatki te charakteryzowały się dużo mniejszą szorstkością w porównaniu z odkrytą częścią podłoża, co umożliwiło ich zlokalizowanie nawet na dużych obrazach (płatki zaznaczono konturami i strzałkami na **Ryc. 2.13b** i wstawce do ryciny). Naniesienie żelaza w temperaturze 600 K na tak przygotowane podłoże skutkowało powstaniem dendrytycznych oraz wydłużonych wysp na powierzchni tarasów oraz przy ich krawędzi. Zaobserwowano, że wyspy nierzadko rosły częściowo na odsłoniętej powierzchni Pt(111) i częściowo pod płatkami grafenowymi, czego dowodem było zaobserwowanie nadstruktury moiré grafenu na części wysp (**Ryc. 2.13c** i wstawka do ryciny). Wyniki te potwierdzają, że niezależnie od tego, czy Pt(111) jest pokryte grafenem, czy nie, wyspy żelaza rosną jednorodnie na całej powierzchni bezpośrednio interkalując grafen. Jest to zgodne z wynikami uzyskanymi przy pomocy mikroskopii LEEM oraz badaniami innych autorów [101,105,106]. Co warto podkreślić, pokrycie Fe obserwowane po naparowaniu ilości żelaza wcześniej skalibrowanej jako 1 monowarstwa dla temperatury pokojowej podłoża, było znacząco niższe. Mogło to być spowodowane przez dwa niezależne od siebie procesy: częściową bezpośrednią dyfuzję atomów Fe w głąb Pt(111) oraz wtórną sublimacją materiału z podgrzanej powierzchni.

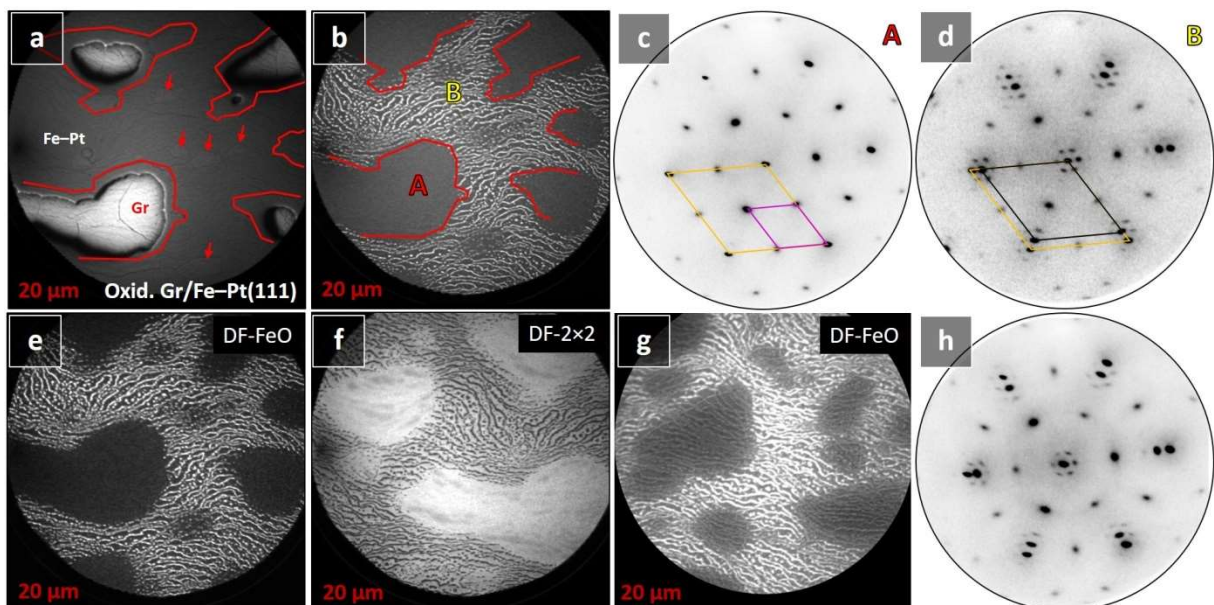


Ryc. 2.13 Obrazy STM (a) warstwy grafenu o niskim stopniu uporządkowania strukturalnego, (b) wysoce-uporządkowanych płatków grafenowych oraz (c) wysp żelaza wytworzonych na podłożu Gr/Pt(111) poprzez naparowanie w 600 K. Wstawka w (a) pokazuje powiększenie struktury, w (b) ten sam obszar po obróbce graficznej, ukazujący lokalizację płatków grafenu na powierzchni oraz w (c) wyspę żelaza znajdującą się częściowo na odstłoniętym podłożu Pt(111), a częściowo pod płatkim grafenu. Rozmiary obrazów: $500 \times 500 \text{ nm}^2$ (a-c, wstawka w (b)) i $40 \times 40 \text{ nm}^2$ (wstawka w (b) i (a)). Parametry obrazowania: $V_{\text{podłoża}}$: +1.0 V, I_t : 100 pA.

W kolejnym etapie badano stabilność wytworzonego układu w warunkach utleniających. W tym celu układ poddano działaniu tlenu molekularnego o ciśnieniu parcjalnym 1×10^{-6} mbar przy stopniowym zwiększaniu temperatury od 300 do 970 K. W okolicy ok. 850 K zaobserwowano spodziewaną interkalację grafenu tlenem [107]. Proces zachodzi od krawędzi płatków do ich centrum (**Ryc. 2.14a**), co jest związane z dysocjacją O_2 na odkrytych obszarach Pt(111) i stopniowej dyfuzji atomów tlenu pod grafen. Gdy proces interkalacji dobiegł końca, płatki grafenowe zaczęły się rozpadać od krawędzi i trawić [108], powoli znikając z powierzchni (**Ryc. 2.14b**). Po całkowitym zniknięciu płatków z powierzchni zarejestrowano dyfraktogramy μLEED dla dwóch regionów: pierwszy (oznaczony jako „A”) znajdował się pod powierzchnią strawionego płatka grafenowego (**Ryc. 2.14c**), natomiast drugi („B”) znajdował się pomiędzy płatkami (**Ryc. 2.14d**). W regionie „A” zaobserwowano układ refleksów (2×2) , który odpowiada zaadsorbowanym atomom tlenu na powierzchni Fe–Pt(111) (analogicznie do tlenu na czystym podłożu Pt(111) [109]). Obraz uzyskany dla obszaru „B” charakteryzował się natomiast złożeniem refleksów (2×2) oraz refleksów odpowiadających nadstrukturze moiré tlenku żelaza FeO/Pt(111) [100]. Obrazowanie LEEM w polu ciemnym (ang. dark field LEEM;

DF-LEEM) z wykorzystaniem refleksu pochodzącego od tlenku FeO potwierdziło jego występowanie jedynie w regionach „B”, w postaci podłużnych wysp (Ryc. 2.14e). Obrazowanie DF-LEEM z wykorzystaniem jednego z refleksów (2×2) pozwoliło z kolei stwierdzić, że zaadsorbowany tlen był jednakowo obecny w obszarach „A” i „B” (Ryc. 2.14f). Co interesujące, w trakcie wstępnego eksperymentu wykonanego bez pokrycia grafenowego (Ryc. 2.10h) nie obserwowano formowania się struktury (2×2) tlenu na powierzchni w trakcie segregacji i utleniania żelaza. Wskazuje to na rolę grafenu w procesie dysocjacji molekuł O₂. Utlenianie układu przez kolejne minuty doprowadziło do pojawienia się wysp tlenku żelaza FeO również w obrębie regionów „A”, tj. tych, w których pierwotnie były umiejscowione płatki grafenowe (Ryc. 2.14g), co potwierdził zarejestrowany dyfraktogram (Ryc. 2.14 h). Wskazało to na dyfuzję atomów żelaza w głąb kryształu i wytworzenie się stopu powierzchniowego Fe–Pt(111) zarówno w obszarach „A”, jak i „B”.

Przeprowadzone badania wykazały, że płatki grafenowe zapobiegają segregacji i utlenianiu żelaza z podłoża stopu Fe–Pt(111), co jest związane z ograniczoną przestrzenią pod płatkami grafenowymi. Przedstawione wyniki mogą być jednak ograniczone do względnie niskich ciśnień parcjalnych tlenu, czego dowodem jest utlenianie żelaza pod Gr na Pt(111) zaobserwowane przez Dahala i Batzilla [101] dla w ciśnieniu O₂ rzędu milibarów.



Ryc. 2.14 (a,b) Obrazy LEEM układu Gr/Fe–Pt(111) uzyskane (a) w trakcie interkalacji Gr/Pt(111) i (b) po strawieniu spaleniu płatków grafenowych. Czerwone kontury na rycinach (a) i (b) oznaczają położenie krawędzi płatków grafenowych przed wygrzewaniem w tlenie. (c,d) Dyfraktogramy μLEED

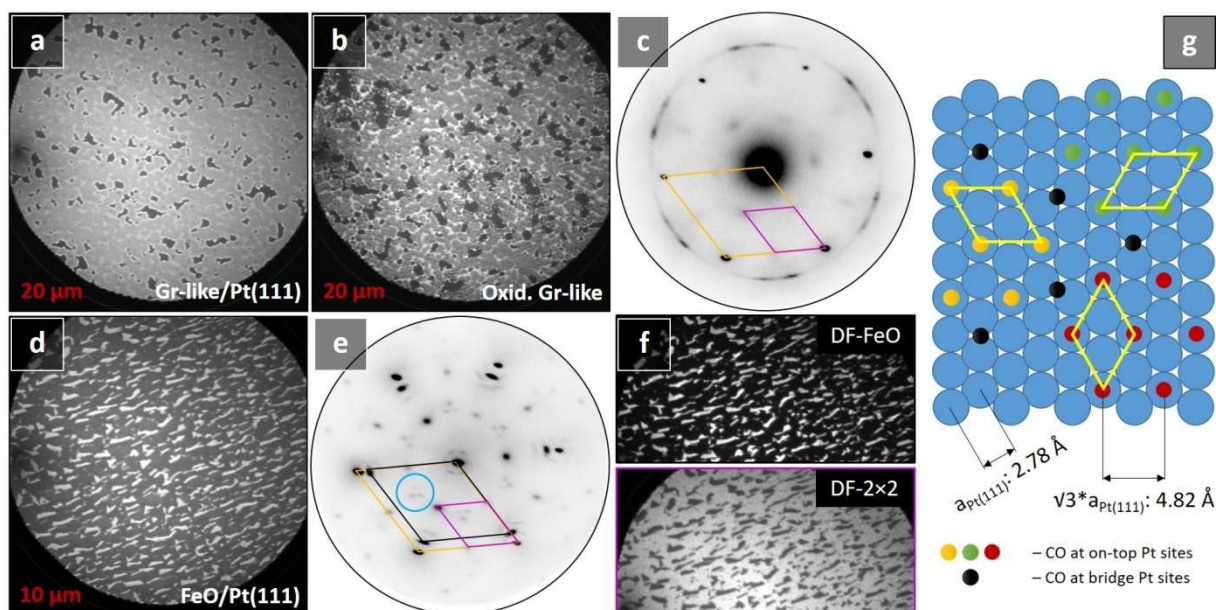
uzyskane z obszarów oznaczonych jako „A” (c) i „B” (d) na rycinie (b). (e,f) Obrazy DF-LEEM uzyskane dla refleksów pochodzących od tlenku żelaza FeO (e) i refleksów (2×2) przypisanych do rekonstrukcji tlenu na Pt(111) (f). (g) Obraz LEEM i (h) dyfraktogram μ LEED uzyskane po dodatkowym utlenianiu układu. Pomarańczowe romby na rycinach (c) i (d) oznaczają komórkę elementarną Pt(111)-(1×1), fioletowy romb na rycinie (c) komórkę elementarną O-(2×2), a czarny romb na rycinie (d) komórkę FeO(111)-(1×1). Pole widzenia obrazów LEEM oznaczone zostało czerwoną czcionką. Energia LEEM: 3.7 eV (a), 5.5 eV (b), 37 eV (e-g). Energia μ LEED: 60 eV [81].

2.2.3. Epitaksjalny grafen wytworzony bezpośrednio na podłożu Fe–Pt(111) jako warstwa zapobiegająca utlenianiu

W kolejnym etapie badań wytworzono Gr bezpośrednio na podłożu Fe–Pt(111) poprzez termiczny rozpad etylenu i organizację węgla na powierzchni (bez rozpuszczania w podłożu), a następnie sprawdzono, czy tak wytworzona warstwa zabezpiecza powierzchnię stopu przed segregacją i utlenianiem żelaza. Fe naniesiono w dwóch cyklach po jednej monowarstwie atomowej z wygrzewaniem po każdym naniesieniu w celu rozpuszczenia żelaza w platynie. Procedura ta zapewniła wysoki stopień nasycenia warstwy przypowierzchniowej podłoża żelazem. Tak przygotowane podłoże Fe–Pt(111) wygrzano w atmosferze 1×10^{-7} mbar C_2H_4 w temperaturze 970 K przez 5 minut. Wytworzona warstwa charakteryzowała się niższym stopniem uporządkowania niż grafen powstały z segregacji węgla z wnętrza kryształu i nie wykazywała widocznych granic domen strukturalnych lub pofałdowań (**Ryc. 2.15a**), natomiast dłuższe wygrzewanie przełożyło się na bardziej równomierne pokrycie niż miało to miejsce we wcześniejszym eksperymencie (**Ryc. 2.11a**). Badania wykonane przy pomocy mikroskopii LEEM pozwoliły ustalić, że krótkie utlenianie w O_2 o ciśnieniu parcjnym 1×10^{-6} mbar w temperaturze do 1080 K nie powoduje znaczących zmian w strukturze grafenu (**Ryc. 2.15b**). Jedynym widocznym skutkiem utlenienia była nieznaczna zmiana struktury grafenu w okolicach otworów w powłoce. Brak widocznej interkalacji atomami tlenu, jak to miało miejsce w przypadku płatków grafenowych, może być spowodowany występowaniem licznych niskoskoordynowanych atomów węgla tworzących wiązania chemiczne z atomami podłoża, to jest żelaza i platyny. Alfé i współautorzy [110] pokazali, że obecność atomów domieszek w podłożu znacząco zwiększa siłę jego wiązania z grafenem. Według obliczeń DFT innych autorów [33], wiązania te muszą zostać zerwane w pierwszym etapie interkalacji tlenem. Odpowiadający obrazowi LEEM dyfraktogram μ LEED, przedstawiony na **Ryc. 2.15c**, ukazuje charakterystyczny dla amorficznego węgla lub wielodomenowego grafenu „pierścień”, a także

refleksy związane ze strukturą (2×2) tlenu. Co warte odnotowania, nie zaobserwowano refleksów wskazujących na obecność tlenku FeO. Dodatkowe wydłużone utlenianie w temperaturze pomiędzy 1020–1110 K, w czasie którego cały grafen został strawiony, spowodowało pojawienie się niewielkich wydłużonych wysp przy krawędziach tarasów podłoża (**Ryc. 2.15d**). Dyfraktogram μ LEED uzyskany na tym etapie eksperymentu charakteryzuje się obecnością refleksów pochodzących od tlenku FeO i tlenu w układzie (2×2) (**Ryc. 2.15e**). Potwierdziło to, że nieuporządkowany grafen wytworzony bezpośrednio na stopie powierzchniowym Fe–Pt(111), podobnie jak uporządkowane płatki grafenowe, zabezpiecza podłoże przed segregacją żelaza i tworzeniem tlenku FeO. Rozłożenie poszczególnych obszarów na powierzchni przedstawiają obrazy uzyskane poprzez obrazowanie w polu ciemnym (**Ryc. 2.15f**). Interesujące jest również pojawienie się grupy trzech dodatkowych refleksów dyfrakcyjnych oznaczonych zielonym okręgiem na **Ryc. 2.15e** i reprezentujących strukturę obróconą o 30° względem podłoża. Stała sieciowa obróconej struktury wynosi około 4.86 Å, co jest wartością zbliżoną do odległości pomiędzy atomami platyny w kierunku krystalograficznym <1-10> (która wynosi 4.815 Å). Podobne widma dyfrakcyjne obserwowane były wcześniej przez innych autorów dla adsorpcji tlenku węgla CO na Pt(111) poniżej 0.4 ML [111,112]. Cząsteczki CO adsorbują w pozycjach „on-top”, to jest bezpośrednio nad atomami platyny, tworząc trzy domeny rotacyjne oddzielone przez obszary zawierające cząsteczki zaadsorbowane na pozycjach typu „bridge” (pomiędzy dwoma atomami platyny) [113] (**Ryc. 2.15g**). Powstawanie domen typu " $\sqrt{3}$ " tłumaczyłoby obserwowane na dyfraktogramie refleksy. Tlenek węgla najprawdopodobniej powstaje podczas trawienia grafenu w tlenie i może adsorbować na powierzchni w trakcie studzenia próbki. Podobny dyfraktogram mógłby również odpowiadać rekonstrukcji ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° tlenu na Pt(111), ale taka rekonstrukcja nie była do tej pory obserwowana. Innym potencjalnym źródłem obserwowanych refleksów mogłaby być uporządkowana struktura stopu Fe–Pt. Odległości międzyatomowe dla żelaza w kierunku krystalograficznym <1-11> wynoszą 4.85 Å i są prawie identyczne ze zmierzoną wartością 4.86 Å. Jednak tego typu struktura, odpowiadająca modowi wzrostu Kurdjumova-Sachsa, prowadziłaby do powstawania innego dyfraktogramu [114]. Z kolei struktura najczęściej występującego dla żelaza i platyny stopu Pt₃Fe powinna charakteryzować się strukturą (2×2) [115]. W świetle tych

rozważań, najbardziej prawdopodobnym źródłem obserwowanych na dyfraktogramie refleksów są cząsteczki CO.



Ryc. 2.15 Obrazy LEEM (a,b) nieuporządkowanego grafenu wytworzonego na podłożu Fe–Pt(111) przed (a) i po (b) krótkiej ekspozycji na 1×10^{-6} mbar O_2 w temperaturze około 1080 K. (c) Dyfraktogram μ LEED obszaru widocznego na rycinie (b). (d) Obraz LEEM uzyskany po wydłużonym wygrzewaniu w O_2 w temperaturze około 1020–1110 K, w trakcie którego grafen został strawiony. Rycina (e) przedstawia odpowiadający obrazowi dyfraktogram μ LEED. (f) Obrazy DF-LEEM uzyskane dla refleksów pochodzących od tlenku FeO (górze) i struktury (2 \times 2) (dół). Schematyczne przedstawienie rekonstrukcji „ $\sqrt{3}$ ” CO na powierzchni Pt(111). Pomarańczowe romby na rycinie (c) i (e) oznaczają komórkę elementarną Pt(111)-(1 \times 1), fioletowe na (c) i (e) komórkę elementarną O-(2 \times 2), a czarny romb na (e) komórkę FeO(111)-(1 \times 1). Pole widzenia obrazów LEEM oznaczone zostało czerwoną czcionką. Energia LEEM: 4.8 eV (a), 31 eV (b), 17 eV (d,f (dół)), 25 eV (f (górze)). Energia μ LEED: 60 eV [81].

Reasumując, wykonano szereg eksperymentów z wykorzystaniem epitaksjalnego grafenu wytworzonego na powierzchniach Pt(111) oraz Fe–Pt(111). Badania prowadzono zarówno dla grafenu o niskim stopniu uporządkowania strukturalnego, jak i wysokim. Pierwszy wytwarzany był poprzez termiczną dekompozycję etylenu w temperaturze niepozwalającej na dyfuzję atomów węgla w głąb platyny. Drugi natomiast wytwarzany był poprzez podgrzanie, aż do wniknięcia węgla w podłoża, wcześniej wytworzonej warstwy niezorganizowanej i następnie kontrolowane chłodzenie (prowadzące do segregacji węgla na powierzchnię i powstawanie płatek grafenowych). Na Gr na Pt(111) nanoszono żelazo i wygrzewano w warunkach UHV, co prowadziło do powstawania stopu powierzchniowego Fe–Pt(111). Badania wykonane przy użyciu skaningowej mikroskopii tunelowej potwierdziły równomierne rozłożenie

naparowanego materiału na całej powierzchni, w tym pod Gr. Przy pomocy mikroskopii oraz lokalnej dyfrakcji niskoenergetycznych elektronów zbadano wpływ warstwy grafenowej na segregację żelaza na powierzchnię oraz tworzenie się tlenku żelaza FeO. Wyniki potwierdziły, że dla warunków zastosowanych w eksperymencie, warstwa Gr skutecznie blokuje występowanie wspomnianych procesów.

2.3. Epitaksjalny grafen na podłożu Ni(111)

Wytwarzanie grafenu na podłożach, które nie zaburzają jego właściwości elektronowych, leży w centrum zainteresowania wielu grup badawczych. Takie podłoże musiałoby nie tylko bardzo słabo oddziaływać z grafenem, ale także być elektrycznie nieprzewodzące. Optymalnie byłoby również, gdyby było to podłoże o niskim koszcie jednostkowym, ponieważ grafen na tego typu „technicznym” podłożu mógłby znaleźć bezpośrednie zastosowanie w produkcji układów elektronicznych. Jest to o tyle skomplikowane, że epitaksjalny wzrost grafenu zachodzi na powierzchniach katalitycznie aktywnych, głównie metalach. Opracowano wiele metod transferowania warstwy grafenu z podłoża metalicznych na inne podłoża. Są one głównie oparte o tzw. „chemię moką”, co skutkuje powstawaniem licznych defektów w warstwie, jak również przyłączaniem się w ich miejsce grup funkcyjnych zaburzających przewodnictwo grafenu. Bardziej obiecującym podejściem wydaje się być wytworzenie grafenu na cienkiej warstwie metalu naniesionej na podłoże nieprzewodzące, a następnie wytrawienie metalu z obszaru międzywierzchni [48]. Jak pokazano na przykładzie cienkiej warstwy niklu, trawienie takie może być oparte na reakcji gazów z metalem (w przypadku niklu jest tzw. proces Monda pozwalający na gazyfikację metalu przy pomocy tlenku węgla). W pierwszym etapie konieczne jest jednak uzyskanie wysoce-zorganizowanej (najlepiej monokrystalicznej) warstwy metalu na podłożu nieprzewodzącym i grafenu na warstwie (patrz: 1.1.4).

Wzrost metali na powierzchniach półprzewodników i izolatorów jest obiektem intensywnych badań z uwagi na możliwość zastosowania tego typu układów w przemyśle elektronicznym. Dotychczasowe badania nad cienkimi warstwami metali na „technicznych” podłożach, takich jak krzem lub Al_2O_3 , wykazywały, iż mogą one być wydajnymi zamiennikami podłoża monokrystalicznych dla wzrostu grafenu [48,50,116,117].

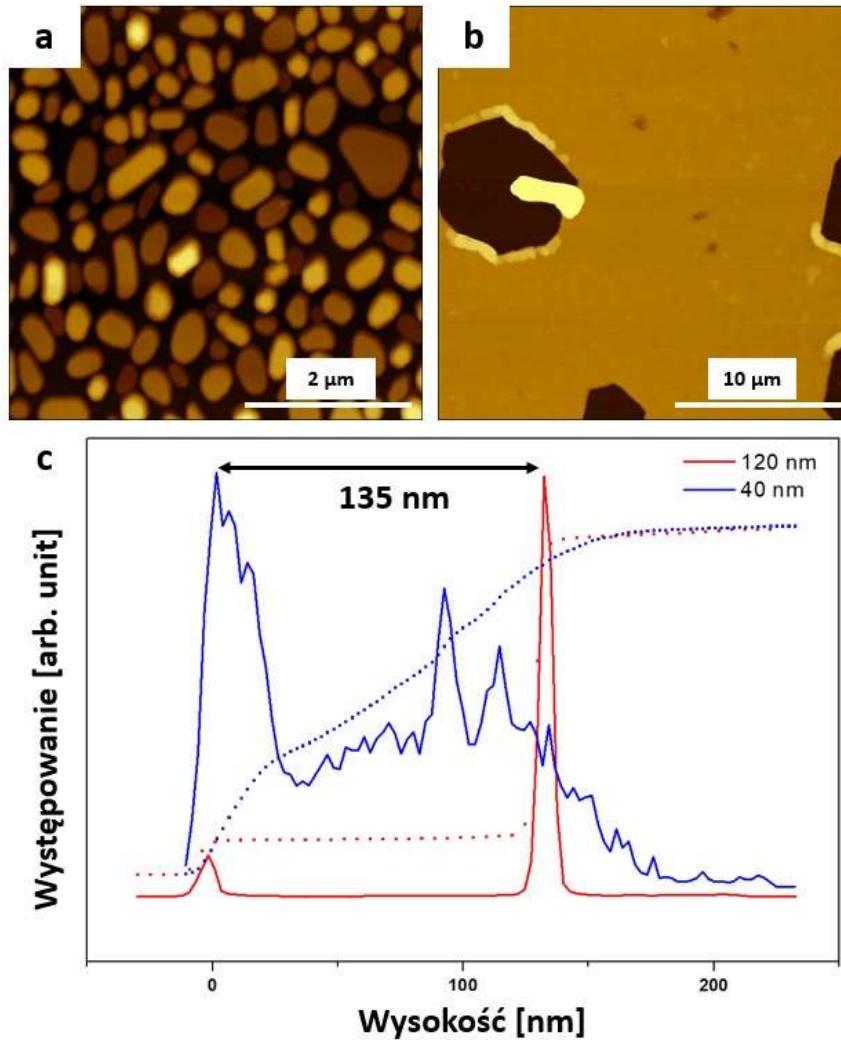
W poniższym rozdziale przedstawione są wyniki badań dotyczących epitaksjalnego wzrostu cienkiej warstwy niklu o orientacji krystalograficznej (111) na nieprzewodzącym podłożu tlenku glinu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ oraz wzrostu grafenu na tak przygotowanym podłożu. Dodatkowo przedstawione zostały w nim wyniki badań nad wzrostem grafenu na monokryształach niklu o orientacji krystalograficznej (111) z wykorzystaniem autorskiej metody wzrostu grafenu z zaadsorbowanej warstwy etylenu na powierzchni kryształu.

2.3.1. Wytwarzanie podłoża Ni(111)/ α -Al₂O₃(0001)

Wytwarzanie wysoce-zorganizowanej cienkiej warstwy niklu na podłożu α -Al₂O₃(0001) prowadzone było wieloetapowo. Nanoszenie metalu odbywało się w wyprodukowanej przez firmę PREVAC komorze UHV wyspecjalizowanej do nanoszenia warstw od grubości od kilku do kilkuset nanometrów. Komora ta była wyposażona w jonizacyjne mierniki próżni, wagę kwarcową pozwalającą na określenie prędkości nanoszenia, pompę kriogeniczną oraz źródło par metali bazujące na odparowaniu materiału (w postaci pelletu) z tygla z wykorzystaniem wiązki elektronowej. Nośnik próbek wyposażony był w grzałkę krzemową pozwalającą na wygrzewanie podłoża α -Al₂O₃(0001) do temperatury 1270 K. Temperatura była mierzona przy pomocy pirometru. Podłoża przed nanoszeniem były odgazowywane w warunkach UHV w temperaturze 870 K (do momentu uzyskania niskiego ciśnienia w komorze), a następnie na chwilę podgrzewane do temperatury 1270 K. Procedurę powtarzano do momentu, w którym podgrzewanie nie skutkowało znaczącym pogorszeniem się poziomu próżni. Na tak przygotowane podłoża nanoszono cienkie warstwy niklu o grubości odpowiadającej 40 i 120 nm.

W przypadku warstwy o grubości 40 nm nikiel nanoszony był w czterech etapach odpowiadających każdorazowo naporowaniu warstwy Ni o nominalnej grubości 10 nm, z wygrzewaniem w warunkach UHV do 1270 K po naporowaniu każdej dozy metalu. Wykorzystując mikroskopię AFM w trybie „tapping” zobrazowano topografię warstwy. Zaobserwowano wzrost licznych, wydłużonych, trapezoidalnych wysp rosnących wzdłuż kierunków krystalograficznych podłoża (**Ryc. 2.16a**), co potwierdziło epitaksjalny wzrost wysp niklu w kierunku krystalograficznym (111). Mimo dużej ilości naporowanego materiału nikiel nie utworzył ciągłej warstwy. Pomiar wysokości wysp wykazał, że przekracza ona nominalną grubość naniesionej warstwy i wykazuje wartości od około 50 nm do około 180 nm (**Ryc. 2.16c**). Tego typu wzrost wyspowy, tzw. wzrost Volmera–Webera, wynika z różnicy energii powierzchniowych niklu i tlenku glinu ($\gamma_{Ni(111)} = 2.75 \text{ Jm}^{-2}$ [118], $\gamma_{Al_2O_3(0001)} = 1.85 \text{ Jm}^{-2}$ [119]). W przypadku naporowania i wygrzania w 1270 K ilości niklu odpowiadającej 120 nm, w jednym etapie, pomiary AFM wykazały, że taka ilość materiału pozwala na uzyskanie warstwy w 80% pokrywającej podłoże. Pomiar grubości wykonany na granicy jednej ze sporadycznie występujących w warstwie dziur wykazał, że wynosi ona około 135 nm (**Ryc.**

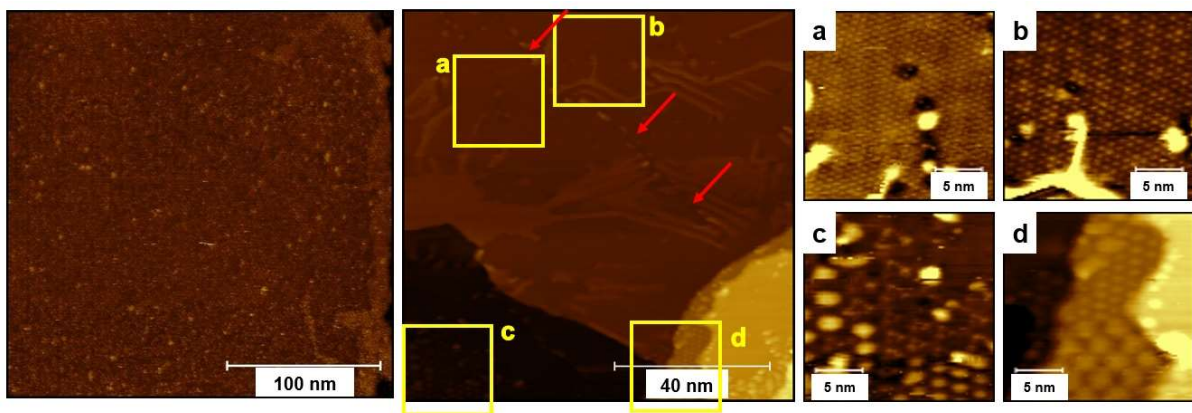
2.16b,c). Dzięki przeprowadzonym pomiarom udało się ustalić, iż uzyskanie ciągłej warstwy pokrywającej całe podłoże wymaga naporowania ilości odpowiadającej co najmniej 135 nm niklu.



Ryc. 2.16 Obrazy topograficzne AFM dla różnych grubości pokryć Ni(111) na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$: 40 (a) i 120 (b) nm niklu naniesionych na podłoże $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ i wygrzanych w 1270 K. (c) Histogram rozkładu wysokości (ciągła linia) wytworzonych struktur z zaznaczoną dystrybucją wysokości (linia przerywana).

2.3.2. Epitaksjalny grafen na „technicznym” podłożu Ni(111)/ α - $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$

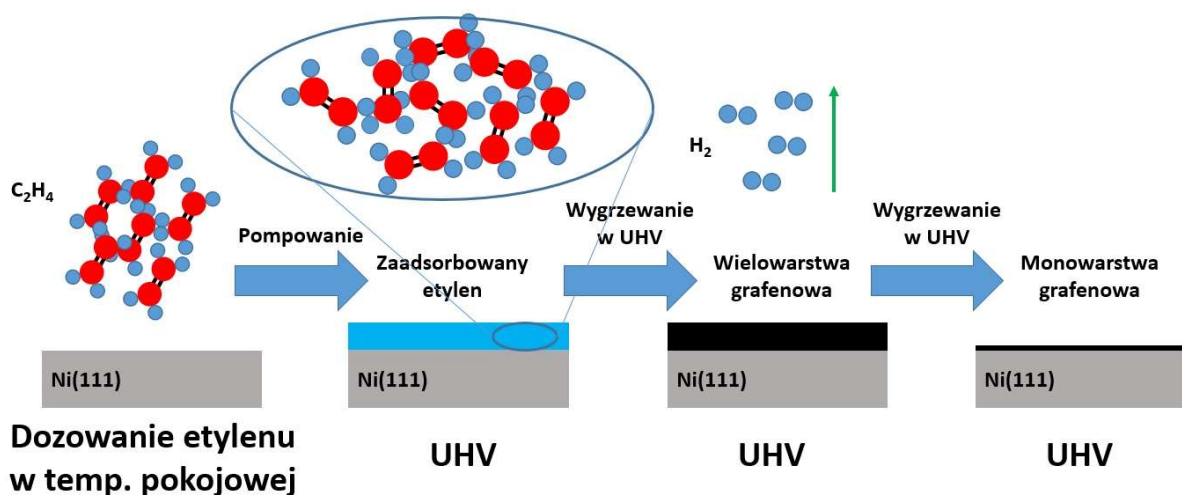
Badania wzrostu grafenu na cienkiej warstwie niklu wykonano w Zakładzie Fizyki Kryształów Wydziału Fizyki UAM. Wykorzystując warstwę odpowiadającą 120 nm niklu (**Ryc. 2.16c**) przeprowadzono eksperyment wzrostu grafenu. Mimo zastosowania elektrycznie nieprzewodzącego podłoża α - $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$, naparowana warstwa metalu pozwoliła na wykonanie wysokorozdzielczych pomiarów przy pomocy mikroskopii STM (patrz: 1.2.1). W tym celu podłoże umieszczono w komorze UHV, a powierzchnię oczyszczono z zaadsorbowanych z powietrza zanieczyszczeń poprzez wygrzanie w temperaturze 940 K do momentu, aż ciśnienie w komorze próżniowej wróciło do wartości bazowej. Następnie kilkakrotnie chwilowo podgrzewano próbkę do temperatury 1300 K do momentu, aż proces nie powodował zmiany ciśnienia. Grafen wytworzono poprzez termiczną dekompozycję C_2H_4 o ciśnieniu parcjnym 1×10^{-7} mbar w temperaturze 1020 K. Pomiary STM wykazały, że wytworzona warstwa niklu składa się z epitaksjalnych krystalitów charakteryzujących się płaską powierzchnią na szczycie, procedura odgazowywania pozostawiła jedynie niewielką ilość adsorbatów na powierzchni płaskich tarasów widocznych na **Ryc. 2.17** po lewej stronie. Po procesie termicznej dekompozycji etylenu powstała warstwa grafenowa składająca się z wielu domen różniących się strukturą (**Ryc. 2.17** lewa strona). Między innymi, można było zaobserwować grafen charakteryzujący się pojedynczą (**Ryc. 2.17a**) lub podwójną nadstrukturą moiré (**Ryc. 2.17b**). W innych obszarach obserwowano domeny charakteryzujące się nadstrukturami o odmiennych stałych sieciowych (**Ryc. 2.17c,d**).



Ryc. 2.17 Obrazy topograficzne STM cienkiej warstwy Ni na podłożu $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ po procedurze odgazowania w UHV oraz wielodomenowego grafenu wytworzonego na cienkiej warstwie Ni(111) na $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$. Lewa strona: Obraz powierzchni cienkiej warstwy niklu z widocznymi adsorbatami na powierzchni. Środek: Obraz powierzchni przedstawiający pokryte grafenem tarasy monoatomowe podłoża z zaznaczonymi wybranymi obszarami, które są pokazane w powiększeniu po prawej stronie na obrazach (a–d). Czerwonymi strzałkami zaznaczono granicę dwóch domen grafenowych. Parametry obrazowania: RT, $V_{\text{próbki}}=1.1$ V, $I_t=1.0$ nA.

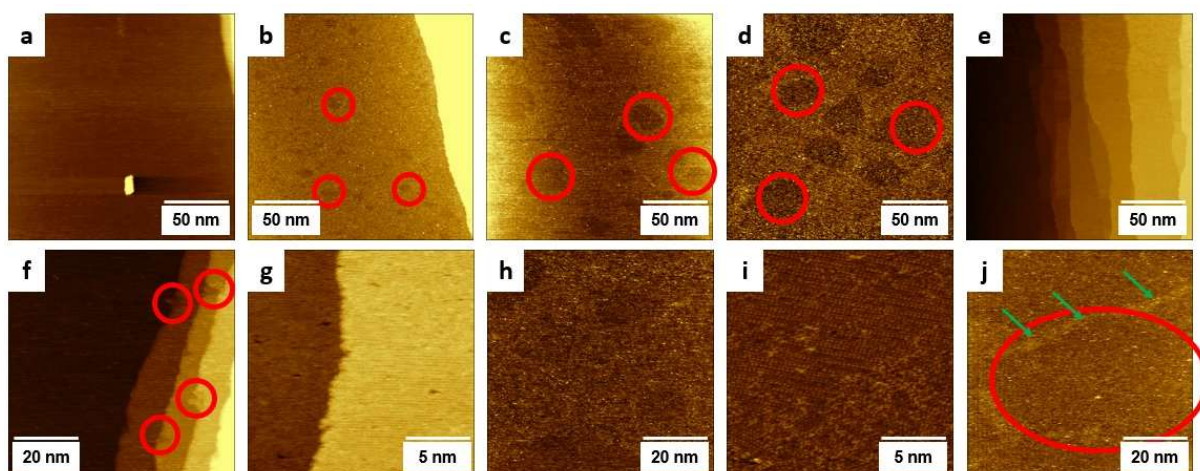
2.3.3. Optymalizacja warunków wzrostu epitaksjalnego grafenu na Ni(111)

W kolejnym etapie postanowiono zoptymalizować procedurę wytwarzania Gr na Ni(111) w celu uzyskania większych domen krystalicznych. Jak wykazano powyżej, wygrzewanie w atmosferze etylenu prowadzi do powstawania wielu domen grafenowych. Jest to związane z tworzeniem się wielu centrów nukleacji na powierzchni kryształu. Istnieje szereg prac dotyczących wzrostu nieuporządkowanego grafenu na podłożu Ni(111) (patrz: 1.1.3), zależy on od wielu czynników jak ciśnienie i temperatura podczas wygrzewania, jak również stężenie atomów węgla w obszarze około powierzchniowym. Dobrym przykładem jest praca Laerte L. Patera i współpracowników [120], którzy badali dynamikę wzrostu grafenu w zależności od tych parametrów. W oparciu o wczesne prace Langmuira [121] oraz Brunauera, Emmetta i Tellera [122], którzy badali adsorpcję, postanowiono zastosować odmienne podejście tj. poddać powierzchnię Ni(111) działaniu C_2H_4 w temperaturze pokojowej, odpompować komorę i następnie wygrzać warstwę w warunkach UHV w celu uzyskania termicznego rozpadu zaadsorbowanych molekuł. Tak wykonany eksperyment pozwalał na zaaplikowanie odpowiedniej dozy etylenu. Proces ten jest bardzo podobny do tego, który został wykorzystany w przypadku wzrostu grafenu na miedzi [18,20,40,41,123]. Do badań zastosowano monokryształ Ni(111). Schemat procesu przedstawia **Ryc. 2.18**.



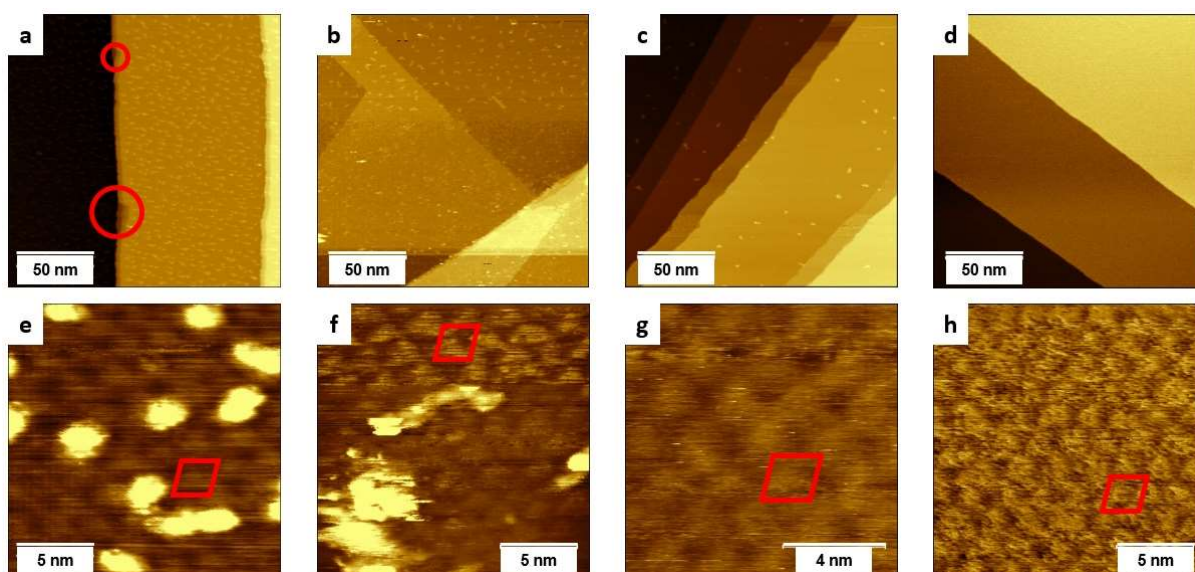
Ryc. 2.18 Schemat wytwarzania grafenu na powierzchni monokrystalu Ni(111).

W pierwszym eksperymencie dozowano C_2H_4 w ilości 225 L, co odpowiadało wystawienie próbki na ciśnienie 1.33×10^{-6} mbar przez 225 s. Jak zauważono, adsorpcja takiej ilości etylenu powoduje powstanie niezorganizowanej warstwy molekuł na powierzchni. Dodatkowo zaobserwowano powstawanie aglomeratów na krawędziach tarasów (**Ryc. 2.19a,f**). Wygrzanie tak powstałej struktury w temperaturze 1130 K w warunkach UHV prowadziło do pojawiania się niewielkich regularnych płatków grafenu na powierzchni tarasów. Wraz ze zwiększaniem temperatury wygrzewania, struktury te zwiększały swoją powierzchnię. Zauważono również, że obszar pomiędzy płatkami odznacza się większą chropowatością. Po dodatkowym wygrzewaniu w temperaturze 1230 K powstałe płatki pokrywały prawie całą powierzchnię, z charakterystycznymi granicami pomiędzy domenami (**Ryc. 2.19 b-e, g-j**).



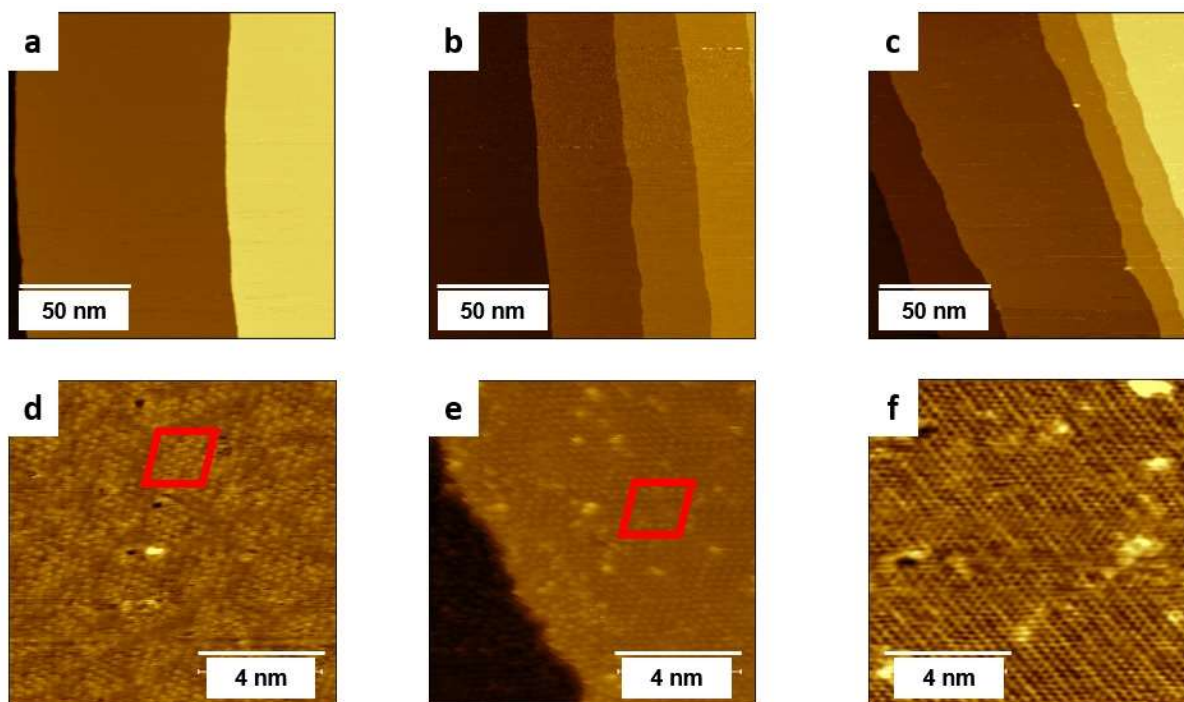
Ryc. 2.19 Obrazy topograficzne STM monokryształu Ni(111) po ekspozycji na 225 L etylenu w temperaturze pokojowej (a,f) i wygrzewaniu w 1130 K (b,g), 1185 K (c,h), 1230 K (d,i) i ponownie 1230 K (e,j). Czerwonymi okręgami na obrazie (f) zaznaczono aglomeraty etylenu, a na obrazach (b-d,j) rosące płatki grafenu. Zielonymi strzałkami zaznaczono granicę pomiędzy dwoma płatkami grafenowymi (j). Parametry obrazowania: RT, +0.7 V, 0.5 nA (a,f), +0.8 V, 0.5 nA (b), -1.0 V, 1.0 nA (c,d,h), -1.0 V, 0.7 nA (e,i), -0.4 V, 0.5 nA (g), -0.9 V, 0.5 nA (j).

W kolejnym eksperymencie kryształ Ni(111) wystawiono na większą dawkę etylenu – 2707 L – co pozwoliło na wytworzenie wielowarstwowej struktury grafenowej. Podobnie jak w przypadku mniejszej dozy, po ekspozycji na gaz próbkę wygrzewano w warunkach UHV. Po wygrzaniu w temperaturze 880 K można było zaobserwować liczne aglomeraty, zarówno na krawędziach tarasów podłoża, jak i w obrębie samych tarasów. Pomiędzy aglomeratami widoczna była nadstruktura moiré o okresie około 2 nm, która wskazywała na powstanie wielowarstwowej struktury Gr. Brak widocznych granic domenowych na powierzchni wskazywał na powstanie struktury jednodomenowej (**Ryc. 2.20a,e**). Wygrzewanie w temperaturze kolejno w 930 K (**Ryc. 2.20b,f**) oraz 1000 K (**Ryc. 2.20c,g**) pozwoliło w znacznym stopniu uporządkować powstałą warstwę i zmniejszyć ilość aglomeratów na powierzchni. Zaobserwowano również, że część płatków grafenu nakłada się na niższe warstwy (**Ryc. 2.20b**). Dalsze wygrzewanie aż do temperatury 1085 K pozwoliło na całkowite pozbycie się adsorbatów z powierzchni wytworzonego grafenu (**Ryc. 2.20d**), ale nie prowadziło do zmian nadstruktury moiré, która wciąż miała taki sam period (**Ryc. 2.20h**).



Ryc. 2.20 Obrazy topograficzne STM monokryształu Ni(111) po ekspozycji na 2707 L etylenu w temperaturze pokojowej i wygrzaniu w 880 K (a,e), 930 K (b,f), 1000 K (c,g) i 1085 K (d,h). Czerwonym rombem zaznaczono komórkę elementarną nadstruktury moiré wielowarstwowego grafenu. Parametry obrazowania: RT, -1.0 V, 0.7 nA (a), +1.0 V, 1.3 nA (b,f), +1.0 V, 0.7 nA (c), -1.0 V, 0.7 nA (d,h), -1.0 V, 0.2 nA (e), -1.0 V, 0.4 nA (g).

W kolejnym etapie eksperymentu podjęto próbę zmniejszenia grubości wielowarstwowego grafenu do pojedynczej warstwy poprzez wygrzanie układu w wysokiej temperaturze, promującej dyfuzję węgla w głąb podłoża. Podgrzanie do temperatury 1150 K doprowadziło do zaniku nadstruktury moiré, powstała warstwa nie była jednak całkowicie uporządkowana (**Ryc. 2.21a,d**). Opierając się na zależności temperaturowej rozpuszczalności atomów węgla w kryształach niklu [25,39], temperaturę zwiększono najpierw do 1270 K, a następnie 1320 K. Maksymalna temperatura wygrzewania wybrana została tak, aby nie przekraczała temperatury całkowitej dyfuzji węgla w głąb metalu, ale była wyższa od temperatury formowania się grafenu monowarstwowego. Zauważono, że podczas wygrzewania w temperaturze 1270 K grafen wytworzył jednolitą warstwę, która charakteryzowała się topografią opisaną przez Bianchiniego i współpracowników [43], w przypadku której atomy węgla znajdują się w położeniach „top-fcc” i „top-hcp” względem podłoża (**Ryc. 2.21e**). Wygrzanie w 1320 K pozwoliło na zmianę konfiguracji na „top-bridge” (**Ryc. 2.21f**).



Ryc. 2.21 Obrazy topograficzne STM wielowarstwowego Gr na Ni(111) po wygrzewaniu w 1150 K (a,d), 1270 K (b,e) i 1320 K (c,f). Czerwonym rombem zaznaczono komórkę elementarną nadstruktury moiré wielowarstwowego grafenu, która zanika około temperatury 1150 K. Parametry obrazowania: RT, -1.0 V, +1.0 nA (a), +1.0 V, 1.3 nA (b), -1.25 V, 1.3 nA (c, e, f), -1.2 V, 1.0 nA (d).

Podsumowując rozdział, wykonane badania pokazały zależność pomiędzy ilością niklu naparowanego na podłoże $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ oraz temperaturą wygrzewania po naniesieniu a kształtem i wielkością powstałych struktur. Sekwencyjne nanoszenie i wygrzewanie warstw o grubości 10 nm prowadzi do wzrostu wysp, których rozmiar nie przekracza dwóch mikrometrów. Naniesienie warstwy o grubości 40 nm w jednym cyklu parowania i wygrzanie naparowanego materiału skutkuje epitaksjalnym wzrostem 3-wymiarowych wysp o wysokości nie przekraczającej 150 nm, wskazując, iż jest to wysokość graniczna, dla której wygrzana warstwa kompensuje powstające niedopasowanie stałych sieciowych, pozwalając na wzrost epitaksjalnej warstwy. Naparowanie i wygrzanie 120 nm skutkuje powstaniem monokrystalicznej warstwy z lokalnie występującymi dziurami. Wykorzystując tak przygotowane podłoże pokazano, opierając się na wcześniejszych pracach dotyczących wzrostu Gr na podłożu Ni(111) [45–48,50], że poprzez wygrzewanie w etylenie można na cienkiej warstwie Ni wytworzyć wielodomenowy i wielowarstwowy grafen. Uzupełniające eksperymenty z wykorzystaniem monokryształu Ni(111) pozwoliły zoptymalizować proces wzrostu Gr poprzez zbadanie zależności powstałych struktur od ilości zaadsorbowanego

w temperaturze pokojowej na powierzchni i wygrzanego po zaadsorbowaniu C_2H_4 . Dla dozy 225 L obserwowano wzrost płatków Gr, które zwiększały swoje rozmiary wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania. W przypadku dozy 2707 L obserwowano wzrost wielowarstwowego grafenu, który ulegał stopniowej dekompozycji w wyższych temperaturach, przekształcając się w Gr jednowarstwowy o wysokim stopniu uporządkowania strukturalnego. Wygrzewanie w temperaturze 1320 K pozwoliło natomiast na obserwację zmiany położenia grafenu względem podłoża. Uzupełnieniem i dopełnieniem wykonanych badań byłoby wytworzenie jednowarstwowego grafenu na cienkiej warstwie Ni(111) na α - $Al_2O_3(0001)$ i następane wytrawienie metalu w celu zbadania elektronowych właściwości Gr znajdującego się bezpośrednio na podłożu elektrycznie nieprzewodzącym.

2.4. Cienka warstwa miedzi na Si(100) jako potencjalne podłoże dla wzrostu grafenu

Wyniki opublikowano w pracy Z. Miłosz et al., *Scanning tunneling microscopy study of Cu-induced surface restructuring of Si(100)-(2×1)*, **Appl. Surf. Sci.** 480 (2019) 1156–1161 [124].

Badania opisane w poniższym rozdziale wykonywane były we współpracy z ówczesnym studentem Wydziału Fizyki UAM – Ignacym Zgrajkiem. Pierwotna interpretacja wyników została opisana w roku 2016 w jego pracy licencjackiej pod tytułem: „Zastosowanie skaningowej mikroskopii tunelowej do badania wzrostu miedzi na powierzchni Si(100)” [125]. Dokładniejsza analiza danych pozwoliła na sformułowanie nowej interpretacji uzyskanych wyników, co zostało opisane w późniejszej publikacji [124].

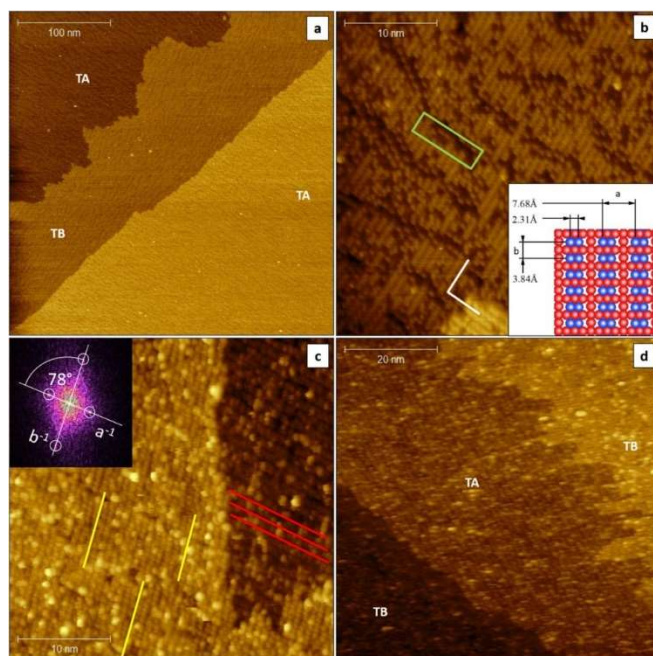
Układy metal–półprzewodnik, w tym warstwy miedzi nanoszone na podłoża krzemowe, były wielokrotnie badane [126–134] i mimo upływu 30 lat od pierwszych badań układy te nadal znajdują się w kręgu zainteresowań badaczy [135–139]. W tym czasie stworzony został między innymi diagram fazowy struktur obserwowanych dla różnych pokryć Cu na Si(100) [140]. W latach 80-tych ubiegłego wieku układ ten badany był przez grupę Hanbückena [141–143], natomiast w latach 90-tych badania te były kontynuowane przez grupę Ichinokawy [140,144,145]. Ponadto zainteresowanie tym układem wykazały też, w mniejszym stopniu, inne grupy [146–149]. Czysta powierzchnia krzemu o orientacji krystalograficznej (100) charakteryzuje się rekonstrukcją powierzchniową (2×1) [150,151]. Gdy podłoże jest silnie domieszkowane lub zanieczyszczone atomami metali (na przykład niklu), na powierzchni mogą pojawiać się liniowe defekty (ang. Vacancy Line Defects – VLDs) [152–155]. Dotychczasowe badania wykazały, że nanoszenie miedzi na krzem w podwyższonej temperaturze i szybkie ochładzanie do temperatur pokojowych powoduje powstawanie krzemku miedzi CuSi na podłożu Si(100). W przypadku długiego wygrzewania układu po naniesieniu lub po przekroczeniu temperatury około 870 K, obserwowano jedynie występowanie rekonstrukcji (2×1) pochodzącej od czystego podłoża [145]. Układ bez rekonstrukcji powierzchniowej widocznej w dyfrakcji niskoenergetycznych elektronów (LEED) wytworzony został dla pokryć większych od 1 ML w temperaturach poniżej około 720 K. W przypadku nanoszenia miedzi na podłoże znajdujące się w wyższej temperaturze (około 770 K), obserwowano powstawanie

rozmaitych rekonstrukcji powierzchniowych, takich jak (2×2), (6×2), czy c(12×10) [140]. Dla wyższych pokryć Cu obserwowano powstanie trójwymiarowych krystalitów CuSi [144].

W ramach niniejszej pracy, prowadzono badania wzrostu Cu na Si(100) z wykorzystaniem aparatury UHV w ZFK UAM (patrz: 1.3.3). W trakcie badań wykorzystywano wcześniej przygotowane podłoża Si(100). Powierzchnia Si(100) charakteryzuje się rekonstrukcją powierzchniową (2×1) (wstawka **Ryc. 2.22b**) występującą na tarasach typu „A” i „B”. Rekonstrukcja powierzchniowa (2×1) powstaje z par atomów, tzw. dimerów ułożonych w rzędy, prostopadłych i równoległych do krawędzi tarasów [156] (**Ryc. 2.22a**). Wykorzystane podłoże odznaczało się występowaniem liniowych defektów (VLD) (**Ryc. 2.22b**), powstałych najprawdopodobniej na skutek oddziaływania z borem, którym podłoże było silnie domieszkowane [157], lub migracją śladowych ilości niklu obecnego na nośniku próbek po wcześniejszych eksperymentach [152–155]. Obserwowana topografia podłoża Si(100) jest typową dla krzemu czyszczonego metodą chwilowego podgrzewania do wysokich temperatur w warunkach UHV [158].

W pierwszej kolejności Cu parowano na podłoże znajdujące się w temperaturze pokojowej, w ilości odpowiadającej ułamkowi monowarstwy atomowej. Z wykorzystaniem mikroskopii STM zaobserwowano, że po naparowaniu widoczne wcześniej defekty VLD zniknęły, a rzędy dimerów zaczęły zmieniać swoją strukturę. Na tarasach typu „A” obserwowano powstawanie nanodrutów układających się wzdłuż rzędów dimerów. Na tarasach typu „B” struktura rzędów dimerów uległa z kolei znacznej deformacji, przez co przestały układać się w one linie proste (**Ryc. 2.22c**). Dwuwymiarowa transformata Fouriera obrazu powierzchni wykazała ponadto, że proporcje odległości międzyatomowych charakterystyczne dla rekonstrukcji (2×1) uległy zmianie z 2 do 1.5. Co więcej, kąt między osiami również uległ deformacji i zmniejszeniu z 90 do 78° (wstawka **Ryc. 2.22c**). Wskazywać to może na częściową transformację powierzchni w kierunku struktury (1×1). Dotychczasowe badania wzrostu miedzi w temperaturze pokojowej wskazywały na możliwość transformacji powierzchni zarówno do struktury (1×1), jak i struktury niezorganizowanej [140,145,148]. Doniesienia te opierały się jednak jedynie na badaniach LEED. Jeśli chodzi o różnicę w strukturze tarasów „A” i „B” po naparowaniu Cu, to może ona być spowodowana tym, że tarasy „B” – z uwagi na ułożenie rzędów atomowych – mogą łatwiej przebudowywać się

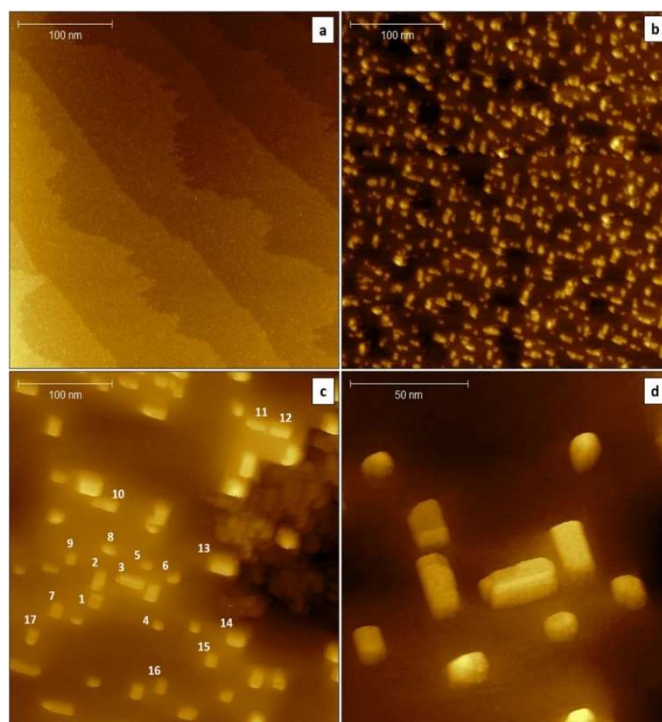
w kierunku prostopadłym do krawędzi tarasu. Poza opisanymi strukturami, na badanej powierzchni zaobserwowano także wzrost większych cząstek, które mogą składać się z atomów miedzi, krzemu lub ich mieszaniny (**Ryc. 2.22d**).



Ryc. 2.22 Obrazy topograficzne STM przedstawiające (a) monoatomowe stopnie Si(100) z dwoma charakterystycznymi typami krawędzi („A” i „B”), (b) strukturę atomową rekonstrukcji powierzchniowej (2×1), (c) i (d) strukturę powierzchni po naniesieniu miedzi w ilości poniżej jednej monowarstwy atomowej w temperaturze pokojowej. Wstawka w (b) przedstawia model rekonstrukcji Si(100)-(2×1). Zielonym prostokątem oznaczono liniowy defekt typu VLD. Białe linie wskazują na wzajemny obrót rzędów dimerów na sąsiednich tarasach krzemu o 90°. Na obrazie (c) żółte linie na tarasie typu B wskazują na odchylenie rzędów dimerów od linii prostej, a czerwone linie na tarasach typu A wskazują na przerwy pomiędzy rzędami. Wstawka w (c) przedstawia dwuwymiarową transformatę Fouriera obrazu powierzchni [124]. Parametry obrazowania: RT, +0.7 V, 0.4 nA (a), +1.0 V, 1.0 nA (b-d).

Następnie na tak przygotowaną powierzchnię naniesiono miedź w ilości odpowiadającej kilku warstwom atomowym w temperaturze pokojowej (**Ryc. 2.23a**) oraz powtórnie przy temperaturze podłoża 770 K (**Ryc. 2.23b**). Zaobserwowano wzrost chropowatości powierzchni oraz powstawanie trójwymiarowych cząstek. Bazując na wcześniejszych publikacjach [141–144,146] struktury te przypisano krystalizującemu krzemkowi miedzi. Dodatkowe krótkie wygrzanie próbki w temperaturze 1270 K skutkowało zmniejszeniem ilości krystalitów i zwiększeniem ich rozmiarów, z jednoczesnym częściowym wygładzeniem się powierzchni pomiędzy wyspami (**Ryc. 2.23c,d**). Wskazuje to na wysoką stabilność termiczną powstałych

krystalitów, które nie ulegają dekompozycji w temperaturach do 1270 K. Co ciekawe, stosunki długości krawędzi powstałych struktur odpowiadały wcześniej opisanym przez różnych autorów rekonstrukjom powierzchniowym występującym w układzie Cu/Si(100): (2×1) (stosunek: 2:1), (6×2) (stosunek: 3:1), c(12×10) (stosunek: 1.2:1) oraz ich wielokrotnościami (Tabela 1).



Ryc. 2.23 Obrazy topograficzne STM przedstawiające (a) powierzchnię krzemu Si(100)-(2×1) po naniesieniu miedzi w ilości niepełnej warstwy w temperaturze pokojowej, (b) powierzchnię po dodatkowym naniesieniu kilku monowarstw atomowych miedzi przy temperaturze podłoża 770 K oraz (c i d) po podgrzaniu układu do 1270 K. Numery na rysunku (c) odpowiadają numerom w Tabela 1 [124]. Parametry obrazowania: RT, +0.7 V, 0.4 nA (a), +1.0 V, 1.0 nA (b-d).

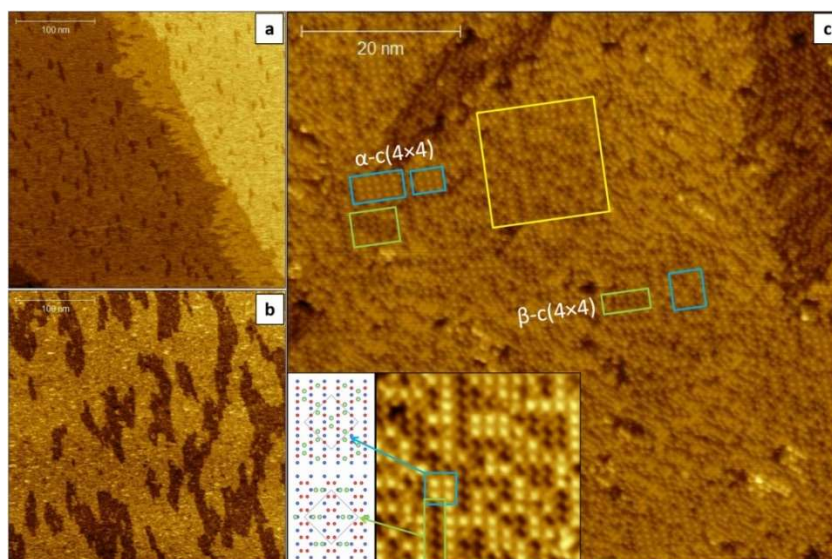
Tabela 1

Porównanie proporcji wymiarów lateralnych (a i b) krystalitów oraz sugerowane odpowiadające im rekonstrukcje powierzchniowe [124].

Nr krystalitu #	a:b	Rekonstrukcja	Nr krystalitu #	a:b	Rekonstrukcja
1	1.14	c(12×10)	10	3.16	(6×2)
2	1.57	podwójne (6×2)	11	2.04	(2×1)
3	2.25	podwójne c(12×10)	12	2.14	(2×1)

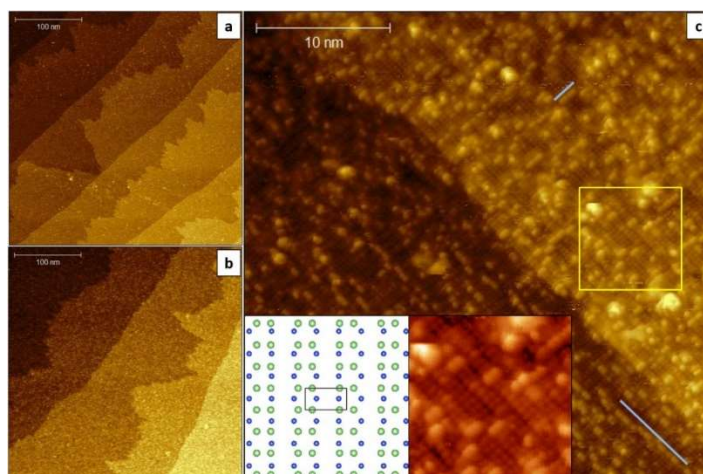
4	1.45	podwójne (6x2)	13	2.73	(6x2)
5	1.29	c(12x10)	14	1.99	(2x1)
6	1.01	(1x1)	15	1.02	(1x1)
7	1.18	c(12x10)	16	1.13	c(12x10)
8	1.47	podwójne (6x2)	17	0.97	(1x1)
9	1.22	c(12x10)			

W celu sprawdzenia, czy temperatura naparowania pierwszej warstwy Cu ma wpływ na dalszy wzrost warstw miedzi w wysokich temperaturach, wykonano eksperyment, w ramach którego naparowano Cu na czyste podłoże Si(100) znajdujące się w temperaturze 770 K, w dwóch cyklach naparowania po mniej niż 1 monowarstwie atomowej (**Ryc. 2.24a** i **b**). Po naparowaniu na tarasach podłoża zaobserwowano pojawienie się położonych topograficznie niżej w stosunku do krzemu obszarów (**Ryc. 2.24b**). W trakcie dodatkowego wygrzewania w 770 K obszary te zaczęły zwiększać swoje rozmiary. Dokładna analiza ich struktury pozwoliła na zaobserwowanie w ich obrębie rekonstrukcji powierzchniowych α - i β -c(4x4) (**Ryc. 2.24c**), które wcześniej obserwowane były dla kryształów krzemu zanieczyszczonych borem lub węglem [157,159]. Tego typu struktury nie były jednak obserwowane dla czystych podłoży Si(100) używanych do badań opisanych w niniejszej pracy, w związku z czym można powiązać powstałe rekonstrukcje z naparowaniem na podłoże miedzi. Warto zaznaczyć, że jednym z parametrów, których nie można było określić dokładnie w ramach prowadzonych badań była prędkość chłodzenia próbki, która – jak pokazano [140,145] – może mieć znaczący wpływ na morfologię próbki.



Ryc. 2.24 Obrazy topograficzne STM przedstawiające (a) powierzchnię Si(100)-(2×1) po naniesieniu Cu w dwóch cyklach po < 1 monowarstwie atomowej przy temperaturze podłoża 770 K, (b) układ po dodatkowym wygrzaniu w temperaturze 770 K przez 5 minut i (c) rekonstrukcję c(4×4), α- (niebieskie prostokąty) oraz β- (zielone prostokąty). Wstawka w (c) przedstawia powiększenie obszaru zaznaczonego na rysunku żółtym kwadratem oraz modele obserwowanych rekonstrukcji powierzchniowych [124]. Parametry obrazowania: RT, +0.7 V, 0.4 nA (a), +1.0 V, 1.0 nA (b-d).

W kolejnym eksperymencie na podłożu Si(100) podgrzane do temperatury 770 K naparowano Cu w dwóch cyklach po > 1 monowarstwie atomowej (**Ryc. 2.25a,b**). Po naniesieniu nie zaobserwowano znaczącej zmian w topografii powierzchni. Widoczna była jedynie zmiana chropowatości powierzchni wskutek pojawienia się na niej nanocząstek. Dokładana analiza wykazała, że powstające struktury układają się prostopadle do rzędów dimerów. Dodatkowo wcześniej obserwowana rekonstrukcja powierzchni (2×1) uległa częściowej relaksacji tworząc rekonstrukcję bliską (1×1) (**Ryc. 2.25c**). Wynika z tego, że nanoszenie miedzi w temperaturze 770 K promuje relaksację powierzchni do struktury, która występuje w części litej krzemu.



Ryc. 2.25 Obrazy topograficzne STM przedstawiające (a) powierzchnię Si(100)-(2×1) po naniesieniu Cu w ilości > 1 monowarstwa atomowa przy temperaturze podłoża 770 K, (b) powierzchnię po podwojeniu ilości naniesionej miedzi względem (a) i (c) rekonstrukcją powierzchniową zbliżoną do (1×1), lokalnie pokrytą wyspami i nanodrutami (przykładowe nanodrutu rosną wzdłuż zaznaczonych niebieskich linii). Wstawka w (c) przedstawia obszar zaznaczony żółtym kwadratem na rysunku oraz model rekonstrukcji powierzchniowej [124]. Parametry obrazowania: RT, +0.7 V, 0.4 nA (a), +1.0 V, 1.0 nA (b-d).

Reasumując przeprowadzone badania, nanoszenie Cu w ilości mniejszej niż monowarstwa atomowa na podłoża Si(100) znajdujące się w temperaturze pokojowej prowadzi do dezorganizacji powierzchni. W zależności od typu tarasu krzemu („A” lub „B”) obserwowane zmiany strukturalne mają inny charakter. Wykorzystanie niezorganizowanej powierzchni jako podłoża do nanoszenia Cu w wysokiej temperaturze prowadzi do powstawania trójwymiarowych struktur krzemku miedzi. Dla odróżnienia, nanoszenie miedzi w ilości nieprzekraczającej monowarstwę na podłoża znajdujące się w temperaturze 770 K prowadzi do powstania rekonstrukcji powierzchniowej c(4×4), która nie była dotąd opisana dla układu Cu/Si(100). Naniesienie większej ilości miedzi w temperaturze 770 K skutkuje natomiast rekonstrukcją powierzchni w kierunku układu (1×1).

3. Podsumowanie

Celem pracy doktorskiej było wytworzenie i scharakteryzowanie układów opartych na epitaksjalnym grafenie, ze szczególnym uwzględnieniem mechanizmów wzrostu i interkalacji warstwy grafenowej, a także wytworzenie nowych podłoży dla wzrostu grafenu. Z wykorzystaniem metod STM, LEED oraz LEEM, zbadano między innymi mechanizmy interkalacji grafenu na Ru(0001) atomami żelaza i tlenu, określono wpływ warstwy grafenowej na segregację i utlenianie żelaza ze stopu powierzchniowego Fe–Pt(111) podczas wygrzewania w atmosferze tlenu molekularnego, zbadano wzrost grafenu na cienkiej epitaksjalnej warstwie Ni(111) wytworzonej na nieprzewodzącym podłożu α -Al₂O₃(0001) i zoptymalizowano, z wykorzystaniem monokryształu Ni(111), parametry wzrostu grafenu pod kątem uzyskania warstwy strukturalnie jednorodnej. Poza tym podjęto próbę wytworzenia cienkiej epitaksjalnej warstwy miedzi na powierzchni krzemu Si(001) i zaobserwowano tworzenie się różnych, także wcześniej nie opisanych, struktur CuSi.

Gr/Ru(0001): Wykorzystany w pracy grafen był wytwarzany za pomocą dwóch metod: termicznej dekompozycji C₂H₄ oraz segregacji atomów węgla z wnętrza kryształu Ru(0001) na powierzchnię i ich organizacja w strukturę Gr. Zbadano mechanizmy interkalacji atomami żelaza oraz tlenu, gdzie w przypadku O₂ pokazano różnicę w przebiegu procesu w zależności od metody wytworzenia grafenu. Zaobserwowano, że w przypadku grafenu powstałego z dekompozycji etylenu atomy Fe wnikają pod powierzchnię poprzez istniejące defekty w strukturze płatków Gr oraz poprzez krawędzie płatków, natomiast tego typu grafen nie ulega interkalacji tlenem, co jest prawdopodobnie związane z silnym wiązaniem się atomów krawędziowych grafenu do podłoża Ru(0001). Wykazano ponadto, że żelazo pod płaszczyzną grafenową rośnie pseudomorficznie, przenosząc charakterystyczną nadstrukturę moiré obserwowaną dla grafenu rosnącego bezpośrednio na podłożu Ru(0001). W przypadku grafenu powstałego wskutek segregacji atomów węgla z wnętrza podłoża pokazano, że interkalacja tlenem przebiega dwuetapowo: w pierwszym etapie objętość pod płatkami wysyca się tlenem (ulegającym dysocjacji na odkrytych obszarach podłoża Ru(0001) i migrującym pod płatki Gr), a w drugim grafen relaksuje naprężenia powstałe z niedopasowania stałych sieciowych. Badania magnetycznych właściwości układu Gr na Ru(0001) interkalowanego żelazem wykazały, istnienie wysokiego prawdopodobieństwa

występowania prostopadłej anizotropii magnetycznej lub uporządkowania antyferromagnetycznego w cienkiej warstwie żelaza uwięzionego w ograniczonej objętości.

Gr/Pt(111) i Gr/FePt(111): Podobnie jak w przypadku podłoża Ru(0001), do badań na Pt(111) użyto zarówno grafenu wytworzonego poprzez termiczną dekompozycję etylenu, jak i segregację węgla z wnętrza kryształu. Pierwszy rośnie w nieusystematyzowanej wielodomenowej strukturze, drugi występuje w postaci wysoce-uporządkowanych płatków obróconych o określone kąty względem podłoża, co zostało potwierdzone metodami LEEM, LEED i STM. Jak pokazano, płatki grafenu mogą być interkalowane przez atomy żelaza, które podczas wygrzewania w temperaturach > 800 K wnikają pod powierzchnię platyny, prowadząc do powstania stopu powierzchniowego Fe–Pt(111). W pracy pokazano, że grafen stanowi efektywną barierę chroniącą powierzchnię stopu przed utlenianiem (segregacją atomów żelaza na powierzchnię i tworzeniem się tlenku żelaza FeO) podczas wygrzewania w tlenie molekularnym. Co więcej, badania wykazały, że Gr o niskim stopniu uporządkowania strukturalnego może być także wytworzony bezpośrednio na wcześniej przygotowanym podłożu FePt(111) i pełnić podobną funkcję ochronną.

Gr/Ni(111) i Gr/Ni/ α -Al₂O₃(0001): W badaniach realizowanych z wykorzystaniem monokryształu Ni(111) pokazano zależność pomiędzy ilością dostarczonego etylenu i temperaturą wygrzewania a kształtem i wielkością rosnących płatków Gr. Równoległe realizowane prace wykazały możliwość wytworzenia monokrystalicznej epitaksjalnej warstwy Ni(111) na nieprzewodzącym podłożu α -Al₂O₃(0001). Zaobserwowano, że podczas sekwencyjnego nanoszenia i wygrzewania warstw niklu o grubości 10 nm utrzymuje się nieciągłą strukturę składającą się z wysp o wielkości nie przekraczającej dwa mikrometry. Badanie warstwy o grubości 40 nm naporowanej w czterech cyklach pozwoliło z kolei na obserwację silnej aglomeracji metalu na podłożu, co objawiało się wzrostem trójwymiarowych wysp. Jak zauważono, wysokość wytwarzanych struktur nie przekraczała 150 nm, wskazując że jest to wysokość graniczna, dla której wygrzana warstwa może rosnąć w postaci warstwy ciągłej. W istocie, naporowana warstwa odpowiadająca 120 nm była ciągła i charakteryzowała się obecnością jedynie sporadycznie występujących dziur. W ramach przeprowadzonych badań pokazano, że wygrzewanie w atmosferze etylenu układu Ni/ α -Al₂O₃(0001) prowadzi do powstania wielodomenowych i wielowarstwowych struktur grafenowych na powierzchni.

Wskazuje to na możliwość wykorzystania warstwy Ni(111) na $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ jako niskokosztowego zamiennika dla drogich monokryształów, a wytrawienie warstwy niklu mogłoby prowadzić do otrzymania grafenu bezpośrednio na nieprzewodzącym podłożu. Po dozowaniu 225 L C_2H_4 i wygrzaniu obserwowano wzrost niewielkich płatków grafenowych, które w trakcie wygrzewania w wyższych temperaturach zwiększały swoje rozmiary. W przypadku dozy 2707 L, w pierwszym stadium obserwowano wzrost wielowarstwy bez widocznej struktury domenowej. Jak pokazano, dodatkowe wygrzewanie w wyższych temperaturach powoduje stopniową dekompozycję wielowarstwy i prowadzi do powstania warstwy pojedynczej. Uzupełnieniem i dopełnieniem wykonanych badań byłoby wytworzenie grafenu metodą termicznej dekompozycji zaadsorbowanego etylenu na podłożu Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$, a następnie wytrawienie metalu w celu zbadania właściwości transportowych tak wytworzonej warstwy Gr.

Cu/Si(100): Przeprowadzone badania wykazały, że zarówno parowanie Cu na podłożu Si(100) znajdujące się w temperaturze pokojowej, jak i wysokiej temperaturze, nie skutkuje powstaniem epitaksjalnej warstwy metalu, a jedynie krzemków miedzi o zróżnicowanej strukturze. Nanoszenie miedzi w temperaturze pokojowej i w ilości mniejszej niż monowarstwa prowadziło do dezorganizacji powierzchni, a zmiany strukturalne zależą od typu tarasu („A” lub „B”). Wykorzystanie niezorganizowanej powierzchni jako podłoża do nanoszenia miedzi w wysokiej temperaturze prowadziło z kolei do powstawania trójwymiarowych struktur krzemku miedzi. Naniesienie miedzi w ilości nieprzekraczającej monowarstwę w temperaturze 770 K bezpośrednio na czyste podłożu Si(100) powoduje tworzenie się rekonstrukcji $c(4\times 4)$ – dotąd nieopisanej dla układu Cu/Si(100) – a naniesienie większej ilości prowadzi do częściowej relaksacji powierzchni do układu (1×1) .

Perspektywy kontynuacji badań i wykorzystania wyników: Przeprowadzone badania podstawowe dostarczyły wielu nowych informacji na temat układów opartych na epitaksjalnym grafenie, wyniki których mogą stanowić podstawę dla dalszych badań ukierunkowanych na zastosowania praktyczne. W szczególności badania dotyczące wytworzenia grafenu na nieprzewodzącym elektrycznie podłożu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ mogą przyczynić się do rozwoju nowych układów elektronicznych, dlatego będą kontynuowane w zakresie opracowania metody usuwania warstwy niklu z pomiędzy warstwy Gr i podłoża,

pomiarów strukturalnych Gr/ α -Al₂O₃(0001) i elektrycznych. Planowane są również dalsze pomiary magnetyczne układu Gr/Fe/Ru(0001) dające jasną informację na temat anizotropii magnetycznej wysp Fe pod grafenem. Bezpośrednie zastosowania praktyczne może znaleźć wytwarzanie warstwy grafenowej (lub grafenopodobnej) na powierzchni stopów FePt, która zabezpiecza przed jej utlenianiem.

Bibliografia

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field in atomically thin carbon films, *Science* (80-.). 306 (2004) 666–669. doi:10.1126/science.1102896.
- [2] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A.A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature*. 438 (2005) 197–200. doi:10.1038/nature04233.
- [3] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science* (80-.). 321 (2008) 385–388. doi:10.1126/science.1157996.
- [4] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, A.K. Geim, Fine structure constant defines visual transparency of graphene, *Science* (80-.). 320 (2008) 1308. doi:10.1126/science.1156965.
- [5] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat. Mater.* 6 (2007) 183–191. doi:10.1038/nmat1849.
- [6] A.K. Geim, Nobel Lecture: Random walk to graphene, *Rev. Mod. Phys.* 83 (2011) 851–862. doi:10.1103/RevModPhys.83.851.
- [7] G. Eda, G. Fanchini, M. Chhowalla, Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 270–274. doi:10.1038/nnano.2008.83.
- [8] Y. Wang, R. Yang, Z. Shi, L. Zhang, D. Shi, E. Wang, G. Zhang, Super-elastic graphene ripples for flexible strain sensors, *ACS Nano*. 5 (2011) 3645–3650. doi:10.1021/nn103523t.
- [9] Q. Bao, K.P. Loh, Graphene photonics, plasmonics, and broadband optoelectronic devices, *ACS Nano*. 6 (2012) 3677–3694. doi:10.1021/nn300989g.
- [10] S. Novikov, N. Lebedeva, A. Satrapinski, J. Walden, V. Davydov, A. Lebedev, Graphene based sensor for environmental monitoring of NO₂, *Sensors Actuators, B Chem.* 236 (2016) 1054–1060. doi:10.1016/j.snb.2016.05.114.
- [11] A.C. Ferrari, D.M. Basko, Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, *Nat. Nanotechnol.* 8 (2013) 235–246. doi:10.1038/nnano.2013.46.
- [12] R. Beams, L. Gustavo Caçado, L. Novotny, Raman characterization of defects and dopants in graphene, *J. Phys. Condens. Matter.* 27 (2015). doi:10.1088/0953-8984/27/8/083002.
- [13] M. Gyamfi, T. Eelbo, M. Waniowska, R. Wiesendanger, Inhomogeneous electronic properties of monolayer graphene on Ru(0001), *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 83 (2011) 153418. doi:10.1103/PhysRevB.83.153418.
- [14] S. Günther, S. Dänhardt, M. Ehrensperger, P. Zeller, S. Schmitt, J. Winterlin, High-temperature scanning tunneling microscopy study of the ordering transition of an amorphous carbon layer into graphene on ruthenium(0001), *ACS Nano*. 7 (2013) 154–

164. doi:10.1021/nn303468j.
- [15] B. Borca, F. Calleja, J.J. Hinarejos, A.L. Vázquez De Parga, R. Miranda, Reactivity of periodically rippled graphene grown on Ru(0001), *J. Phys. Condens. Matter*. 21 (2009). doi:10.1088/0953-8984/21/13/134002.
- [16] G.W. Cushing, V. Johánek, J.K. Navin, I. Harrison, Graphene growth on Pt(111) by ethylene chemical vapor deposition at surface temperatures near 1000 K, *J. Phys. Chem. C*. 119 (2015) 4759–4768. doi:10.1021/jp508177k.
- [17] R. Addou, A. Dahal, P. Sutter, M. Batzill, Monolayer graphene growth on Ni(111) by low temperature chemical vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012). doi:10.1063/1.3675481.
- [18] Y. Yang, Q. Fu, W. Wei, X. Bao, Segregation growth of epitaxial graphene overlayers on Ni(111), *Sci. Bull.* 61 (2016) 1536–1542. doi:10.1007/s11434-016-1169-9.
- [19] A.T. N'Diaye, J. Coraux, T.N. Plasa, C. Busse, T. Michely, Structure of epitaxial graphene on Ir(111), *New J. Phys.* 10 (2008). doi:10.1088/1367-2630/10/4/043033.
- [20] L. Gao, J.R. Guest, N.P. Guisinger, Epitaxial graphene on Cu(111), *Nano Lett.* 10 (2010) 3512–3516. doi:10.1021/nl1016706.
- [21] P. Mallet, F. Varchon, C. Naud, L. Magaud, C. Berger, J.Y. Veuillen, Electron states of mono- and bilayer graphene on SiC probed by scanning-tunneling microscopy, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 76 (2007) 1–4. doi:10.1103/PhysRevB.76.041403.
- [22] C. Faugeras, A. Nèrrière, M. Potemski, A. Mahmood, E. Dujardin, C. Berger, W.A. De Heer, Few-layer graphene on SiC, pyrolytic graphite, and graphene: A Raman scattering study, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 100–103. doi:10.1063/1.2828975.
- [23] P.W. Sutter, J.I. Flege, E.A. Sutter, Epitaxial graphene on ruthenium, *Nat. Mater.* 7 (2008) 406–411. doi:10.1038/nmat2166.
- [24] S. Marchini, S. Günther, J. Wintterlin, Scanning tunneling microscopy of graphene on Ru(0001), *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 76 (2007) 1–9. doi:10.1103/PhysRevB.76.075429.
- [25] G. Odahara, S. Otani, C. Oshima, M. Suzuki, T. Yasue, T. Koshikawa, In-situ observation of graphene growth on Ni(111), *Surf. Sci.* 605 (2011) 1095–1098. doi:10.1016/j.susc.2011.03.011.
- [26] J. Lahiri, T. Miller, L. Adamska, I.I. Oleynik, M. Batzill, Graphene growth on Ni(111) by transformation of a surface carbide, *Nano Lett.* 11 (2011) 518–522. doi:10.1021/nl103383b.
- [27] P. Sutter, J.T. Sadowski, E. Sutter, Graphene on Pt(111): Growth and substrate interaction, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 80 (2009) 1–10. doi:10.1103/PhysRevB.80.245411.
- [28] A. Dahal, M. Batzill, Graphene-nickel interfaces: A review, *Nanoscale*. 6 (2014) 2548–2562. doi:10.1039/c3nr05279f.
- [29] Y. Pan, H. Zhang, D. Shi, J. Sun, S. Du, F. Liu, H.J. Gao, Highly ordered, millimeter-scale, continuous, single-crystalline graphene monolayer formed on Ru (0001), *Adv. Mater.* 21

- (2009) 2777–2780. doi:10.1002/adma.200800761.
- [30] X. Fei, L. Zhang, W. Xiao, H. Chen, Y. Que, L. Liu, K. Yang, S. Du, H.J. Gao, Structural and electronic properties of pb- intercalated graphene on ru(0001), *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 9839–9844. doi:10.1021/acs.jpcc.5b00528.
- [31] W.Y. Xu, L. Huang, Y. De Que, E. Li, H.G. Zhang, X. Lin, Y.L. Wang, S.X. Du, H.J. Gao, High quality sub-monolayer, monolayer, and bilayer graphene on Ru(0001), *Chinese Phys. B.* 23 (2014) 098101. doi:10.1088/1674-1056/23/9/098101.
- [32] L. Huang, Y. Pan, L. Pan, M. Gao, W. Xu, Y. Que, H. Zhou, Y. Wang, S. Du, H.J. Gao, Intercalation of metal islands and films at the interface of epitaxially grown graphene and Ru(0001) surfaces, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 10–13. doi:10.1063/1.3653241.
- [33] L. Ma, X.C. Zeng, J. Wang, Oxygen Intercalation of Graphene on Transition Metal Substrate: An Edge-Limited Mechanism, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 4099–4105. doi:10.1021/acs.jpcllett.5b01841.
- [34] W.J. Jang, H. Kim, J.H. Jeon, J.K. Yoon, S.J. Kahng, Recovery and local-variation of Dirac cones in oxygen-intercalated graphene on Ru(0001) studied using scanning tunneling microscopy and spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 16019–16023. doi:10.1039/c3cp52431k.
- [35] P. Sutter, P. Albrecht, X. Tong, E. Sutter, Mechanical decoupling of graphene from Ru(0001) by interfacial reaction with oxygen, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013) 6320–6324. doi:10.1021/jp400838j.
- [36] H. Yang, A.D. Vu, A. Hallal, N. Rougemaille, J. Coraux, G. Chen, A.K. Schmid, M. Chshiev, Anatomy and Giant Enhancement of the Perpendicular Magnetic Anisotropy of Cobalt-Graphene Heterostructures, *Nano Lett.* 16 (2016) 145–151. doi:10.1021/acs.nanolett.5b03392.
- [37] P. Zhao, P. Ren, C.J.K.K.-J. Weststrate, Y. Xu, D.-B. Cao, H. Xiang, J. Xu, Y. Yang, Y.-W. Li, J.W.H. Niemantsverdriet, X. Wen, X. Yu, Intercalation Mechanisms of Fe Atoms underneath A Graphene Monolayer on Ru(0001), *J. Phys. Chem. C.* 122 (2018) 22903–22910. doi:10.1021/acs.jpcc.8b05370.
- [38] I. Hernández-Rodríguez, J.M. García, J.A. Martín-Gago, P.L. De Andrés, J. Méndez, Graphene growth on Pt(111) and Au(111) using a MBE carbon solid-source, *Diam. Relat. Mater.* 57 (2015) 58–62. doi:10.1016/j.diamond.2015.03.004.
- [39] J.C. Shelton, H.R. Patil, J.M. Blakely, Equilibrium segregation of carbon to a nickel (111) surface: A surface phase transition, *Surf. Sci.* 43 (1974) 493–520. doi:10.1016/0039-6028(74)90272-6.
- [40] J. Song, M. Bernien, C. Bin Wu, W. Kuch, Tuning the electronic properties of rotated graphene on Ni(111) by nickel carbide intercalation, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 1546–1555. doi:10.1021/acs.jpcc.5b10017.
- [41] C. Africh, C. Cepek, L.L. Patera, G. Zamborlini, P. Genoni, T.O. Mendes, A. Sala, A. Locatelli, G. Comelli, Switchable graphene-substrate coupling through formation/dissolution of an intercalated Ni-carbide layer, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–8. doi:10.1038/srep19734.
- [42] Y.S. Dedkov, M. Fonin, C. Laubschat, A possible source of spin-polarized electrons: The

- inert graphene/Ni(111) system, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008). doi:10.1063/1.2841809.
- [43] F. Bianchini, L.L. Patera, M. Peressi, C. Africh, G. Comelli, Atomic scale identification of coexisting graphene structures on Ni(111), *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 467–473. doi:10.1021/jz402609d.
- [44] M. Miyoshi, M. Mizuno, K. Banno, T. Kubo, T. Egawa, T. Soga, Study on transfer-free graphene synthesis process utilizing spontaneous agglomeration of catalytic Ni and Co metals, *Mater. Res. Express.* 2 (2015) 15602. doi:10.1088/2053-1591/2/1/015602.
- [45] C.Y. Chen, D. Dai, G.X. Chen, J.H. Yu, K. Nishimura, C.T. Lin, N. Jiang, Z.L. Zhan, Rapid growth of single-layer graphene on the insulating substrates by thermal CVD, *Appl. Surf. Sci.* 346 (2015) 41–45. doi:10.1016/j.apsusc.2015.03.204.
- [46] J.A. Garlow, L.K. Barrett, L. Wu, K. Kisslinger, Y. Zhu, J.F. Pulecio, Large-Area Growth of Turbostratic Graphene on Ni(111) via Physical Vapor Deposition, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–11. doi:10.1038/srep19804.
- [47] Z. Fogarassy, M.H. Rűmmeli, S. Gorantla, A. Bachmatiuk, G. Dobrik, K. Kamarás, L.P. Biró, K. Havancsák, J.L. Lábár, Dominantly epitaxial growth of graphene on Ni (1 1 1) substrate, *Appl. Surf. Sci.* 314 (2014) 490–499. doi:10.1016/j.apsusc.2014.06.197.
- [48] P. Zeller, A.K. Henß, M. Weinl, L. Diehl, D. Keefer, J. Lippmann, A. Schulz, J. Kraus, M. Schreck, J. Wintterlin, Detachment of CVD-grown graphene from single crystalline Ni films by a pure gas phase reaction, *Surf. Sci.* 653 (2016) 143–152. doi:10.1016/j.susc.2016.06.014.
- [49] K.J. Kim, Y.J. Yun, S. Ji, J.H. Lee, D.H. Ha, Formation of (111)-oriented nickel nanocrystals by thermal annealing of nickel thin films, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9 (2009) 4786–4791. doi:10.1166/jnn.2009.1088.
- [50] P. Zeller, M. Weinl, F. Speck, M. Ostler, A.K. Henß, T. Seyller, M. Schreck, J. Wintterlin, Single Crystalline Metal Films as Substrates for Graphene Growth, *Ann. Phys.* 529 (2017) 1–14. doi:10.1002/andp.201700023.
- [51] L. Mond, C. Langer, F. Quincke, L. - Action of carbon monoxide on nickel, *J. Chem. Soc. Trans.* 57 (1890) 749–753. doi:10.1039/CT8905700749.
- [52] G. Binnig, H. Rohrer, *Scanning Tunneling Microscopy - from birth to adolescence*, Nobel Lect. (1986).
- [53] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Tunneling through a controllable vacuum gap, *Appl. Phys. Lett.* 40 (1982) 178–180. doi:10.1063/1.92999.
- [54] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Surface studies by scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982) 57–61. doi:10.1103/PhysRevLett.49.57.
- [55] G. Binnig, H. Rohrer, Scanning tunneling microscopy, *Surf. Sci.* 126 (1983) 236–244. doi:10.1016/0039-6028(83)90716-1.
- [56] C.J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy: Second Edition*, *Introd. to Scanning Tunneling Microsc. Second Ed.* 9780199211 (2007) 1–432. doi:10.1093/acprof:oso/9780199211500.001.0001.
- [57] D.J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*, Prentice Hall, Inc., New Jersey, 1995.
- [58] *Electron Tunneling*, (2019).

- [59] M. PLANCK, On the Theory of the Energy Distribution Law of the Normal Spectrum, in: *Old Quantum Theory*, 1967: pp. 82–90. doi:10.1016/b978-0-08-012102-4.50013-9.
- [60] A. Einstein, Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichts betre enden heuristischen Gesichtspunkt, *Ann. Phys.* 17 (1905) 132–148.
- [61] A. Einstein, On a Heuristic Point of View about the Creatidn and Conversion of Light, in: D. ter Haar (Ed.), *Old Quantum Theory*, Pergamon Press, Oxford, 1967: pp. 91–107. doi:10.1119/1.1973762.
- [62] L. de Broglie, The wave nature of the electron, *Nobel Lect.* (1929).
- [63] C. Davisson, L.H. Germer, Diffraction of electrons by a crystal of nickel, *Phys. Rev.* 30 (1927) 705–740. doi:10.1103/PhysRev.30.705.
- [64] E.J. Scheibner, L.H. Germer, C.D. Hartman, Apparatus for direct observation of low-energy electron diffraction patterns, *Rev. Sci. Instrum.* 31 (1960) 112–114. doi:10.1063/1.1716903.
- [65] H. Lüth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2001. doi:10.1007/978-3-662-04352-3.
- [66] L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1997. doi:10.1007/978-3-662-14824-2.
- [67] D. McMullan, Scanning electron microscopy 1928-1965, *Scanning.* 17 (2006) 175–185. doi:10.1002/sca.4950170309.
- [68] E. Bauer, Low energy electron microscopy, *Reports Prog. Phys.* 57 (1994) 895–938. doi:10.1088/0034-4885/57/9/002.
- [69] T. Giela, *Mikroskopie elektronowe (LEEM i PEEM) w badaniach powierzchni i nanostruktur*, Polska Akademia Nauk, 2016.
- [70] X. Fei, L. Zhang, W. Xiao, H. Chen, Y. Que, L. Liu, K. Yang, S. Du, H.J. Gao, Structural and electronic properties of pb- intercalated graphene on ru(0001), *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 9839–9844. doi:10.1021/acs.jpcc.5b00528.
- [71] M. Hermanowicz, *Adsorpcja żelaza na powierzchni Ru(0001) pokrytej grafenem*, 2018.
- [72] Siesta, (n.d.).
- [73] A. García, N. Papior, A. Akhtar, E. Artacho, V. Blum, E. Bosoni, P. Brandimarte, M. Brandbyge, J.I. Cerdá, F. Corsetti, R. Cuadrado, V. Dikan, J. Ferrer, J. Gale, P. García-Fernández, V.M. García-Suárez, S. García, G. Huhs, S. Illera, R. Korytár, P. Koval, I. Lebedeva, L. Lin, P. López-Tarifa, S.G. Mayo, S. Mohr, P. Ordejón, A. Postnikov, Y. Pouillon, M. Pruneda, R. Robles, D. Sánchez-Portal, J.M. Soler, R. Ullah, V.W.Z. Yu, J. Junquera, Siesta: Recent developments and applications, *J. Chem. Phys.* 152 (2020) 204108. doi:10.1063/5.0005077.
- [74] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation, *J. Phys. Condens. Matter.* 14 (2002) 2745–2779. doi:10.1088/0953-8984/14/11/302.
- [75] B. Wang, M.L. Bocquet, S. Marchini, S. Günther, J. Wintterlin, Chemical origin of a graphene moiré overlayer on Ru(0001), *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 3530–3534. doi:10.1039/b801785a.

- [76] C. Liu, S.D. Bader, Magnetic properties of ultrathin fcc Fe(111)/Ru(0001) films, *Phys. Rev. B.* 41 (1990) 553–556. doi:10.1103/PhysRevB.41.553.
- [77] R. Wu, A.J. Freeman, Antiferromagnetic ordering of Fe/Ru(0001), *Phys. Rev. B.* 44 (1991) 4449–4454. doi:10.1103/PhysRevB.44.4449.
- [78] G. Held, S. Uremović, D. Menzel, Rearrangement of stepped Ru(001) surfaces upon oxygen adsorption, *Surf. Sci.* 331–333 (1995) 1122–1128. doi:10.1016/0039-6028(95)00375-4.
- [79] F. Calleja, A. Arnau, J.J. Hinarejos, A.L.V. De Parga, W.A. Hofer, P.M. Echenique, R. Miranda, Contrast reversal and shape changes of atomic adsorbates measured with scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004) 206101. doi:10.1103/PhysRevLett.92.206101.
- [80] E. Starodub, N.C. Bartelt, K.F. McCarty, Oxidation of Graphene on Metals, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 5134–5140. doi:10.1021/jp912139e.
- [81] Z. Miłosz, D. Wilgocka-Ślęzak, E. Madej, N. Spiridis, S. Jurga, F. Stobiecki, M. Lewandowski, Graphene Blocks Oxidative Segregation of Iron Dissolved in Platinum: A Model Study, John Wiley & Sons, Ltd, 2021. doi:10.1002/admi.202002172.
- [82] T. Ma, Q. Fu, Y. Cui, Z. Zhang, Z. Wang, D. Tan, X. Bao, Controlled transformation of the structures of surface Fe (FeO) and subsurface Fe on Pt(111), *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.* 31 (2010) 24–32. doi:10.3724/SP.J.1088.2010.90821.
- [83] K.D. Gilroy, A. Ruditskiy, H.C. Peng, D. Qin, Y. Xia, Bimetallic nanocrystals: Syntheses, properties, and applications, *Chem. Rev.* 116 (2016) 10414–10472. doi:10.1021/acs.chemrev.6b00211.
- [84] J. Crangle, Some magnetic properties of platinum-rich Pt-Fe alloys, *J. Phys. Le Radium.* 20 (1959) 435–437. doi:10.1051/jphysrad:01959002002-3043500.
- [85] S.W. Yung, Y.H. Chang, T.J. Lin, M.P. Hung, Magnetic properties and microstructure of iron-platinum thin films, *J. Magn. Mater.* 116 (1992) 411–418. doi:10.1016/0304-8853(92)90123-6.
- [86] E.E. Carpenter, J.A. Sims, J.A. Wienmann, W.L. Zhou, C.J. O’Connor, Magnetic properties of iron and iron platinum alloys synthesized via microemulsion techniques, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 5615–5617. doi:10.1063/1.372468.
- [87] H. Zeng, M.L. Yan, N. Powers, D.J. Sellmyer, Orientation-controlled nonepitaxial L10 CoPt and FePt films, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 2350–2352. doi:10.1063/1.1464663.
- [88] T. Shima, K. Takanashi, Y.K. Takahashi, K. Hono, Preparation and magnetic properties of highly coercive FePt films, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 1050–1052. doi:10.1063/1.1498504.
- [89] W.S. Seo, S.M. Kim, Y.-M. Kim, X. Sun, H. Dai, Synthesis of Ultrasmall Ferromagnetic Face-Centered Tetragonal FePt-Graphite Core-Shell Nanocrystals, *Small.* 4 (2008) 1968–1971. doi:10.1002/smll.200800257.
- [90] W. Chen, J. Kim, S. Sun, S. Chen, Electro-oxidation of formic acid catalyzed by FePt nanoparticles, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 2779–2786. doi:10.1039/b603045a.
- [91] V.R. Stamenkovic, B.S. Mun, M. Arenz, K.J.J. Mayrhofer, C.A. Lucas, G. Wang, P.N. Ross,

- N.M. Markovic, Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces, *Nat. Mater.* 6 (2007) 241–247. doi:10.1038/nmat1840.
- [92] X.X. Du, Y. He, X.X. Wang, J.N. Wang, Fine-grained and fully ordered intermetallic PtFe catalysts with largely enhanced catalytic activity and durability, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 2623–2632. doi:10.1039/C6EE01204C.
- [93] Y. Kim, A.A. Jeffery, J. Min, N. Jung, Modulating catalytic activity and durability of PtFe alloy catalysts for oxygen reduction reaction through controlled carbon shell formation, *Nanomaterials.* 9 (2019) 1491. doi:10.3390/nano9101491.
- [94] M. Chen, J.P. Liu, S. Sun, One-step synthesis of FePt nanoparticles with tunable size, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 8394–8395. doi:10.1021/ja047648m.
- [95] L. Han, U. Wiedwald, B. Kuerbanjiang, P. Ziemann, Fe oxidation versus Pt segregation in FePt nanoparticles and thin films, *Nanotechnology.* 20 (2009) 285706. doi:10.1088/0957-4484/20/28/285706.
- [96] N. Caiulo, C.H. Yu, K.M.K. Yu, C.C.H. Lo, W. Oduro, B. Thiebaut, P. Bishop, S.C. Tsang, Carbon-decorated FePt nanoparticles, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 1392–1396. doi:10.1002/adfm.200601200.
- [97] A.J. Martínez-Galera, U.A. Schröder, F. Huttmann, W. Jolie, F. Craes, C. Busse, V. Caciuc, N. Atodiresei, S. Blügel, T. Michely, Oxygen orders differently under graphene: New superstructures on Ir(111), *Nanoscale.* 8 (2016) 1932–1943. doi:10.1039/c5nr04976h.
- [98] Y. Zhang, Q. Fu, Y. Cui, R. Mu, L. Jin, X. Bao, Enhanced reactivity of graphene wrinkles and their function as nanosized gas inlets for reactions under graphene, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 19042–19048. doi:10.1039/c3cp52115j.
- [99] T. Ma, Q. Fu, H.-Y. Su, H.-Y. Liu, Y. Cui, Z. Wang, R.-T. Mu, W.-X. Li, X.-H. Bao, Reversible Structural Modulation of Fe-Pt Bimetallic Surfaces and Its Effect on Reactivity, *ChemPhysChem.* 10 (2009) 1013–1016. doi:10.1002/cphc.200900053.
- [100] M. Ritter, W. Ranke, W. Weiss, Growth and structure of ultrathin FeO films on Pt(111) studied by STM and LEED, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 57 (1998) 7240–7251. doi:10.1103/PhysRevB.57.7240.
- [101] A. Dahal, M. Batzill, Growth from behind: Intercalation-growth of two-dimensional FeO moiré structure underneath of metal-supported graphene, *Sci. Rep.* 5 (2015). doi:10.1038/srep11378.
- [102] M. Gao, Y. Pan, L. Huang, H. Hu, L.Z. Zhang, H.M. Guo, S.X. Du, H.J. Gao, Epitaxial growth and structural property of graphene on Pt(111), *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011). doi:10.1063/1.3543624.
- [103] J. Halle, A. Mehler, N. Néel, J. Kröger, Preparation of graphene bilayers on platinum by sequential chemical vapour deposition, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 3140–3144. doi:10.1039/C8CP07569G.
- [104] H. Zi-Pu, D.F. Ogletree, M.A. Van Hove, G.A. Somorjai, Leed theory for incommensurate overlayers: Application to graphite on Pt(111), *Surf. Sci.* 180 (1987) 433–459. doi:10.1016/0039-6028(87)90219-6.
- [105] I. Píř, S. Nappini, F. Bondino, T.O. Menteř, A. Sala, A. Locatelli, E. Magnano, Fe intercalation under graphene and hexagonal boron nitride in-plane heterostructure on

- Pt(111), Carbon N. Y. 134 (2018) 274–282. doi:10.1016/j.carbon.2018.03.086.
- [106] M. Cattelan, I. Piš, S. Nappini, E. Magnano, F. Bondino, S. Agnoli, The magnetization orientation of Fe ultrathin layers in contact with graphene, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 33233–33239. doi:10.1039/c6cp05368h.
- [107] W. Wei, C. Meng, Q. Fu, X. Bao, Intercalation-etching of graphene on Pt(111) in H₂ and O₂ observed by in-situ low energy electron microscopy, *Sci. China Chem.* 60 (2017) 656–662. doi:10.1007/s11426-017-9020-2.
- [108] V. Johánek, G.W. Cushing, J.K. Navin, I. Harrison, Real-time observation of graphene oxidation on Pt(111) by low-energy electron microscopy, *Surf. Sci.* 644 (2016) 165–169. doi:10.1016/j.susc.2015.08.042.
- [109] K. Mortensen, C. Klink, F. Jensen, F. Besenbacher, I. Stensgaard, Adsorption position of oxygen on the Pt(111) surface, *Surf. Sci. Lett.* 220 (1989) L701–L708. doi:10.1016/0167-2584(89)90706-8.
- [110] D. Alfè, M. Pozzo, E. Miniussi, S. Günther, P. Lacovig, S. Lizzit, R. Larciprete, B.S. Burgos, T.O. Menteş, A. Locatelli, A. Baraldi, Fine tuning of graphene-metal adhesion by surface alloying, *Sci. Rep.* 3 (2013) 2430. doi:10.1038/srep02430.
- [111] G. Ertl, M. Neumann, K.M. Streit, Chemisorption of CO on the Pt(111) surface, *Surf. Sci.* 64 (1977) 393–410. doi:10.1016/0039-6028(77)90052-8.
- [112] H. Steininger, S. Lehwald, H. Ibach, On the adsorption of CO on Pt(111), *Surf. Sci.* 123 (1982) 264–282. doi:10.1016/0039-6028(82)90328-4.
- [113] Y. Liu, F. Yang, Y. Ning, Q. Liu, Y. Zhang, H. Chen, X. Bao, CO adsorption on a Pt(111) surface partially covered with FeOx nanostructures, *J. Energy Chem.* 26 (2017) 602–607. doi:10.1016/j.jechem.2017.02.006.
- [114] D. Tian, F. Jona, P.M. Marcus, Structure of ultrathin films of Fe on Cu{111} and Cu{110}, *Phys. Rev. B.* 45 (1992) 11216–11221. doi:10.1103/PhysRevB.45.11216.
- [115] H. Chen, R. Wang, R. Huang, C. Zhao, Y. Li, Z. Gong, Y. Yao, Y. Cui, F. Yang, X. Bao, Surface and Subsurface Structures of the Pt–Fe Surface Alloy on Pt(111), *J. Phys. Chem. C.* 123 (2019) 17225–17231. doi:10.1021/acs.jpcc.9b01626.
- [116] C.A. Howsare, X. Weng, V. Bojan, D. Snyder, J.A. Robinson, Substrate considerations for graphene synthesis on thin copper films, *Nanotechnology.* 23 (2012). doi:10.1088/0957-4484/23/13/135601.
- [117] C. Zhang, J. Huang, R. Tu, S. Zhang, M. Yang, Q. Li, J. Shi, H. Li, L. Zhang, T. Goto, H. Ohmori, Transfer-free growth of graphene on Al₂O₃ (0001) using a three-step method, *Carbon N. Y.* 131 (2018) 10–17. doi:10.1016/j.carbon.2018.01.088.
- [118] L. Hui, L. Yuping, Z. Caili, D. Nan, L. Aidong, L. Hongfei, D. Hongbiao, H. Peide, Effects of aluminum diffusion on the adhesive behavior of the Ni(1 1 1)/Cr₂O₃(0 0 1) interface: First principle study, *Comput. Mater. Sci.* 78 (2013) 116–122. doi:10.1016/j.commatsci.2013.05.037.
- [119] J. Sun, T. Stirner, A. Matthews, Structure and surface energy of low-index surfaces of stoichiometric α -Al₂O₃ and α -Cr₂O₃, *Surf. Coatings Technol.* 201 (2006) 4205–4208. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.08.061.

- [120] L.L. Patera, C. Africh, R.S. Weatherup, R. Blume, S. Bhardwaj, C. Castellarin-Cudia, A. Knop-Gericke, R. Schloegl, G. Comelli, S. Hofmann, C. Cepek, In situ observations of the atomistic mechanisms of Ni catalyzed low temperature graphene growth, *ACS Nano*. 7 (2013) 7901–7912. doi:10.1021/nn402927q.
- [121] I. Langmuir, THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM., *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403. doi:10.1021/ja02242a004.
- [122] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319. doi:10.1021/ja01269a023.
- [123] Y.S. Dedkov, M. Fonin, C. Laubschat, A possible source of spin-polarized electrons: The inert graphene/Ni(111) system, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008). doi:10.1063/1.2841809.
- [124] Z. Miłosz, P. Wojciechowski, I. Zgrajek, M. Wróblewska-Marciniak, S. Mielcarek, F. Stobiecki, M. Lewandowski, Scanning tunneling microscopy study of Cu-induced surface restructuring of Si(100)-(2 × 1), *Appl. Surf. Sci.* 480 (2019) 1156–1161. doi:10.1016/j.apsusc.2019.03.008.
- [125] I.A. Zgrajek, Application of scanning tunneling microscopy for the study of growth of copper on Si(100), Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, 2016.
- [126] R.J. Wilson, S. Chiang, Surface modifications induced by adsorbates at low coverage: A scanning tunneling microscopy study of the Ni/Si(111) 19 surface, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 2575–2578. doi:10.1103/PhysRevLett.58.2575.
- [127] R.J. Wilson, S. Chiang, F. Salvan, Examination of the cu/si(111) 5×5 structure by scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. B.* 38 (1988) 12696–12699. doi:10.1103/PhysRevB.38.12696.
- [128] J. Alvarez, A.L. Vázquez De Parga, J.J. Hinarejos, J. De La Figuera, E.G. Michel, C. Ocal, R. Miranda, Initial stages of the growth of Fe on Si(111)7×7, *Phys. Rev. B.* 47 (1993) 16048–16051. doi:10.1103/PhysRevB.47.16048.
- [129] P. Sprunger, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, Growth of Ag on Cu(100) studied by STM: From surface alloying to Ag superstructures, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 54 (1996) 8163–8171. doi:10.1103/PhysRevB.54.8163.
- [130] T. Kawasaki, T. An, H. Ito, T. Ichinokawa, Atomic structure and growth of the Cu/Si(1 1 1)-"5 × 5" phase, *Surf. Sci.* 487 (2001) 39–48. doi:10.1016/S0039-6028(01)00895-0.
- [131] A. Savchenkov, P. Shukrinov, P. Mutombo, J. Slezák, V. Cháb, Initial stages of Cu/Si interface formation, *Surf. Sci.* 507–510 (2002) 889–894. doi:10.1016/S0039-6028(02)01407-3.
- [132] J. Gutek, S. Szuba, R. Czajka, STM/STS Investigations of Surface Evolution of Si(111)-(7×7) Induced with Nickel, *Acta Phys. Pol. A.* 104 (2003) 345–350. doi:10.12693/APhysPolA.104.345.
- [133] G. Garreau, S. Hajjar, J.L. Bubendorff, C. Pirri, D. Berling, A. Mehdaoui, R. Stephan, P. Wetzel, S. Zabrocki, G. Gewinner, S. Boukari, E. Beaurepaire, Growth and magnetic anisotropy of Fe films deposited on Si(111) using an ultrathin iron silicide template, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 71 (2005) 1–10. doi:10.1103/PhysRevB.71.094430.
- [134] A. V. Zotov, D. V. Gruznev, O.A. Utas, V.G. Kotlyar, A.A. Saranin, Multi-mode growth in

- Cu/Si(1 1 1) system: Magic nanoclustering, layer-by-layer epitaxy and nanowire formation, *Surf. Sci.* 602 (2008) 391–398. doi:10.1016/j.susc.2007.10.032.
- [135] H.F. Du, W. He, H.L. Liu, Y.P. Fang, Q. Wu, T. Zou, X.Q. Zhang, Y. Sun, Z.H. Cheng, Determination of magnetic anisotropies in ultrathin iron films on vicinal Si(111) substrate by the ferromagnetic resonance, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 10–12. doi:10.1063/1.3396077.
- [136] W. Koczorowski, M. Bazarnik, R. Czajka, SPM characterization of titanium disilicide nanostructures grown on a Ni-modified Si(100) substrate, *Acta Phys. Pol. A.* 120 (2011) 480–484. doi:10.12693/APhysPolA.120.480.
- [137] H.L. Liu, W. He, Q. Wu, J. Ye, X.Q. Zhang, H.T. Yang, Z.H. Cheng, Magnetic anisotropy of ultrathin Fe films grown on vicinal Si (111), *AIP Adv.* 3 (2013) 0–7. doi:10.1063/1.4809664.
- [138] Y. Wei, C. Gao, C. Dong, Z. Ma, J. Li, D. Xue, Thermal stability of epitaxial Fe films grown on Si substrates by molecular beam epitaxy, *Appl. Surf. Sci.* 293 (2014) 71–75. doi:10.1016/j.apsusc.2013.12.092.
- [139] A. V. Davydenko, A.G. Kozlov, L.A. Chebotkevich, Spatial modulation of in-plane magnetic anisotropy in epitaxial Co(111) films grown on macrostep-bunched Si(111), *J. Appl. Phys.* 116 (2014). doi:10.1063/1.4897536.
- [140] H. Itoh, T. Ann, T. Kawasaki, T. Ichinokawa, Surface structures and growth mode of Cu/Si(100) surfaces observed by scanning tunneling microscopy, *Surf. Rev. Lett.* 5 (1998) 747–753. doi:10.1142/s0218625x98001122.
- [141] M. Hanbücken, J.J. Métois, P. Mathiez, F. Salvan, Combined AES, LEED, SEM and TEM characterizations of CuSi(100) interfaces, *Surf. Sci.* 162 (1985) 622–627. doi:10.1016/0039-6028(85)90957-4.
- [142] M. Hanbücken, G. Le Lay, Formation of noble-metal-Si(100) interfaces, *Surf. Sci.* 168 (1986) 122–132. doi:10.1016/0039-6028(86)90842-3.
- [143] P. Mathiez, E. Daugy, F. Salvan, J.J. Métois, M. Hanbücken, Characterization of Cu/Si(100) interfaces by different surface-sensitive techniques, *Surf. Sci.* 168 (1986) 158–163. doi:10.1016/0039-6028(86)90846-0.
- [144] T. Ichinokawa, T. Inoue, H. Izumi, Y. Sakai, Epitaxial growth in Cu/Si(001) 2×1 at high temperatures, *Surf. Sci.* 241 (1991) 416–424. doi:10.1016/0039-6028(91)90101-W.
- [145] T. Ikeda, Y. Kawashima, H. Itoh, T. Ichinokawa, Surface structures and growth mode of the surface depending on heat treatment, *Surf. Sci.* 336 (1995) 76–84. doi:10.1016/0039-6028(95)00400-9.
- [146] H. Kemmann, F. Müller, H. Neddermeyer, AES, LEED and TDS studies of Cu on Si(111) 7×7 and Si(100) 2×1 , *Surf. Sci.* 192 (1987) 11–26. doi:10.1016/S0039-6028(87)81158-5.
- [147] P. Murray, R. Lindsay, F. Leibsle, Direct observation of the $c(8 \times 8)$ defect structure on Si(001) using scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 54 (1996) 13468–13471. doi:10.1103/PhysRevB.54.13468.
- [148] B.Z. Liu, M. V. Katkov, J. Nogami, An STM study of Cu on Si(001) in the $c(8 \times 8)$ structure, *Surf. Sci.* 453 (2000) 137–142. doi:10.1016/S0039-6028(00)00329-0.

- [149] L.A. Baker, A.R. Laracuente, L.J. Whitman, Hydrogen termination following Cu deposition on Si(001), *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 71 (2005) 1–4. doi:10.1103/PhysRevB.71.153302.
- [150] D.J. Chadi, Atomic and electronic structures of reconstructed Si(100) surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 43–47. doi:10.1103/PhysRevLett.43.43.
- [151] R.M. Tromp, R.J. Hamers, J.E. Demuth, Si(001) dimer structure observed with scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 1303–1306. doi:10.1103/PhysRevLett.55.1303.
- [152] K. Kato, T. Ide, S. Miura, A. Tamura, T. Ichinokawa, Si(100)2 × n structures induced by Ni contamination, *Surf. Sci.* 194 (1988) 87–94. doi:10.1016/0039-6028(94)91238-6.
- [153] H. Niehus, U.K. Köhler, M. Copel, J.E. Demuth, A real space investigation of the dimer defect structure of Si(001)-(2times8), *J. Microsc.* 152 (1988) 735–742. doi:10.1111/j.1365-2818.1988.tb01444.x.
- [154] J. Wang, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos, Dimer vacancies and dimer-vacancy complexes on the Si(100) surface, *Phys. Rev. B.* 47 (1993) 10497–10508. doi:10.1103/PhysRevB.47.10497.
- [155] H.J.W. Zandvliet, H.K. Louwsma, P.E. Hegeman, B. Poelsema, Energetics of Ni-induced vacancy line defects on Si(001), *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 3890–3893. doi:10.1103/PhysRevLett.75.3890.
- [156] S. Tang, A.J. Freeman, B. Delley, Structure of the Si(100)2×1 surface: Total-energy and force analysis of the dimer models, *Phys. Rev. B.* 45 (1992) 1776–1783. doi:10.1103/PhysRevB.45.1776.
- [157] Y. Wang, R.J. Hamers, Boron-induced reconstructions of Si(001) investigated by scanning tunneling microscopy, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 13 (1995) 1431–1437. doi:10.1116/1.579682.
- [158] R.J. Hamers, R.M. Tromp, J.E. Demuth, Scanning tunneling microscopy of Si(001), *Phys. Rev. B.* 34 (1986) 5343–5357. doi:10.1103/PhysRevB.34.5343.
- [159] S.T. Jemander, H.M. Zhang, R.I.G. Uhrberg, G. V. Hansson, STM study of the C-induced Si(100)-c(4×4) reconstruction, *Phys. Rev. B.* 65 (2002). doi:10.1103/physrevb.65.115321.

Spis publikacji

Artykuły w czasopismach naukowych:

8. Z. Miłośz, D. Wilgocka-Ślęzak, E. Madej, N. Spiridis, S. Jurga, F. Stobiecki, M. Lewandowski, Graphene Blocks Oxidative Segregation of Iron Dissolved in Platinum: A Model Study, **Advanced Materials Interfaces** 8 (2021) 2002172.
7. M. Čonková, W. Drożdż, Z. Miłośz, P. Cecot, J. Harrowfield, M. Lewandowski, A. R. Stefankiewicz, Influencing prototropy by metal ion coordination: supramolecular transformation of a dynamer into a Zn-based toroidal species, **Journal of Materials Chemistry C** 9 (2021) 3065–3069.
6. Z. Miłośz, P. Wojciechowski, I. Zgrajek, M. Wróblewska-Marciniak, S. Mielcarek, F. Stobiecki, M. Lewandowski, Scanning tunneling microscopy study of Cu-induced surface restructuring of Si(100)-(2 × 1), **Applied Surface Science** 480 (2019) 1156–1161.
5. M. Lewandowski, T. Pabisiak, N. Michalak, Z. Miłośz, V. Babačić, Y. Wang, M. Hermanowicz, K. Palotás, S. Jurga, A. Kiejna, On the Structure of Ultrathin FeO Films on Ag(111), **Nanomaterials** 8 (2018) 828.
4. N. Michalak, Z. Miłośz, G. Peschel, M. Prieto, F. Xiong, P. Wojciechowski, T. Schmidt, M. Lewandowski, Symmetry-Induced Structuring of Ultrathin FeO and Fe₃O₄ Films on Pt(111) and Ru(0001), **Nanomaterials** 8 (2018) 719.
3. M. Lewandowski, Z. Miłośz, R. Ranecki, I. Sveklo, Z. Kurant, A. Maziewski, S. Mielcarek, T. Luciński, S. Jurga, *Room temperature magnetism of few-nanometers-thick Fe₃O₄(111) films on Pt(111) and Ru(0001) studied in ambient conditions*, **Thin Solid Films** 591 (2015) 285–288.
2. M. Lewandowski, B. Scheibe, T. Vasileiadis, Z. Miłośz, R. Ranecki, S. Mielcarek, T. Luciński, S. Jurga, *Raman spectroscopy indications of the Verwey transition in epitaxial Fe₃O₄(111) films on Pt(111) and Ru(0001)*, **Surface and Coatings Technology** 271 (2015) 87–91.
1. A. Trzaskowska, S. Mielcarek, M. Lewandowski, Z. Miłośz, R. Ranecki, L. E. Coy, M. Jarek, T. Luciński, S. Jurga, *Brillouin spectroscopy and finite element method study of surface acoustic wave propagation in clean and Fe₃O₄(111) covered Pt(111) and Ru(0001) single crystals*, **Surface and Coatings Technology** 271 (2015) 13–17.

Rozdziały w książkach:

M. Lewandowski, Z. Miłoś, R. Ranecki, T. Luciński, S. Jurga, *Structure of Fe₃O₄(111) films on Pt(111) and Ru(0001): The role of epitaxial strain at the iron oxide/metal single crystal interface*, Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security, Springer, 2015, ISBN 978-94-017-9696-5, DOI: 10.1007/978-94-017-9697-2_32, 319–324.