



INSTYTUT FIZYKI MOLEKULARNEJ

POLSKA AKADEMIA NAUK

CENTRUM NANOBIOMEDYCZNE

UNIWERSYTET IM. ADAMA MICKIEWICZA W POZNANIU

**Opracowanie nowego modelu strukturalnego ultracienkiej warstwy azotku żelaza na Cu(001) z wykorzystaniem lokalnych pomiarów pracy wyjścia, analizy wzorów dyfrakcyjnych i oddziaływań z tlenem molekularnym**

**mgr inż. Paweł Wojciechowski**

**PRACA DOKTORSKA**

Promotor: Dr hab. Mikołaj Lewandowski, Prof. UAM

Promotor pomocniczy: Dr Patryk Florczak

Praca współfinansowana ze środków projektu „Środowiskowe interdyscyplinarne studia doktoranckie w zakresie nanotechnologii”, nr POWR.03.02.00-00-I032/16, w ramach Działania 3.2 Studia doktoranckie, Oś III Szkolnictwo wyższe dla gospodarki i rozwoju, Program Operacyjny Wiedza Edukacja Rozwój Europejskiego Funduszu Społecznego.



**Fundusze Europejskie**  
Wiedza Edukacja Rozwój

**Unia Europejska**  
Europejski Fundusz Społeczny





**PRACĘ TĘ DEDYKUJĘ MOJEJ ŻONIE, KTÓRA NA  
DOBRE I NA ZŁE TOWARZYSZYŁA MI W TRAKCIE  
CAŁEGO DOKTORATU.**

**DZIĘKUJĘ CI, KOCHANIE.**



Poznań, 6 marca 2023 r.

mgr inż. Paweł Wojciechowski  
ul. Dworcowa 24A/17  
89-100 Nakło nad Notecią  
90092001870

## Oświadczenie

### autora rozprawy doktorskiej

Jako autor rozprawy doktorskiej pod tytułem:

„Opracowanie nowego modelu strukturalnego ultracienkiej warstwy azotku żelaza na Cu(001) z wykorzystaniem lokalnych pomiarów pracy wyjścia, analizy wzorów dyfrakcyjnych i oddziaływań z tlenem molekularnym”

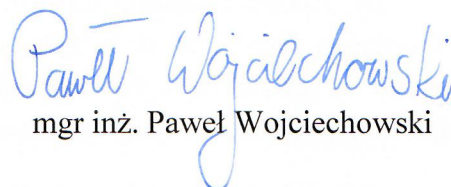
przygotowanej pod kierunkiem:

Dr hab. Mikołaja Lewandowskiego, Prof. UAM

Dr Patryka Florczaka,

przedłożonej Radzie Naukowej Instytutu Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk oświadczam, że:

1. rozprawa została napisana przeze mnie samodzielnie i nie zawiera treści uzyskanych w sposób naruszający postanowienia ustawy z dnia 4 lutego 1994 r. o Prawie autorskim i prawach pokrewnych (Dz. U. z 2018 r. poz. 1191, z późn. zm.),
2. rozprawa nie była wcześniej przedmiotem procedur związanych z uzyskaniem stopnia naukowego w innym postępowaniu w sprawie nadania stopnia doktora,
3. rozprawa doktorska w wersji cyfrowej umieszczona na załączonym nośniku danych jest tożsama z wersją wydrukowaną i przedłożoną w moim postępowaniu w sprawie nadania stopnia doktora,
4. oświadczam, że przedmiot rozprawy doktorskiej nie jest objęty tajemnicą prawnie chronioną.

  
mgr inż. Paweł Wojciechowski

## Podziękowania

W trakcie trwania doktoratu otrzymałem pomoc i wsparcie od wielu osób, bez których niniejsza rozprawa nigdy by nie powstała. W szczególności chciałbym złożyć podziękowania następującym osobom:

Mojemu promotorowi, dr. hab. Mikołajowi Lewandowskiemu, który wiele lat temu zauważył błakającego się bez celu korytarzami studenta i pokazał mu zawiloci pracy naukowej, ze wszystkimi plusami i minusami. Bez jego wsparcia, wskazówek i przewodnictwa nigdy nie dotarłbym tak daleko w karierze naukowej.

Dr. Patrykowi Florczakowi, który zgodził się objąć funkcję promotora pomocniczego i który wsparł radą i doświadczeniem podczas chemicznych aspektów pracy.

Dr. Tomaszowi Ossowskiemu, za przeprowadzenie obliczeń DFT do niniejszej rozprawy oraz konstruktywne rozmowy na temat symulacji komputerowych.

Ś.p. prof. dr. hab. Stefanowi Jurdze, który stworzył warunki do odbycia mojego doktoratu, zarówno poprzez kierownictwo projektem POWER, jak również poprzez założenie Centrum NanoBioMedycznego Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu; a także prof. dr hab. Bogusławowi Mrozowi, który w marcu 2022 roku przejął obowiązki kierownika projektu.

Prof. dr. hab. Feliksowi Stobieckiemu, za opiekę nad świeżo upieczonym magistrem w studium doktoranckim i za pokazanie godnej naśladowania postawy Profesora.

Obecnym i przeszłym kolegom z zespołu: Zygmuntowi Miłoszowi, Weronice Andrzejewskiej, Ying Wang, Mariyi Dobrotvorskiej, Szymonowi Murawce, Karolowi Synoradzkemu, Giovanniemu Carraro, Hubertowi Dawczakowi-Dębickiemu oraz Natalii Michalak, za pomoc przy eksperymencie i przy pisaniu publikacji, jak również za atmosferę grupy.

Prof. Mario Rocca, Dr. Letizii Savio, Dr. Marco Smerieri, Jose Eduardo Barcelonowi oraz Mariji Stojkovskiej za przyjęcie do grupy na czas stażu, przyłączenie do interesującego projektu badawczego i zaprezentowanie aspektów pracy w słonecznej Genui.

Dr. Andrei Locatelli oraz Dr. Tefvikowi Onurowi Montesowi z Synchrotronu Elettra w Trieście, a także prof. dr hab. Nice Spiridis oraz dr Dorocie Wilgockiej-Ślęzak z Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN w Krakowie, za opiekę podczas staży w ich jednostkach i przedstawienie niesamowitej aparatury naukowej.

Elżbiecie Seredyńskiej, bez której wsparcia na podłożu formalno-administracyjnym moja kariera doktoranta skończyłaby się znacznie szybciej.

Mojej rodzinie, w szczególności mojej żonie, moim rodzicom i mojej siostrze, za zaszczepienie mi zamiłowania do nauki już od najmłodszych lat, za wsparcie na kolejnych etapach kształcenia, jak również za szczere zainteresowanie, gdy opowiadałem o swoich

przeżyciach w zrozumiały sposób, oraz uprzejme przytakiwanie, gdy opowiadałem mniej zrozumiale.

Moim przyjaciołom spoza środowiska naukowego, w szczególności Rafałowi i Jakubowi, za wszelkie wsparcie, jakie od nich otrzymałem, oraz za zapewnienie odskoczni od spraw naukowych.

Badania opisane w niniejszej pracy były współfinansowane ze środków projektu „Środowiskowe interdyscyplinarne studia doktoranckie w zakresie nanotechnologii”, nr POWR.03.02.00-00-I032/16, w ramach Działania 3.2 Studia doktoranckie, Oś III Szkolnictwo wyższe dla gospodarki i rozwoju, Program Operacyjny Wiedza Edukacja Rozwój Europejskiego Funduszu Społecznego.

Badania do pracy wykonywane przez współpracujące ze mną osoby, jak również pomiary wykonywane przeze mnie w okresie wolontariatu, były realizowane w ramach projektu badawczego Fundacji na rzecz Nauki Polskiej First TEAM/2016-2/14 (POIR.04.04.00-00-28CE/16-00) współfinansowanego przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego.

## Streszczenie

Azotki żelaza stanowią grupę syntetycznie uzyskiwanych materiałów o unikatowych właściwościach fizykochemicznych. Pierwsze prace dotyczące reakcji amoniaku z żelazem były prowadzone już w XIX wieku, zaś na początku XX w. przyznane zostały pierwsze patenty związane z azotowaniem stali – metody utwardzania tego materiału polegającej na wytworzeniu na powierzchni cienkiej warstwy azotków żelaza. Dziesięciolecia badań strukturalnych nad poszczególnymi fazami azotków żelaza umożliwiły stworzenie diagramu fazowego obejmującego szereg związków o różnej zawartości azotu. W 1991 roku badania Yutaki Sugity z laboratorium Hitachi wykazały nadspodziewanie wysoką wartość nasycenia magnetycznego dla fazy  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, która przekraczała teoretycznie przewidywaną wartość maksymalną (tzw. granicę Slater-Paulinga). Do dzisiaj nie udało się jednak komercyjnie zastosować tego materiału, co jest związane przede wszystkim z jego skomplikowaną syntezą i podatnością do rozkładu na fazy  $\alpha$ -Fe<sub>3</sub>N i  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. Odkrycie Sugity zapoczątkowało jednak niezliczone badania nad kolejnymi fazami azotków żelaza. Wiele uwagi poświęcono w szczególności fazie  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, które charakteryzuje się uporządkowaniem ferromagnetycznym, wysoką wartością momentu magnetycznego na atom oraz bardzo dobrym przewodnictwem elektrycznym. Z uwagi na możliwość potencjalnego zastosowania tego materiału w spintronice, szczególnie interesujące wydają się być cienkie epitaksjalne warstwy azotku żelaza  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N wytworzone na podłożach monokrystalicznych.

Celem niniejszej pracy było wytworzenie ultracienkich wysp i warstw azotków żelaza na monokrystalicznym podłożu Cu(001), a następnie określenie ich właściwości fizykochemicznych. Przez warstwy ultracienkie rozumie się warstwy o grubości nieprzekraczającej 1 nm. Wybrane podłoże, z uwagi na parametry sieci krystalicznej, jest szeroko wykorzystywane do epitaksjalnego wzrostu cienkich warstw  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. Opublikowane do tej pory prace dotyczące ultracienkich warstw tego materiału skupiają się przede wszystkim na ich strukturze, z mniejszym naciskiem na właściwości. Szczególną uwagę poświęcono monowarstwie azotku, która – jak powszechnie przyjęto – strukturalnie odpowiada środkowej płaszczyźnie atomowej komórki elementarnej  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, przez co jest określana jako „Fe<sub>2</sub>N”.

W pierwszej fazie badań do niniejszej pracy zweryfikowano ogólnie przyjęty model strukturalny monowarstwy azotku żelaza na Cu(001). Wyspy i warstwy azotku żelaza wytwarzano metodą opisaną przez grupę badawczą Fumio Komoriego z Uniwersytetu w Tokio i polegającą na bombardowaniu podłoża miedzi jonami azotu, naniesieniu metalicznego żelaza oraz wygrzaniu układu w warunkach ultra-wysokiej próżni (UHV). Przeprowadzone z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii tunelowej (STM) oraz dyfrakcji elektronów niskiej energii (LEED) badania wykazały, że wytworzone wyspy i warstwy charakteryzują się takimi samymi parametrami strukturalnymi, jak te opisane przez grupę japońską. Również widmo gęstości stanów elektronowych w okolicy poziomu Fermiego, uzyskane metodą skaningowej spektroskopii tunelowej (STS), pokrywało się z widmem literaturowym. Pomiary STM wykazały natomiast dodatkowo nieobserwowane wcześniej niewielkie pofalowanie w obrębie struktury atomowej azotku. Analiza składu chemicznego, przeprowadzona metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS), pokazała, iż w warstwie znajduje się



większą ilość azotu, niż wynikałoby z ogólnie przyjętego modelu strukturalnego, odpowiadająca stechiometrii  $\text{Fe}_{1.33}\text{N}$ . Metodą STS określono pracę wyjścia wysp azotku żelaza, której wartość okazała się znacząco różnić od uzyskanej teoretycznie dla układu  $\text{Fe}_2\text{N}$ . Stanowiło to podstawę do opracowania nowego modelu strukturalnego monowarstwy azotku żelaza  $\text{Fe}_{1.33}\text{N}$  na  $\text{Cu}(001)$ , który zakłada obecność dodatkowego atomu azotu wewnątrz komórki elementarnej azotku żelaza  $\text{Fe}_2\text{N}$ . Co istotne, wartość pracy wyjścia obliczona dla takiego układu jest w pełni zgodna z wartością uzyskaną eksperymentalnie. Stworzony model został zweryfikowany poprzez wykonanie pomiarów LEED-IV i przeprowadzenie odpowiednich symulacji komputerowych.

W drugim etapie, mając na uwadze unikatowe właściwości katalityczne żelaza i jego związków (m.in. tlenków), badano oddziaływanie wysp azotku żelaza  $\text{Fe}_{1.33}\text{N}$  na  $\text{Cu}(001)$  z tlenem molekularnym. Analizie poddane zarówno adsorpcję tlenu na powierzchni w temperaturze pokojowej, jak i utlenianie w wysokich temperaturach, skutkujące tworzeniem się tlenków żelaza kosztem azotków. Pomimo wielu prac naukowych na temat struktury i właściwości azotków żelaza oraz niezliczonej ilości podobnych prac traktujących o tlenkach żelaza, brakuje doniesień opisujących transformację jednych związków w drugie. Chcąc prawidłowo zinterpretować uzyskane wyniki, przeprowadzono również serię badań nad utlenianiem metalicznego żelaza na  $\text{Cu}(001)$  w takich samych warunkach, w jakich był utleniany azotek. Badania strukturalne, prowadzone metodami STM, LEED oraz XPS, wykazały odmienny przebieg procesu tworzenia się tlenków żelaza w dwóch badanych przypadkach. Przy niewielkich ciśnieniach tlenu azotek żelaza wykazał się częściową odpornością na proces utleniania, natomiast przy podwyższonym ciśnieniu proces ten zachodził zdecydowanie gwałtowniej niż w przypadku metalicznego żelaza. Przeprowadzone eksperymenty z wykorzystaniem kwadrupolowej spektrometrii mas (QMS) pomogły w określeniu reakcji zachodzących na powierzchni azotku żelaza w czasie utleniania. Zaobserwowano syntezę dwóch tlenków azotu: tlenku azotu (II) (przy podwyższonej temperaturze podłoża) oraz tlenku azotu (IV) (przy podwyższonym ciśnieniu tlenu). Powyższe fakty pozwoliły zaprojektować model procesu utleniania azotku żelaza. Badania wykazały również, że utlenianie azotku żelaza może być prowadzone nie tylko z wykorzystaniem tlenu molekularnego, ale także pary wodnej.

W ramach pracy zbadano również wzrost wysp tlenków żelaza na podłożu  $\text{Cu}(410)$ . Podłoże to tworzy czteroatomowej szerokości tarasy  $\text{Cu}(001)$  rozdzielone dwuatomowymi ścianami  $\text{Cu}(110)$ , co sprzyja ukierunkowanemu wzrostowi wysp tlenków i wpływa na ich kształt. Przeprowadzone eksperymenty stanowiły badania wstępne przed wytworzeniem i scharakteryzowaniem azotków żelaza na tym samym podłożu.

Zrealizowane badania pozwoliły zweryfikować i ugruntować obecną wiedzę na temat ultracienkich wysp i warstw azotków żelaza na podłożu  $\text{Cu}(001)$ , a także poszerzyć ją o nowe aspekty. W szczególności, doprowadziły do opracowania nowego modelu strukturalnego monowarstwy azotku oraz dostarczyły informacji o oddziaływaniu azotku z tlenem molekularnym i parą wodną. Uzyskane wyniki stanowią fundament pod przyszłe badania aplikacyjne, takie jak opracowanie heterostruktur azotku żelaza z innymi materiałami pod kątem zastosowań spintronicznych i katalitycznych.

## Abstract

Iron nitrides constitute the group of artificially-synthesized materials with unique physicochemical properties. First studies on the interaction of ammonia with iron were conducted in the 19th century, and at the beginning of the 18th century the very first patents on steel nitridation – hardening method based on the formation of a thin layer of iron nitrides – were granted. Decades of structural research on various iron nitride phases allowed constructing their phase diagram that includes multiple phases with different nitrogen content. In 1991, the studies of Yutaka Sugita from Hitachi laboratories revealed exceptionally high magnetic saturation of the  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> phase, that exceed the theoretically predicted maximum value (the so-called Slater-Pauling limit). Unfortunately, up to the present day, there is no success in commercial application of this material, mainly due to its difficult synthesis and susceptibility for decomposition into  $\alpha$ -Fe<sub>8</sub>N and  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N phases. However, discovery of Sugita initiated the studies on other iron nitride phases. Much attention was paid to the  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N phase, which is characterized by ferromagnetic ordering, high magnetic saturation per atom and very good electrical conductivity. Due to potential applications in spintronics, thin epitaxial  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N films grown on single-crystal supports are particularly interesting.

The aim of this dissertation was to grow ultrathin iron nitride islands and films on Cu(001) single-crystal substrate and determine their physicochemical properties. Ultrathin films are the films with a thickness below 1 nm. The selected substrate, thanks to the crystal lattice parameters, is widely used for the epitaxial growth of thin  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N films. Articles on ultrathin films published so far mostly focus on the structure of iron nitride, with less attention paid to their properties. Of particular interest was the iron nitride monolayer, which – according to the generally accepted structural model – represents the middle atomic plane of the  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N unit cell, leading to the „Fe<sub>2</sub>N” notation.

During the first stage of the studies, the structural model of monolayer iron nitride on Cu(001) was verified. Islands and films of iron nitride were grown using the procedure developed by the research group of Fumio Komori from the University in Tokyo, which includes bombardment of the copper substrate with nitrogen ions, deposition of metallic iron and post-annealing in ultra-high vacuum (UHV). The experiments performed using scanning tunneling microscopy (STM) and low energy electron diffraction (LEED) revealed that the obtained islands and films are structurally virtually-identical to the ones reported by the Japanese group. Additionally, the spectrum resembling the electronic density of states close to the Fermi level, recorded using scanning tunneling spectroscopy (STS), was similar to that published in the literature. Notably, STM additionally revealed a small corrugation within the iron nitride atomic structure, which was not observed so far. The chemical composition analysis, performed using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), revealed that the layer contains more nitrogen than expected for the Fe<sub>2</sub>N phase, with stoichiometry matching the Fe<sub>1.3</sub>N composition. Using STS, the work function of iron nitride islands was determined and found to be considerably different from the one calculated theoretically for the Fe<sub>2</sub>N. Based on these findings, a new structural model of monolayer Fe<sub>1.33</sub>N iron nitride on Cu(001) was developed, that includes the presence of an additional nitrogen atom within each Fe<sub>2</sub>N unit cell.

Importantly, the work function calculated for such a system agrees well with the experimentally determined value. The model was further verified with LEED-IV measurements and simulations.

The second stage of the studies was devoted to the interaction of  $\text{Fe}_{1.33}\text{N}$  islands on Cu(001) with molecular oxygen. The studies were motivated by the unique catalytic properties of iron and its compounds (e.g. oxides). Different stages of the interaction were monitored, from oxygen adsorption at room temperature to oxidation at elevated temperatures that led to the formation of iron oxides at the expense of iron nitride. Even though there are numerous works on the structure and properties of iron nitrides, as well as countless similar publications on iron oxides, reports describing the transformations between these compounds are still lacking. In order to properly interpret the results, reference studies focused on the oxidation of metallic iron on Cu(001) were conducted, using identical conditions as in the case of iron nitride. Structural STM, LEED and XPS investigations revealed different scheme for iron oxides formation in both examined cases. At low oxygen pressures, iron nitride exhibited partial resistance to oxidation, while under elevated pressures the reaction was found to undergo more rapidly for iron nitride, as compared to metallic iron. An additional experiment carried out with the use of quadrupole mass spectrometry (QMS) allowed determining the reactions taking place at the surface of iron nitride during oxidation. The synthesis of two nitrogen oxides was observed: nitrogen (II) oxide (at elevated substrate temperatures) and nitrogen (IV) oxide (at elevated oxygen pressures). The observations allowed suggesting the possible reaction pathways. Moreover, the studies revealed that iron nitride may be oxidizing not only with molecular oxygen, but also water vapor.

Within the performed studies, also the growth of iron oxides on Cu(410) was investigated. The substrate features four-atom-wide terraces of Cu(001) divided by two-atom Cu(110) walls, which favours directional growth of iron oxide islands and influences their shape. The performed experiments constituted preliminary studies to the growth and characterization of iron nitrides on the same support.

The conducted studies allowed verifying and establishing the existing knowledge on ultrathin iron nitride islands and films on Cu(001), and broadening it with new aspects. In particular, a new structural model of monolayer iron nitride was developed and information on the interaction of the compound with molecular oxygen and water vapor was obtained. The results constitute the basis for future applied research focused, for instance, on the development of heterostructures of iron nitrides with different materials for applications in spintronics and catalysis.

# Spis treści

Oświadczenie.....	V
Podziękowania.....	VI
Streszczenie .....	VIII
Abstract .....	X
Spis treści .....	XII
Wykaz stosowanych skrótów .....	XIV
1. Wstęp.....	1
1.1. Motywacja.....	1
1.2. Cel badań.....	2
1.3. Azotki żelaza .....	3
1.3.1. Struktura krystalograficzna .....	3
1.3.2. Wytwarzanie cienkich warstw azotków żelaza.....	7
1.3.3. Właściwości azotków żelaza.....	11
1.4. Ultracienkie warstwy azotków żelaza .....	16
1.4.1. Warstwy azotków żelaza na Cu(001).....	17
1.4.2. Inne struktury na Cu(001) istotne z punktu widzenia rozprawy .....	20
1.4.2.1. Ultracienkie warstwy metalicznego żelaza na Cu(001).....	21
1.4.2.2. Ultracienkie warstwy tlenków żelaza na Cu(001).....	22
1.4.2.3. Tlen na Cu(001).....	23
1.4.2.4. Azot na Cu(001) .....	24
2. Materiały i aparatura badawcza .....	26
2.1. Materiały .....	26
2.2. Techniki badawcze .....	26
2.2.1. Skaningowa mikroskopia tunelowa (STM) .....	26
2.2.1.1. Podstawy teoretyczne: efekt tunelowy .....	27
2.2.1.2. Mikroskop .....	29
2.2.2. Skaningowa spektroskopia tunelowa (STS).....	32
2.2.2.1. Podstawy teoretyczne: efekt tunelowy a gęstość stanów .....	33
2.2.2.2. Eksperyment – zastosowanie wzmacniacza typu lock-in.....	35
2.2.2.3. Rezonanse emisji polowej .....	37
2.2.3. Dyfrakcja elektronów niskiej energii (LEED) .....	41
2.2.3.1. Podstawy teoretyczne: sfera Ewalda .....	42
2.2.3.2. Dyfraktometr .....	43
2.2.3.3. Spektroskopia LEED I-V .....	44

2.2.4.	Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS).....	45
2.2.4.1.	Podstawy teoretyczne: powstawanie widma XPS .....	46
2.2.4.2.	Spektrometr .....	47
2.2.4.3.	Zastosowane podejście do badań azotków żelaza metodą XPS .....	48
2.2.5.	Kwadrupolowa spektrometria mas (QMS) .....	49
2.2.5.1.	Podstawy teoretyczne: kwadrupolowy analizator mas .....	49
2.2.5.2.	Analizator gazów resztkowych (RGA).....	51
2.3.	Aparatura UHV w CNBM UAM .....	51
3.	Nowy model strukturalny ultracienkich wysp i warstw azotku żelaza na Cu(001).....	54
3.1.	Szczegóły eksperymentu .....	54
3.2.	Struktura i właściwości elektronowe monowarstwy azotku żelaza na Cu(001).....	57
3.3.	Modelowanie struktury krystalograficznej azotku żelaza .....	64
3.4.	Zgodność modelu $\text{Fe}_{1.33}\text{N}$ ze strukturą atomową obserwowaną w STM.....	68
3.5.	Podsumowanie.....	70
4.	Model utleniania ultracienkiej warstwy azotku żelaza na Cu(001) .....	72
4.1.	Szczegóły eksperymentu .....	72
4.2.	Analiza strukturalna STM oraz LEED .....	73
4.2.1.	Utlenianie metalicznego żelaza na Cu(001).....	73
4.2.2.	Utlenianie monowarstwy azotku żelaza na Cu(001).....	78
4.3.	Analiza struktury chemicznej .....	80
4.4.	Określenie możliwego mechanizmu reakcji utleniania monowarstwy azotku żelaza na Cu(001) .....	85
4.5.	Podsumowanie.....	89
5.	Kierunkowy wzrost związków żelaza na wycinalnej powierzchni miedzi: od tlenków do azotków żelaza .....	90
5.1.	Szczegóły eksperymentu .....	91
5.2.	Ewolucja struktury tlenku żelaza.....	91
5.3.	Analiza chemiczna XPS .....	94
5.4.	Podsumowanie.....	95
6.	Podsumowanie.....	96
	Bibliografia.....	100
	Curriculum vitae.....	117

## Wykaz stosowanych skrótów

AES (ang. *Auger electron spectroscopy*) – spektroskopia elektronów Augera

ALD (ang. *atomic layer deposition*) – osadzanie warstw atomowych

bcc (ang. *body-centered cubic*) – układ regularny przestrzennie centrowany

bct (ang. *body-centered tetragonal*) – układ tetragonalny przestrzennie centrowany

CEMS (ang. *conversion electron Mössbauer spectroscopy*) – spektroskopia Mössbauera

CNBM – Centrum NanoBioMedyczne

CVD (ang. *chemical vapour deposition*) – chemiczne osadzanie z fazy gazowej

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

DOS (ang. *density of states*) – gęstość stanów (elektronowych)

EBV (ang. *electron beam evaporator*) – naparowywarka z wiązki elektronowej

ESCA (ang. *electron spectroscopy for chemical analysis*) – spektroskopia elektronowa do analizy chemicznej

fcc (ang. *face-centered cubic*) – układ regularny ściennie centrowany

FFT (ang. *fast Fourier transform*) – szybka transformata Fouriera

GGA (ang. *generalized gradient approximation*) – uogólnione przybliżenie gradientowe

IMFP (ang. *inelastic mean free path*) – średnia droga swobodna nieelastycznych (elektronów)

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

LEIS (ang. *low energy ion spectroscopy*) – spektroskopia niskoenergetycznych jonów

LEED (ang. *low energy electron diffraction*) – dyfrakcja elektronów niskiej energii

FER (ang. *field emission resonance*) – rezonans emisji polowej

IFM PAN – Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk

IPS (ang. *image potential state*) – stan potencjału obrazowania

MBE (ang. *molecular beam epitaxy*) – epitaksja z wiązki molekularnej

MOKE (ang. *magnetooptic Kerr effect*) – magnetooptyczny efekt Kerra

ML (ang. *monolayer*) – monowarstwa

OR (ang. *orientation relationship*) – relacja orientacji

PAW (ang. *projector augmented wave*) – (metoda) fal uzupełnionych rzutnikami

PLD (ang. *pulsed laser deposition*) – osadzania z wykorzystaniem lasera impulsowego

PVD (ang. *physical vapour deposition*) – fizyczne osadzanie z fazy gazowej

QMS (ang. *quadrupole mass spectrometry*) – kwadropolowa spektrometria mas

RF (ang. *radio frequency*) – częstotliwość radiowa

RGA (ang. *residual gas analyzer*) – analizator gazów resztkowych

RHEED (ang. *reflection high energy electron diffraction*) – odbiciowa dyfrakcja elektronów wysokiej energii

RSF (ang. *relative sensitivity factor*) – współczynnik względnej czułości

RT (ang. *room temperature*) – temperatura pokojowa

SPM (ang. *scanning probe microscopy*) – mikroskopia z sondą skanującą

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

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

TPD (ang. *temperature programmed desorption*) – termodesorpcja programowana

UAM – Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

UPS (ang. *ultraviolet photoemission spectroscopy*) – spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania ultrafioletowego

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

XAS (ang. *X-ray absorption spectroscopy*) – spektroskopia absorpcyjna w zakresie promieniowania X

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

XRD (ang. *X-ray diffraction*) – dyfrakcja rentgenowska





# 1. Wstęp

Na podstawie pracy przeglądowej P. Wojciechowski and M. Lewandowski, *Iron Nitride Thin Films: Growth, Structure, and Properties*, *Crystal Growth & Design* **22** (2022) 4618–4639.

## 1.1. Motywacja

Rozwój nanotechnologii w znacznym stopniu bazuje na opracowywaniu nowych materiałów w skali nanometrycznej oraz określaniu ich właściwości fizykochemicznych. W przypadku tego typu materiałów efekty kwantowe znacząco wpływają na właściwości materiału, przez co mogą one znacząco różnić się od ich „klasycznych” (nie-nanometrycznych) odpowiedników. Wiąże się to z tzw. dostrajalnością (ang. *tunability*) nanomateriałów, czyli zależnością właściwości materiału od jego wymiarów [1]. W przypadku nanocząstek zaobserwowano wyraźną zależność takich właściwości fizykochemicznych jak temperatura topnienia [2], przewodnictwo elektryczne [3] czy potencjał chemiczny [4] od rozmiaru cząstek. W ostatnich latach szczególne zainteresowanie wzbudzają materiały 2-wymiarowe, tj. ultracienkie warstwy i płatki materiałów krystalicznych [5]. Mogą one stanowić sub-nanometrowe formy materiałów doskonale znanych w formie litej (często w postaci tzw. kryształów van der Waalsa) lub też zupełnie nowe materiały bez litego odpowiednika.

W przypadku ultracienkich warstw, czyli warstw o grubości do kilku nanometrów, również obserwowana jest zależność właściwości od grubości warstwy, np. anizotropii magnetycznej [6] czy temperatury przejścia w stan nadprzewodzący [7]. Z tego względu, warstwy tego typu znajdują zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, m.in. w elektronice [8], fotowoltaice [9] czy przy konstrukcji sensorów [10]. Trzeba zaznaczyć, że w przypadku układów cienkowarstwowych na właściwości wpływa nie tylko grubość warstwy, ale także technika wytwarzania oraz podłoże, na którym wytwarza się daną warstwę [11,12]. Z jednej strony, zmiana podłoża wpływa na jakość wytworzonej warstwy, poprzez zmianę np. stałej sieci krystalograficznej czy siły oddziaływań chemicznych [13]. Z drugiej strony, możliwe jest występowanie bardziej niecodziennych zjawisk, jak np. efekt bliskości (ang. *proximity effect*) [14] czy nadprzewodnictwo wyindukowane podłożem [15].

W przeciwieństwie do innych materiałów skupiających uwagę inżynierii materiałowej, jak np. grafen [16], heksagonalny azotek boru [17] czy siarczek molibdenu [18], azotek żelaza nie jest nowym materiałem. Już na początku XX wieku prowadzone były badania aplikacyjne nad azotowaniem metali [19], które miały na celu opracowanie alternatywnej dla standardowego hartowania metody uszlachetnienia stali. W procesie tym na powierzchni azotowanej stali pojawia się warstwa grubości kilku-kilkuset mikrometrów składająca się z szeregu związków żelazo-azot [20]. Przez wiele dziesięcioleci azotki żelaza były traktowane głównie jako powłoka funkcjonalna elementów stalowych. Dopiero w 1991 zespół z laboratorium badawczego Hitachi pod przewodnictwem Yutaki Sugity odkrył ogromną, przekraczającą teoretycznie wyznaczoną granicę, magnetyzację nasycenia w cienkich warstwach azotku żelaza  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> [21]. Od tego momentu zaczęto prowadzić badania nad azotkami żelaza pod kątem konkretnych zastosowań, nie tylko jako magnesy trwałe [22], ale także superkondensatory [23], ogniwa paliwowe [24] czy urządzenia spintroniczne [25,26].

## 1.2. Cel badań

Niniejsza rozprawa przedstawia wyniki badań nad ultracienkimi warstwami azotku żelaza  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N na monokrystalicznym podłożu miedzi o orientacji krystalograficznej powierzchni (001), tj. Cu(001). Praca jest podzielona na pięć rozdziałów. Rozdział 1 zawiera przegląd literaturowy dotyczący cienkich warstw azotków żelaza. Oprócz ogólnych informacji na temat tych związków, przedstawiono również wykaz różnych faz krystalograficznych azotków żelaza, a także podstawowe metody wytwarzania ich w formie cienkowarstwowej. Omówiono w nim również wybrane właściwości azotków żelaza, z uwzględnieniem warstw o grubości <10 nm. Szczególną uwagę poświęcono opisowi azotków żelaza na podłożu Cu(001). Na końcu rozdziału zamieszczono krótki opis innych struktur, które mogą się pojawić w układzie Fe-N/Cu(001): azotku miedzi, tlenku miedzi oraz tlenku żelaza.

W Rozdziale 2 zawarty jest opis ultra-wysokopróżniowej (UHV) aparatury badawczej, przy pomocy której wykonano badania do niniejszej pracy, znajdującej się w Centrum NanoBioMedycznym Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu (CNBM UAM). Szczegółowo opisano w nim także techniki badawcze wykorzystane w pracy: skaningową mikroskopię i spektroskopię tunelową (STM/STS), dyfrakcję elektronów niskiej energii (LEED), rentgenowską spektroskopię fotoelektronów (XPS), kwadрупolową spektrometrię masową (QMS).

Rozdział 3 przedstawia wyniki badań nad strukturą krystalograficzną oraz właściwościami elektronowymi ultracienkiej warstwy azotku żelaza na Cu(001). Przeprowadzone metodami STM/STS, LEED oraz XPS szczegółowe badania wykazały niezgodność pomiędzy uzyskanymi wynikami, ogólnie przyjętym modelem strukturalnym tego układu oraz obliczeniami teoretycznymi metodą DFT. Na tej podstawie, stworzono nowy model monowarstwy azotku żelaza na Cu(001) uwzględniający obecność jednego dodatkowego atomu azotu w komórce elementarnej azotku żelaza, który to azot znacząco zwiększa pracę wyjścia azotku. Model ten zweryfikowano poprzez wykonanie pomiarów intensywności refleksów dyfrakcyjnych LEED względem energii (LEED-IV) oraz przeprowadzenie odpowiednich symulacji komputerowych.

Rozdział 4 koncentruje się na oddziaływaniu ultracienkiej warstwy azotku żelaza na Cu(001) z tlenem molekularnym oraz parą wodną. W rozdziale zaprezentowano wyniki badań referencyjnych, polegających na utlenianiu warstwy metalicznego żelaza, a także wyniki badań STM, LEED oraz XPS przeprowadzonymi po ekspozycji wysp azotku żelaza na molekuły utleniające przy różnych ciśnieniach i temperaturach. Na podstawie tych wyników oraz badań z wykorzystaniem QMS, opracowano model utleniania monowarstwy azotku żelaza na Cu(001).

Rozdział 5 przedstawia badania dotyczące wzrostu tlenków żelaza na podłożu wycinalnym Cu(410). Są to badania wstępne przed wytworzeniem na tym kryształach azotków żelaza. Podłoże to tworzy strukturę złożoną z cienkich tarasów Cu(001), szerokości 4 atomów miedzi, poprzedzielanych pojedynczym stopniem atomowym w postaci płaszczyzny Cu(011). Celem tych badań jest wytworzenie azotków żelaza w postaci para-jednowymiarowej.

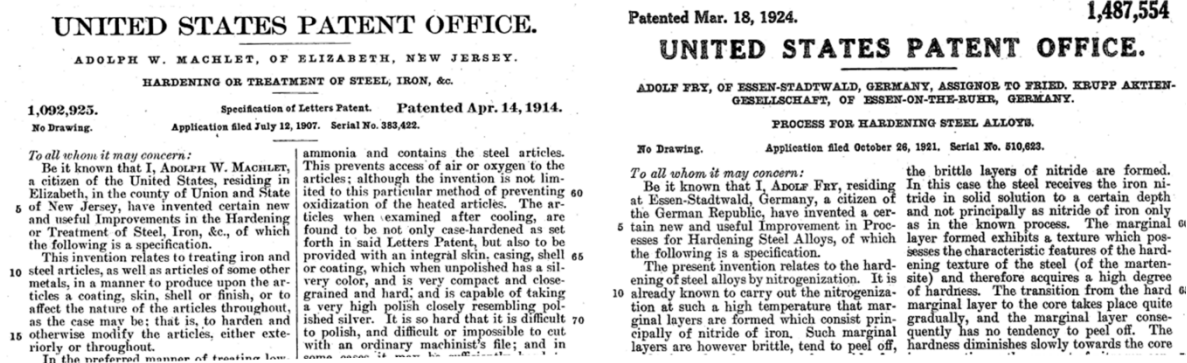
Rozprawę wieńczy Rozdział 6, stanowiący podsumowanie pracy. Przedstawia on najważniejsze fakty i wnioski płynące z przeprowadzonych badań, a także propozycje dalszych badań, które bazowałyby na uzyskanych wynikach.

### 1.3. Azotki żelaza

Azotki żelaza są materiałami, które nie występują naturalnie na Ziemi. Istnieją doniesienia o minerałach znajdujących w meteorytach, takich jak roaldyt (ang. *roaldite*), o stechiometrii  $\text{Fe}_4\text{N}$  z niewielkimi domieszkami kobaltu i niklu [27]. Występowanie azotków żelaza w meteorytach oraz odkrycie faz powstających pod wysokimi ciśnieniami nasuwa sugestię, że jądro naszej planety również zawiera te związki [28–31].

Według Gilberta John Fowlera, pierwsze eksperymenty wiodące do syntezy azotków żelaza były przeprowadzone już w pierwszej połowie XIX wieku [32]. Eksperymenty te polegały na reakcji amoniaku z rozgrzanym żelaznym prętem. Obserwowano wtedy wzrost masy pręta, kosztem zwiększonej kruchości żelaza. Nie wszyscy naukowcy przypisywali wówczas ten efekt syntezie nowego związku chemicznego – część z nich zakładała powstanie stałego roztworu azotu w żelazie.

Na skalę przemysłową azotki żelaza zostały zastosowane na początku XX wieku. W 1906 roku metalurg Adolph Machlett z American Gas Company w Elizabeth, New Jersey zaproponował zastąpienie powietrza w piecu hutniczym amoniakiem w celu ograniczenia utleniania stali. Zaobserwował, że taka obróbka tworzy powłokę na elemencie stalowym, która jest twarda i odporna na korozję, co zaowocowało zgłoszeniem patentowym [19]. Również w 1906 roku Adolph Fry, metalurg z stalowni Kruppa w Essen, rozpoczął prace o podobnym charakterze. Jego badania wykazały, że zwiększenie zawartości dodatków stopowych znacząco poprawia skuteczność azotowania stali [33]. Mimo, iż Adolph Machlett jest pionierem azotowania stali, to prace Adolpha Fry'a zyskały większy rozgłos, przez co nazywa się często „ojcem azotowania” [34]. Nagłówki zgłoszeń patentowych Machletta i Fry'a przedstawia Rys. 1.1.



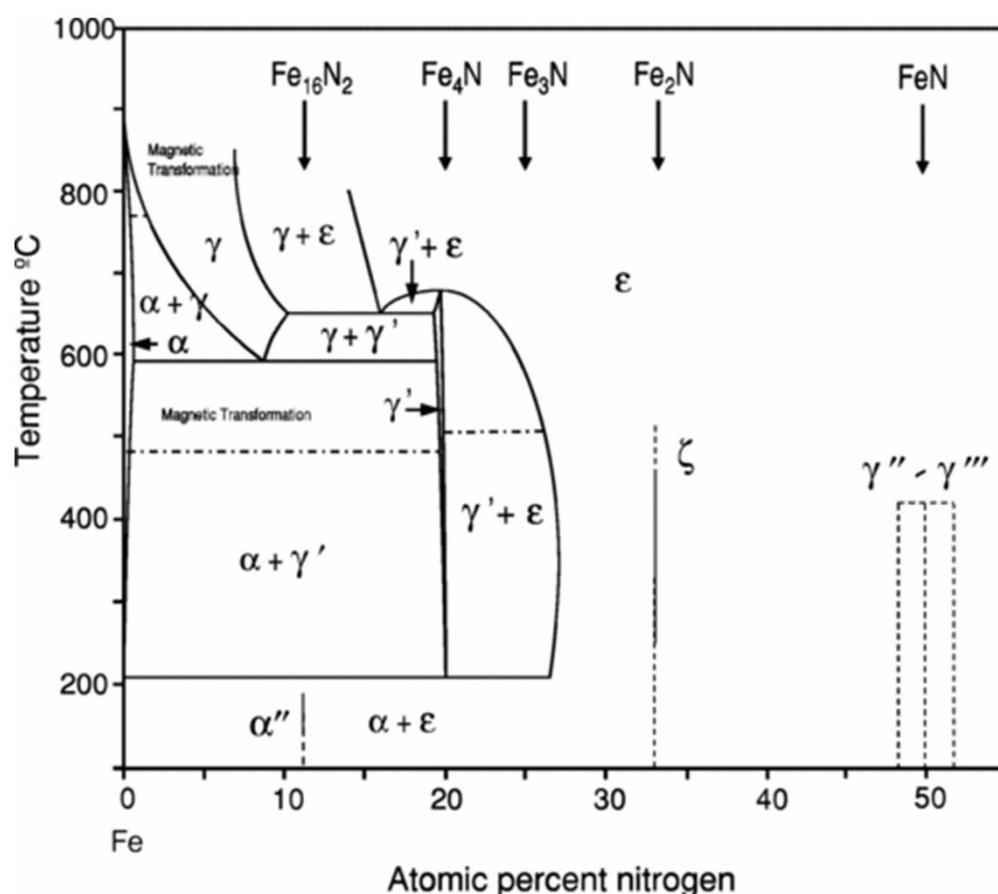
Rys. 1.1 Nagłówki zgłoszeń patentowych Adolpha Machletta (po lewej) oraz Adolpha Fry'a (po prawej) dotyczące azotowania stali. Źródło: [18,32].

#### 1.3.1. Struktura krystalograficzna

Spośród naukowców, którzy znacząco przyczynili się do opisanie i zrozumienia struktury krystalograficznej azotków żelaza, warto wymienić Gunnara Hägga z Uniwersytetu

w Uppsali, który pod koniec lat dwudziestych XX wieku opublikował szereg prac krystalograficznych o azotkach żelaza, bazując na analizie dyfraktogramów proszkowych uzyskanych z wykorzystaniem promieniowania rentgenowskiego [35–38]. Początkowo Hägg zakładał, że w procesie azotowania nie powstaje nowy związek, a jedynie roztwór stały azotu w żelazie [35], jednak jego dalsze badania wykazały, że pozycja atomów azotu jest stała, wskazując na odrębną fazę krystalograficzną [36]. Innym wartym wspomnienia naukowcem jest Kenneth Henderson Jack z Uniwersytetu w Cambridge, który dokonał wtórnej analizy dyfrakcyjnej poszczególnych faz na przełomie lat 40-tych i 50-tych XX wieku [39–42]. Jego badania między innymi potwierdziły istnienie fazy  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N [39], która nie była obserwowana od czasu doniesienia Hägga [37].

Prace powyższych, jak również szeregu innych naukowców, zaowocowały powstaniem diagramu fazowego układu żelazo-azot (Rys. 1.2). Fazy  $\alpha$ -Fe (ferryt) i  $\gamma$ -Fe (austenit) oznaczają roztwory stałe azotu w żelazie i można je zaobserwować również w innych diagramach fazowych żelaza, takich jak Fe-C [43], Fe-P [44] czy Fe-B [45]. Można zauważyć, że niektóre fazy mogą współistnieć w pewnych warunkach eksperymentalnych – przez to preparatyka struktur jednofazowych jest wymagająca.



Rys. 1.2 Diagram fazowy układu Fe-N. Źródło: [45]

**$\gamma''$ -FeN oraz  $\gamma'''$ -FeN.** Przy zawartości azotu około 50% mogą powstać dwie fazy:  $\gamma''$ -FeN oraz  $\gamma'''$ -FeN. Pierwsza krystalizuje w układzie regularnym ściennie centrowanym (fcc)  $F\bar{4}3m$ , w strukturze blendy cynkowej (stała sieciowa  $a = 4.33 \text{ \AA}$ ) [46]. Faza  $\gamma'''$  tworzy natomiast strukturę soli kamiennej  $Fm\bar{3}m$  o stałej sieciowej  $a = 4.57 \text{ \AA}$  [47]. Choć



z teoretycznego punktu widzenia obie fazy mogą współistnieć, istnieje niezgodność dotycząca tego, która jest bardziej stabilna – część naukowców wskazuje na strukturę blendy cynkowej [48–50], podczas gdy inni uważają, że struktura soli kamiennej jest bardziej stabilna [51,52]. Jeżeli chodzi o podejście eksperymentalne, co najmniej dwa fakty decydują o powstaniu jednej bądź drugiej fazy. Bernhard Eck wykazał, że parametrem rozdzielającym obie fazy jest stechiometria fazy  $\text{FeN}_x$ : jeśli  $x = 0.5 \div 0.7$ , azotek krystalizuje w strukturze soli kamiennej, natomiast dla  $x \geq 0.91$  związek wykazuje strukturę blendy cynkowej. W przypadku cienkich warstw, Mukul Gupta opublikował artykuł, w którym stwierdził, że przejście między fazą  $\gamma'''$  a  $\gamma''$  zachodzi wraz ze wzrostem grubości warstwy [53,54].

**$\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ .** Gdy zawartość azotu w strukturze sięga 33%, powstaje faza  $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ . Faza ta krystalizuje w grupie przestrzennej  $Pbcn$  (układ rombowy), ze stałymi sieciowymi  $a = 4.44 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.54 \text{ \AA}$  i  $c = 4.84 \text{ \AA}$  [39]. Pierwsza wzmianka o tej strukturze pojawiła się w 1928 roku w doniesieniu Hägga [37], który zaobserwował strukturę rombową podczas badania azotków żelaza o wysokiej zawartości azotu. Minęło kolejne 20 lat, zanim inny naukowiec potwierdził istnienie tej fazy.

**$\epsilon\text{-Fe}_x\text{N}$ .** Poniżej 33% zawartości azotu w strukturze, azotek żelaza tworzy fazę  $\epsilon\text{-Fe}_x\text{N}$ . Jest to zbiór zbliżonych związków o jednakowej strukturze krystalograficznej, ale różniących się stechiometrią ( $x = 2 \div 3$ ). Faza ta została odkryta niezależnie przez Hägga [38] oraz Atomi Osawę i Shujiro Iwaizumi z Cesarskiego Uniwersytetu Tohoku w Sendai [55]. Faza  $\epsilon$  krystalizuje w układzie heksagonalnym, w strukturze  $P6_322$  z ułożeniem warstw ABCBA, gdzie warstwy A oraz C są wypełnione atomami żelaza, zaś B atomami azotu. Stałe sieciowe zależą od stechiometrii układu: dla  $x = 3$ , struktura ma stałe  $a = 4.60 \text{ \AA}$  oraz  $c = 4.34 \text{ \AA}$ , zaś przy  $x = 2$  komórka elementarna rośnie do  $a = 4.79 \text{ \AA}$  oraz  $c = 4.42 \text{ \AA}$ . Podczas wspomnianej ekspansji, faza zachowuje pierwotny układ krystalograficzny [42].

**$\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ .** Dla zawartości azotu  $\sim 20\%$ , azotek żelaza tworzy fazę  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ . Związek ten ma strukturę perowskitu  $Pm\bar{3}m$  ze stałą sieciową  $a = 3.795 \text{ \AA}$ . To właśnie na temat tej struktury panowała początkowo niezgodność, czy jest to odrębna faza krystalograficzna [36,55], czy roztwór stały żelaza [35]. Późniejsze eksperymenty dyfrakcyjne wykazały, że azot nie jest losowo rozmieszczony w strukturze żelaza, ale zajmuje dokładnie określone pozycje wewnątrz komórki elementarnej. Ponadto, w strukturze występują dwa nierównoważne atomy żelaza Fe-I (pozycja dalsza od atomu azotu) oraz Fe-II (najbliższy sąsiad atomu azotu). Ze względu na oddziaływanie z atomem azotu, atomy Fe-I i Fe-II mają inne właściwości fizyczne, co czyni je rozróżnialnymi np. za pomocą spektroskopii Mössbauera [56]. Bazując na strukturze perowskitu  $\text{ABX}_3$ , atomy Fe-I zajmują pozycje A, atomy N pozycje B, zaś Fe-II pozycje X.

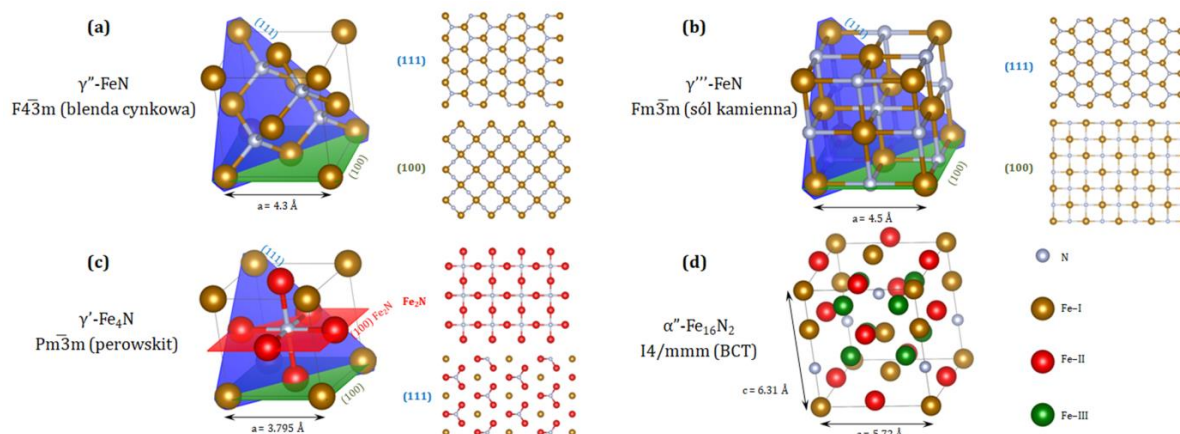
**$\alpha'\text{-Fe}_8\text{N}$  oraz  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ .** Przy bardzo niewielkiej zawartości azotu powstaje faza  $\alpha'\text{-Fe}_8\text{N}$ . Faza ta jest mocno zniekształconym ferrytem  $\alpha\text{-Fe}$ , w którym 10% pozycji (0.5, 0.5, 0) oraz (0, 0, 0.5) jest losowo obsadzonych przez atomy azotu. Skutkuje to układem tetragonalnym przestrzennie centrowanym ( $bct$ ) o grupie punktowej  $I4/mmm$ , ze stałymi sieciowymi  $a = 2.85 \text{ \AA}$  i  $c = 3.09 \text{ \AA}$  ( $c/a = 1.08$ ) [40]. Przedłużone wygrzewanie tej fazy prowadzi do powstania struktury  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ , w której atomy azotu zajmują określone miejsca wewnątrz komórki elementarnej (pozycje (0, 0, 0.33) oraz (0.5, 0.5, 0.67), a wg. notacji

Wyckoffa położenia 2a). Sama komórka elementarna w przybliżeniu jest równa ośmiu komórkom elementarnym fazy  $\alpha'$  (stałe sieciowe  $a = 5.72$ ,  $c = 6.31$ ,  $c/a = 1.1$ ) [41]. Faza  $\alpha''$  jest metastabilna, podatna na rozpad i kłopotliwa do wytworzenia. W normalnych warunkach rozkłada się na mieszaninę faz  $\alpha$ -Fe,  $\alpha'$ -Fe<sub>8</sub>N oraz  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N.

**Fazy wysokociśnieniowe.** W warunkach podwyższonego ciśnienia i/lub temperatury występują dodatkowe, nieobecne na przedstawionym diagramie fazowym, struktury. Zawartość azotu w komórce elementarnej tak wytworzonych faz może znacząco przekroczyć wartości osiągalne w normalnych warunkach. Spośród odkrytych dotychczas faz wysokociśnieniowych można wymienić: FeN (struktura NiAs,  $P6_3/mmc$ ) [57], FeN<sub>2</sub> (struktura markazytu  $Pnmm$ ) [58],  $\beta$ -Fe<sub>7</sub>N<sub>3</sub> ( $P6_3mc$ ) [28] oraz FeN<sub>4</sub> ( $P\bar{1}$ ) [59]. Większość z tych faz jest stabilna wyłącznie pod wysokim ciśnieniem (od 17 GPa dla FeN do 135 GPa dla FeN<sub>4</sub>) i rozkłada się do faz uboższych w azot w warunkach ciśnienia atmosferycznego. Interesującym wyjątkiem od tej reguły jest azotek w strukturze markazytu FeN<sub>2</sub>, który podczas dekompresji podlega transformacji to struktury  $R\bar{3}m$  bez zmiany stechiometrii [58].

**Inne fazy przewidziane teoretycznie.** Poza fazami wymienionymi powyżej, istnieje szereg artykułów przedstawiających inne, potencjalnie stabilne struktury. Przykładem jest struktura spinelu azotowego – Fe<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [60]. Zgodnie z przewidywaniami powinien on krystalizować w strukturze regularnej spinelu o stałej sieciowej  $a = 7.90$  Å i wykazywać słaby ferromagnetyzm (moment magnetyczny na atom żelaza 1.09  $\mu_B$ ). Istnieje też szereg doniesień o symulacjach wykazujących stabilność dodatkowych faz o stechiometrii FeN, ale innej strukturze krystalograficznej, jak np. wurcytu ( $P6_3mc$ ) [61], CsCl ( $Pm\bar{3}m$ ) [48] czy MnP ( $Pnma$ ) [62]. Niestety, spośród wymienionych w tym akapicie faz udało się otrzymać eksperymentalnie tylko azotek w strukturze wurcytu (w-FeN o stałych sieciowych  $a = 3.77$  Å oraz  $c = 6.05$  Å) i jedynie w formie cienkiej warstwy [63].

W Tab. 1.1 zamieszczono zestawienie struktur krystalograficznych oraz właściwości magnetycznych faz azotków żelaza widniejących na diagramie fazowym przedstawionym na Rys. 1.2. Tabela ta uwzględnia skrajne stechiometrie fazy  $\varepsilon$ -Fe<sub>x</sub>N oraz rozbieżne właściwości fazy  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N w zależności od formy (cienka warstwa/struktura trójwymiarowa). Przedstawiono w niej również dane dla ferrytu  $\alpha$ -Fe, jako iż stanowi on punkt odniesienia dla azotków żelaza. Na Rys. 1.3 przedstawiono z kolei wizualizację struktury krystalograficznej wybranych faz azotków żelaza. Fazę  $\alpha''$  wybrano ze względu na właściwości magnetyczne, zaś pozostałe –  $\gamma'$ ,  $\gamma''$  i  $\gamma'''$  z uwagi na ich częste występowanie w literaturze dotyczącej cienkich warstw azotków żelaza.



Rys. 1.3 Wizualizacja struktury krystalograficznej wybranych faz azotków żelaza razem z wybranymi płaszczyznami o niskim indeksie Millera: (a)  $\gamma''$ -FeN, (b)  $\gamma'''$ -FeN, (c)  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N oraz (d)  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. Żółte sfery w (a) i (b) reprezentują atomy żelaza, podczas gdy w (c) i (d) są to atomy Fe-I. Sfery czerwone i zielone to odpowiednio atomy Fe-II oraz Fe-III, zaś srebrne sfery to atomy azotu. Ilustracje zostały wykonane za pomocą aplikacji VESTA [64].

Tab. 1.1 Podstawowe informacje o strukturze krystalograficznej i właściwościach magnetycznych faz azotków żelaza, które są stabilne w warunkach normalnych.

Faza	$\alpha$ -Fe	$\alpha''$ -Fe <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	$\alpha'$ -Fe <sub>8</sub> N	$\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N	$\varepsilon$ -Fe <sub>x</sub> N (x=3)	$\varepsilon$ -Fe <sub>x</sub> N (x=2)	$\zeta$ -Fe <sub>2</sub> N	$\gamma''$ -FeN	$\gamma'$ , $\gamma''$ -FeN
Grupa punktowa	$Im\bar{3}m$ [65]	$I4/mmm$ [41]	$I4/mmm$ [40]	$Pm\bar{3}m$ [39]	$P6_322$ [42]	$P6_322$ [42]	$Pbcn$ [39]	$F\bar{4}3m$ [46]	$Fm\bar{3}m$ [47]
Stałe sieciowe	$a=2.87 \text{ \AA}$ [65]	$a=5.72 \text{ \AA}$ $c=6.31 \text{ \AA}$ [41]	$a=2.87 \text{ \AA}$ $c=3.13 \text{ \AA}$ [40]	$a=3.80 \text{ \AA}$ [39]	$a=4.60 \text{ \AA}$ $c=4.34 \text{ \AA}$ [42]	$a=4.79 \text{ \AA}$ $c=4.42 \text{ \AA}$ [42]	$a=4.44 \text{ \AA}$ $b=5.54 \text{ \AA}$ $c=4.84 \text{ \AA}$ [39]	$a=4.3 \text{ \AA}$ [46]	$a=4.5 \text{ \AA}$ [47]
Uporządkowanie magnetyczne	ferro-	ferro-	ferro-	ferro-	ferro-	ferro-	ferro-	para-	antyferro-
T <sub>C</sub>	1044 K [65]	813 K [21]	770 K [66]	769 K [65]	558 K [67]	13 K [68]	4 K (bulk) [68] 35 K (cienka warstwa) [69]	N.A.	100 K [47]
$\mu_{Av} / \text{Fe}_{at}$	2.22 $\mu_B$ (RT) [65]	3.3 $\mu_B$ (RT) [21]	2.5 $\mu_B$ (RT) [66]	2.01 $\mu_B$ (RT) [70]	1.45 $\mu_B$ (RT) [67]	0.17 $\mu_B$ (0 K) [71]	0.06 $\mu_B$ (cienka warstwa, 0 K) [69] 0.028 $\mu_B$ (bulk, 0 K) [68]	N.A.	2.51 $\mu_B$ (DFT) [61]

### 1.3.2. Wytwarzanie cienkich warstw azotków żelaza

Literatura dotycząca cienkich warstw azotków żelaza jest obszerna, ale w większości dotyczy wytwarzania warstw metodami fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD).

W pracach tych wykorzystywano źródło czystego żelaza, zaś azotek uzyskiwano albo poprzez zastosowanie atmosfery zawierającej azot podczas nanoszenia warstwy (amoniak, mieszanka azotu z argonem, itp.) lub też poprzez dodatkowy proces po naniesieniu metalicznego żelaza (np. poprzez implantację jonów azotu). Chociaż dedykowane źródła azotków żelaza są dostępne komercyjnie, w literaturze nie są one wykorzystywane (wszystkie publikacje wykorzystane do przygotowania tej rozprawy przedstawiały azotowanie metalicznego żelaza). W odróżnieniu do metod PVD, prace pokazujące syntezę azotków za pomocą chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) są nieliczne.

**Osadzanie z wykorzystaniem lasera impulsowego (PLD).** Technika ta wykorzystuje wysokoenergetyczne impulsy promieniowania laserowego do odparowywania materiału z tzw. targetu – dysku bądź prostokątnej płytki z metalu lub stopu metali. Odparowany materiał osadza się na podłożu utrzymanym w odpowiedniej temperaturze i umieszczonym w pobliżu układu. Technika ta jest z powodzeniem wykorzystywana przez różne grupy badawcze do wytwarzania cienkich warstw azotków żelaza [72–75] poprzez wprowadzenie  $N_2$  do układu podczas osadzania Fe. Podstawową zaletą tej metody jest możliwość zastosowania znacznie niższych temperatur podczas wzrostu warstwy, m.in. możliwe jest otrzymanie azotku metodą PLD nawet w  $20^\circ C$  [74], tj. przy temperaturze znacznie niższej niż w przypadku epitaksji z wiązki molekularnej (MBE,  $250^\circ C$ ) [76] czy rozpylania jonowego (tzw. sputtering,  $300^\circ C$ ) [77]. Dodatkowo możliwe jest kontrolowanie otrzymanej fazy poprzez zmianę ciśnienia azotu podczas wzrostu warstwy. W pracy [72] pokazano dyfraktogramy XRD próbek otrzymanych przy ciśnieniach  $N_2$  w zakresie od  $5 \times 10^{-6}$  mbar do  $1 \times 10^{-2}$  mbar. Zidentyfikowana szereg faz azotków:  $\alpha''\text{-Fe}_{16}N_2$ ,  $\gamma'\text{-Fe}_4N$ ,  $\varepsilon\text{-Fe}_xN$  oraz  $\zeta\text{-Fe}_2N$ . Co więcej, wykorzystując metodę azotowania jarzeniowego (ang. *glow-discharge assisted nitriding*) podczas naparowywania PLD możliwe jest dalsze zwiększenie zawartości azotu i otrzymanie faz  $\gamma''/\gamma'''$ -FeN. Niestety, w tym artykule wszystkie próbki wykazywały również refleksy dyfrakcyjne od metalicznego żelaza. Ponadto, otrzymanie struktury jednofazowej było utrudnione.

### **Rozpylanie jonowe (sputtering)**

Metoda rozpylania jonowego (często nazywana po prostu *sputteringiem*) wykorzystuje jony gazu szlachetnego (zazwyczaj argonu) do bombardowania tarczy z materiału docelowego (tzw. *targetu*, którym może być metal, stop, związek kowalencyjny metalu, itp.) w celu wybicia materiału i osadzenia go na docelowym podłożu. Energia osadzanego materiału jest niewielka, dzięki czemu metoda ta umożliwia osadzenie materiałów na „miękkich” podłożach, takich jak np. polimery [78]. Inną zaletą tej metody jest zachowanie stechiometrii targetu, czyniąc tę metodę popularną do wytwarzania cienkich warstw oraz wielowarstwowych struktur [25]. Podobnie jak w przypadku PLD, sputtering również może być przeprowadzany w reaktywnej atmosferze, poprzez dodanie np. tlenu lub azotu do gazu szlachetnego.

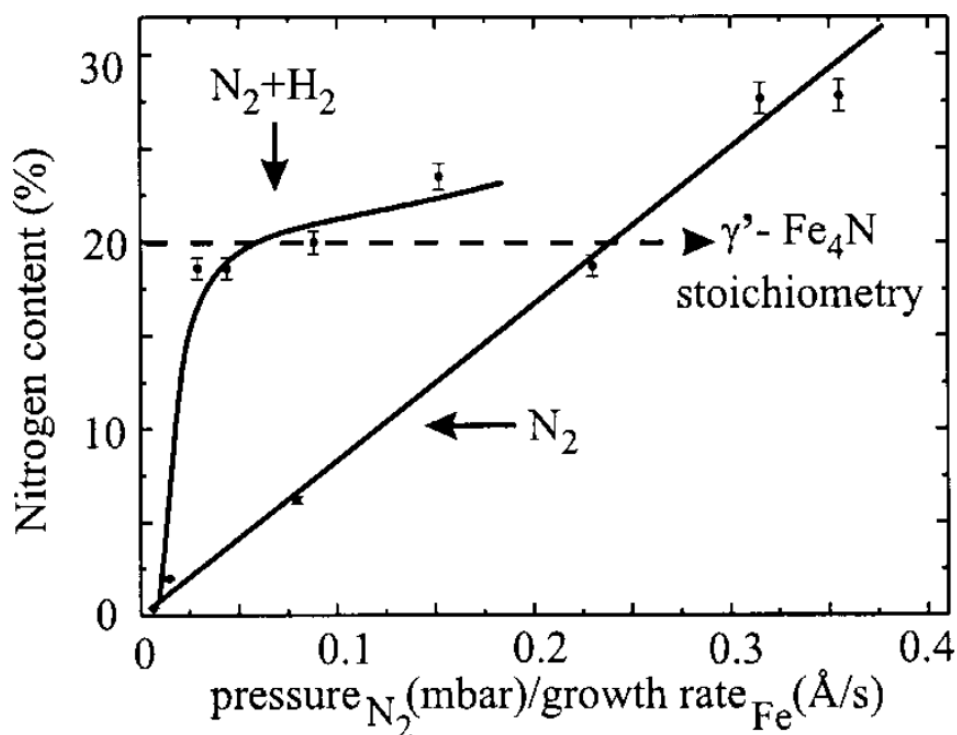
Opublikowano wiele prac opisujących wzrost cienkich warstw azotków żelaza z wykorzystaniem rozpylania jonowego [25,77,86,78–85]. Ze względu na to, że metoda ta jest stosunkowo łagodna dla próbek, wiele przeróżnych rodzajów podłoża zostało z powodzeniem wykorzystanych, zaczynając od „klasycznego” krzemu [77], poprzez tlenki metali, takie jak  $SrTiO_3$  [79] czy  $MgO$  [80,81,87], na amorficznym szkłe [82] czy politereftalanie etylenu (PET)



[78] kończąc. Ponadto, stosowano szereg różnych warstw buforowych w celu kontroli orientacji krystalograficznej oraz zawartości poszczególnych faz w otrzymanych warstwach, wliczając w to metale szlachetne (Ru(0001), Pd(111) i Pt(111) [85]) oraz azotki innych metali (TiN [83], AlN [84], Cu<sub>3</sub>N [88]). W większości artykułów otrzymano fazy  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N bądź  $\gamma''$ -FeN, ale pojedyncze prace opisują również fazy  $\gamma'''$ -FeN [89],  $\xi$ -Fe<sub>2</sub>N [69],  $\varepsilon$ -Fe<sub>x</sub>N [86] czy  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> [87].

### *Epitaksja z wiązki molekularnej (MBE)*

W metodzie MBE, materiał jest umieszczony w ceramicznym tyglu i podgrzany powyżej temperatury topnienia. Odparowany materiał osadza się na monokrystalicznym podłożu utrzymywanym w określonej temperaturze i zwróconym powierzchnią w stronę naparowywarki. Prędkość depozycji jest niższa niż we wcześniej omawianych metodach (np. 1 monowarstwa atomowa na minutę), dzięki czemu materiał ma czas by zorganizować się na powierzchni kryształu i przyjąć strukturę krystalograficzną podłoża (tak zwany wzrost epitaksjalny). Istnieje wiele prac przedstawiających otrzymanie cienkich warstw azotków żelaza metodą MBE [90–99]. Pierwszą taką pracą była publikacja Sergieja Gracheva i współautorów [90], w której zaprezentowano porównanie różnych metod azotowania żelaza parowanego na podłożu MgO(001). Żelazo parowano w (I) atmosferze amoniaku, (II) mieszaninie azotu i amoniaku, kierowanej na próbkę poprzez rozgrzaną żelazną dyszę, (III) plazmie generowanej częstotliwością radiową (plazma RF) wykorzystującą N<sub>2</sub> oraz (IV) plazmą RF wykorzystującą mieszaninę N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>. Badania wykazały, że wykorzystanie plazmy



Rys. 1.4 Zależność zawartości azotu od ciśnienia azotu i tempa naparowania żelaza w warstwie azotku żelaza wytworzonej metodą MBE wspartej plazmą częstotliwości radiowej. Źródło: [91].

gazowej jest najlepszą spośród wymienionych metod. Ponadto okazało się, że zastosowanie mieszaniny azotu i wodoru ma zalety nad wykorzystaniem czystego azotu – przede wszystkim

plazma wytworzona z mieszaniny gazów umożliwia uzyskanie próbki zawierającej pojedynczą fazę  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N [92], podczas gdy zastosowanie czystego azotu skutkuje otrzymaniem próbki wielofazowej [90]. Są trzy aspekty, na które wodór ma pozytywny wpływ: Po pierwsze, wodór ogranicza maksymalną zawartość azotu w wytworzonej warstwie poprzez syntezę NH<sub>3</sub>. Po drugie, obecność wodoru zwiększa tempo wzrostu warstw azotku żelaza (Rys. 1.4). Po trzecie, dodanie wodoru do mieszanki gazowej pozwala otrzymać warstwy o tej samej zawartości azotu przy niższym ciśnieniu podczas procesu [91].

MBE było również wykorzystane przez zespół Yutaki Sugity z laboratorium Hitachi w przełomowych badaniach dotyczących właściwości magnetycznych fazy  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> [21,100,101]. Podłożami do wzrostu azotku były GaAs(001) oraz In<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>As(001), wybrane ze względu na dopasowanie stałych sieciowych ( $a_{\text{Fe}_{16}\text{N}_2}=5.72 \text{ \AA}$ ,  $a_{\text{GaAs}(001)}=5.65 \text{ \AA}$ ,  $a_{\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}(001)}=5.71 \text{ \AA}$ ). Azotowanie naparowanego żelaza odbywało się poprzez zastosowanie atmosfery składającej się z azotu i amoniaku. W przypadku drugiego podłoża, zastosowanie warstwy buforowej składającej się z czystego żelaza o grubości 10-30 nm skutkowało tworzeniem się struktury jednofazowej, zawierającej wyłącznie fazę  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>.

Istnieją również publikacje przedstawiające wzrost azotków żelaza z wykorzystaniem MBE na innych podłożach, takich jak np. Cu(001) [102], Cu(111) [76] czy MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(001) [103]. Dwie grupy stosujące tę technikę warto szczególnie wyróżnić: zespół Rodolfo Mirandy, który stosuje plazmę RF do azotowania żelaza (grubość warstw zmienia się pomiędzy publikacjami, od submonowarstwowych do 30 nm) [26,93–96,98,104–106], a także zespół Fumio Komoriego, który stosuje bombardowanie podłoża jonami azotu jako krok przed naparowaniem żelaza (grubości przeważnie < 1 nm) [76,102,107–111]. Większość tych prac opisuje otrzymanie fazy  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, jedynie w części z nich pojawia się faza  $\gamma''$ -FeN.

### ***Chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD)***

Chociaż metody PVD dominują w literaturze dotyczącej wzrostu cienkich warstw azotków żelaza, techniki CVD również znajdują w tym celu zastosowanie [112–121]. Wielką zaletą technik CVD jest to, że procesu wzrostu nie trzeba przeprowadzać w komorach wysokiej próżni (uporządkowane warstwy azotków żelaza uzyskano nawet przy ciśnieniu atmosferycznym [114,116–118]). Typowymi związkami wykorzystywanymi do wytworzenia azotku są ferrocen Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> [114] oraz chlorek żelaza FeCl<sub>2</sub>/FeCl<sub>3</sub> [116–118]. W zależności od parametrów reakcji oraz zastosowanego podłoża, w obu przypadkach autorom udało się uzyskać czystą fazę  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, fazę  $\varepsilon$ -Fe<sub>x</sub>N, bądź też mieszaninę powyższych.

Możliwe jest również wytworzenie azotku żelaza metodą depozycji warstw atomowych (ALD), która stanowi odmianę CVD zapewniającą równomierne pokrycie próbki niezależnie od topografii, a także niezrównaną kontrolę nad grubością warstwy. Pierwsza zaleta zapewnia przewagę nad technikami PVD (które wymagają płaskiej powierzchni do równomiernego wzrostu) oraz innymi metodami CVD (które nie są tak precyzyjne przy pokrywaniu obiektów o skomplikowanej geometrii). Kontrola grubości warstwy opiera się na samoograniczającym się charakterze metody – pojedynczy czteroetapowy cykl „reaktant 1 – odpompowanie – reaktant 2 – odpompowanie” prowadzi do wytworzenia pojedynczej warstwy atomowej materiału. Samoograniczający charakter metody sprzyja też zmniejszeniu naprężeń

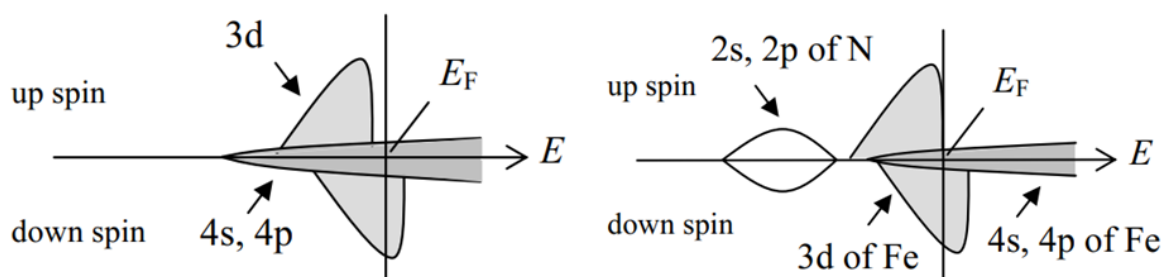
epitaksjalnych w porównaniu do technik PVD. Podstawowymi wadami techniki ALD są przede wszystkim konieczność stosowania relatywnie wysokich temperatur podłoża (co jest katastrofalne w przypadku niektórych faz azotków żelaza), konieczność stosowania specyficznych, dedykowanych komór próżniowych oraz niska prędkość wzrostu warstw.

Reaktantami wykorzystanymi do wzrostu warstw azotków żelaza metodą ALD były bis(N,N'-di-tert-butylacetamidinato)iron-(II) ( $\text{Fe}(\text{tBu-amd})_2$ ) oraz bezwodna hydrazyna, zaś jako podłoże zastosowano Si(100) pokrytą 100-nm warstwą amorficznego tlenku krzemu [122]. Metodą XRD potwierdzono, że warstwa wytworzona w temperaturze 290°C wykazuje jedynie refleksy pasujące do fazy  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  (jednofazowy charakter warstwy), zaś badania XPS wskazywały na zanedbywalne ilości tlenu i węgla w warstwie, potwierdzając wysoką czystość otrzymanej struktury. Dodatkowe badania potwierdziły zarówno samoograniczający się charakter procesu, jak i jednorodną grubość warstwy niezależnie od topografii próbki.

### 1.3.3. Właściwości azotków żelaza

#### *Właściwości elektronowe*

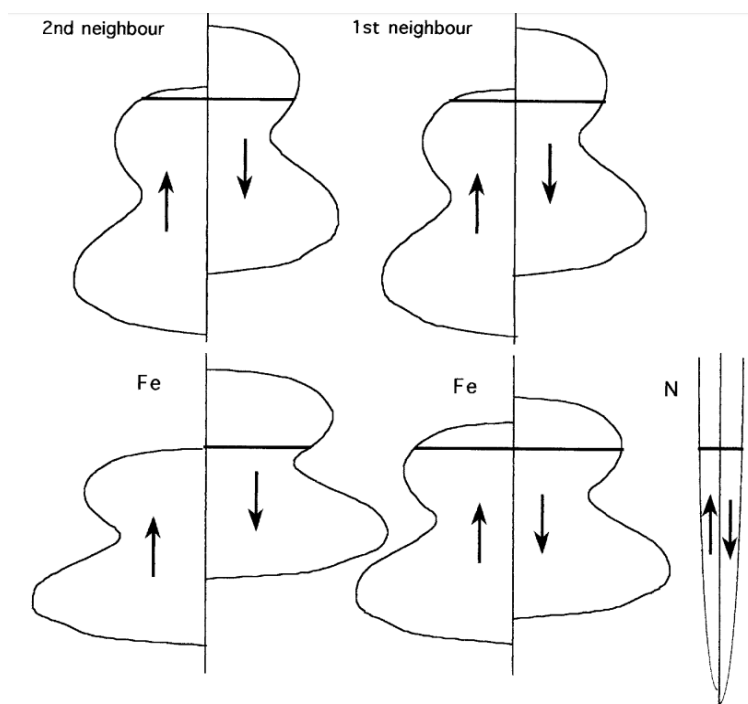
Obszerną ilość publikacji poświęcono obliczeniom i symulacjom struktury pasmowej i właściwości elektronowych różnych faz azotków żelaza [60,123,132,124–131]. W pracy Johna M. D. Coeya oraz P. A. I. Smitha pokazano wpływ dodania azotu na strukturę elektronową metalicznego żelaza [133]. W takim układzie dochodzi do hybrydyzacji pomiędzy orbitalami  $sp$  azotu oraz stanami  $3d$  żelaza, co zmniejsza różnicę obsadzeń między stanami  $3d\uparrow$  i  $3d\downarrow$ . Wewnątrzkomórkowe atomy azotu rozszerzają sieć krystaliczną, zmniejszając przekrywanie stanów  $3d$ - $3d$ . Ponadto, orbitale  $2s$  oraz  $2p$  azotu przesuwają energię orbitali  $4s$  oraz  $4p$  żelaza. Ostatni efekt wydaje się zanedbywalny biorąc pod uwagę niewielką gęstość stanów elektronowych (DOS) orbitali Fe  $4s$  i  $4p$  (w porównaniu do orbitali  $3d$ ), ale prowadzi do dużej polaryzacji spinowej na poziomie Fermiego (bliskiej 1.0 dla  $\text{Fe}_4\text{N}$  [127]). Rys. 1.5 przedstawia schemat zmian w strukturze elektronowej żelaza wynikających z wprowadzenia azotu.



Rys. 1.5 Schemat rozkładu parcjalej gęstości stanów elektronowych dla metalicznego Fe (po lewej) i  $\text{Fe}_4\text{N}$  (po prawej). Źródło: [127].

Hybrydyzacja wpływa również na moment magnetyczny atomów. Przekrywanie stanów  $sp$  azotu z najbliższym sąsiadującym żelazem zmniejsza rozszczepienie spinowe, zmniejszając potencjał elektronów  $3d\downarrow$ . Powoduje to przepływ ładunku z bardziej oddalonych atomów żelaza, opróżniając ich pasmo  $3d\downarrow$  i zwiększając moment magnetyczny. Proces ten jest zobrazowany na Rys. 1.6. Trzeba zaznaczyć, że chociaż moment magnetyczny konkretnych

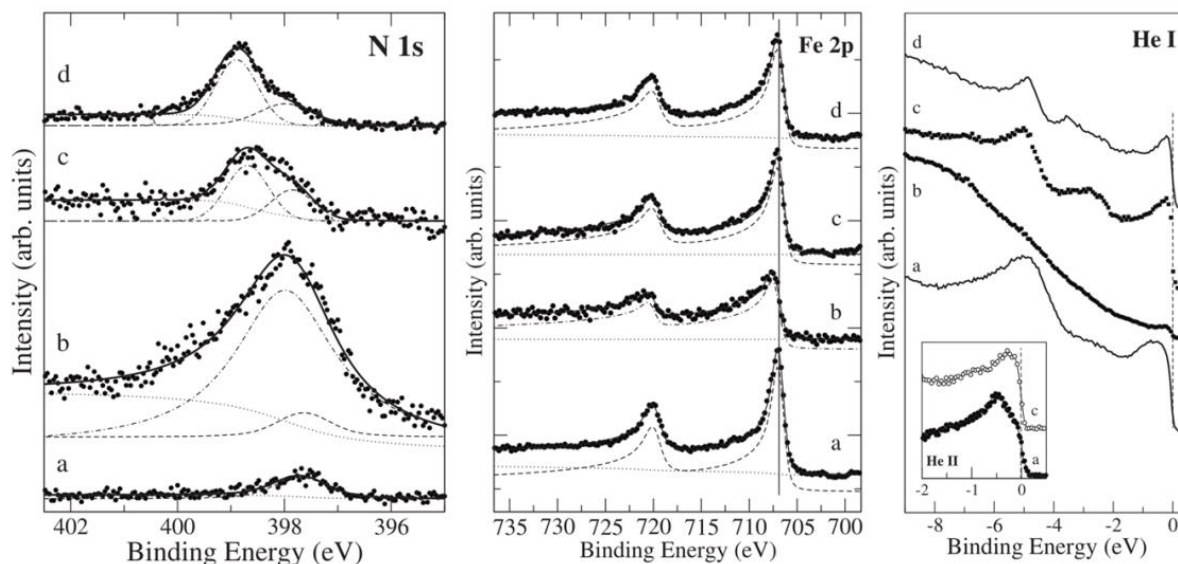
atomów żelaza może przekroczyć  $2.7 \mu_B$ , obliczenia nie dopuszczają sytuacji, w której średni moment magnetyczny żelaza jest wyższy. Jak pokazują doniesienia eksperymentalne, jest to jednak możliwe, szczególnie wśród faz azotków żelaza ubogich w azot [101].



Rys. 1.6 Schemat zmian w strukturze elektronowej najbliższego i drugiego-najbliższego sąsiadującego atomu żelaza spowodowanych wprowadzeniem atomu azotu. Źródło: [132].

W porównaniu do ogromnej ilości doniesień teoretycznych dotyczącej elektronowych właściwości azotków żelaza, dane eksperymentalne na ten temat są nieliczne. Podstawowymi metodami wykorzystywanymi w takich badaniach są XPS oraz spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania ultrafioletowego (UPS) – techniki te dostarczają informacji, odpowiednio, o elektronach wewnętrznych oraz o paśmie walencyjnym. Rys. 1.7 przedstawia przykładowe widma XPS pasm N 1s oraz Fe 2p, jak również widma UPS uzyskane dla układów  $N(2 \times 2)/Fe(100)$  (azot adsorbowany chemicznie),  $\gamma'-Fe_4N/Cu(001)$  oraz  $\gamma''-FeN/Cu(001)$  – ostatnie dwa reprezentujące, odpowiednio, fazy ubogie w azot i bogate w azot. Jak widać, pasmo Fe 2p jest niemal identyczne we wszystkich przypadkach, podczas gdy sygnał od pasma N 1s znacząco się zmienia, co jest związane z pojawieniem się dodatkowej składowej dla energii  $\sim 399$  eV, odpowiadającej N w azotku żelaza. Sygnał od miedzi pozostał niezmienny podczas wzrostu azotku żelaza, eliminując możliwość reakcji azotu z podłożem [94]. Co ciekawe, energia pików N 1s dla azotku żelaza znacząco różni się od tych odpowiadających innym azotkom metali (zazwyczaj pik ten znajduje się przy 397 eV, np. 397.1 eV w przypadku TiN [134], 396.1 oraz 397.4 eV dla CrN [135], 397.1 eV w przypadku AuN [136] lub 397.0 eV dla GaN [137]). W strukturze  $\gamma''-FeN$ , przesunięcie energetyczne pomiędzy dodatkowym komponentem a pierwotnym pikiem o energii 398 eV (obecnym w przypadku azotu adsorbowanego na powierzchni) maleje, ale jego intensywność znacząco rośnie. Ponadto, niewielkie przesunięcie energetyczne w paśmie Fe 2p jest również widoczne, sugerując zwiększone oddziaływanie między pierwiastkami. Po dodatkowym wygrzewaniu widmo staje

zbliżone do widma uzyskanego dla  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, wskazując na to, że osiągnięto temperaturę desorpcji azotu adsorbowanego chemicznie. Oba zjawiska – przesunięcie N 1s w kierunku niższej energii wiązania oraz przesunięcie Fe 2p w kierunku wyższej energii wiązania – są przypisane przepływowi ładunku między atomami Fe i N. Widmo UPS dla światła He I (21.2 eV), otrzymane dla cienkiej warstwy  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, pokazuje wyraźny sygnał przy -5 eV, pasujący do powierzchniowych stanów N 2p. Sygnał ten jest prawie niewidoczny dla widma  $\gamma''$ -FeN ze względu na duże tło pochodzące od nieelastycznie rozproszonych fotoelektronów.



Rys. 1.7 Widma XPS pasma N 1s (po lewej) i Fe 2p (w środku), a także widmo UPS He I (po prawej) i He II (wstawka po prawej). Widma odpowiadają próbkom: (a) azot adsorbowany chemicznie na Fe(001), (b)  $\gamma''$ -FeN wytworzony w temperaturze 300 K na Cu(001), (c) ta sama próbka co w (b) po dodatkowym wygrzaniu w 715 K, (d) azotek  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N wytworzony na Cu(001). Źródło: [96].

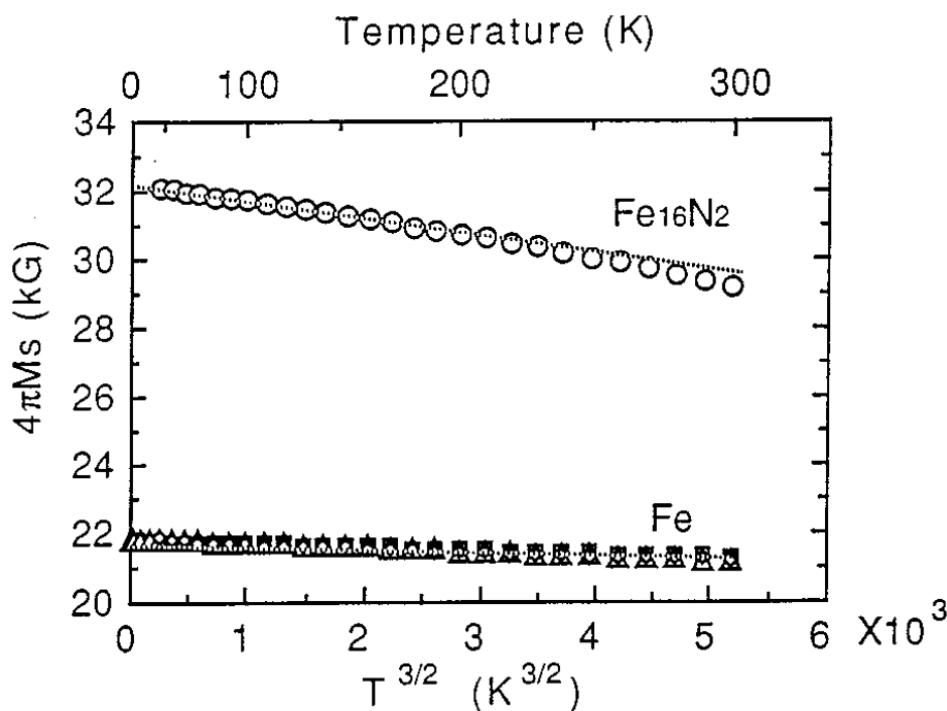
Inną metodą, która pozwala na obserwację lokalnej DOS (LDOS) jest STS. Technika ta jest niezwykle czuła jeśli chodzi o rozdzielczość lateralną pomiarów, ogranicza się ona jednak jedynie do obrazowania stanów elektronowych znajdujących się w okolicy poziomu Fermiego. Badania STS były przeprowadzone dla ultracienkich warstw Fe<sub>2</sub>N oraz  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N wytworzonych na Cu(001) [102,107] oraz Cu(111) [109]. W tym przypadku poprzez „Fe<sub>2</sub>N” określano środkową warstwę atomową komórki elementarnej  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N (a nie fazę  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N). LDOS w pobliżu poziomu Fermiego dla tych układów charakteryzuje się dwoma stanami elektronowymi: jednym przy ok. -0.4 V, który pojawia się dla obu podłoży, oraz jednym dla +0.4 V, który jest obecny wyłącznie dla azotku żelaza Cu(001). Porównanie z widmem uzyskanym dla czystego podłoża sugeruje, że pierwszy stan może być przypisany przepływowi ładunku z podłoża do warstwy (stan ten pojawia się też dla czystej miedzi), zaś drugi stan jest związany z azotkiem żelaza. Dodatkowo zaobserwowano stan powierzchniowy przy ok. 3-3.5 V, który jest nieobecny dla czystej miedzi. Intensywności i dokładna pozycja tego stanu różni się między podłożami, mimo identycznej morfologii i kompozycji azotków żelaza.

### ***Właściwości magnetyczne***

Większość faz azotków żelaza jest ferromagnetyczna i charakteryzuje się stosunkowo wysoką temperaturą Curie. Jedną z faz,  $\gamma'''$ -FeN jest antyferromagnetyczna, z temperaturą



Néela  $T_N = 100$  K. Podstawowe informacje o uporządkowaniu magnetycznym i temperaturach przemiany fazowej zawarto w Tabeli 1.1, w Rozdziale 1.2.1. Spośród faz ferromagnetycznych,  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> przyciąga najwięcej uwagi ze względu na gigantyczny moment magnetyczny przekraczający 2.9  $\mu_B$ /atom żelaza (w porównaniu do 2.22  $\mu_B$  dla czystego żelaza *bcc*) [21,87,138,139]. Wartość ta znacznie przekracza granicę Slater-Paulinga, wynoszącą 2.45  $\mu_B$ /atom, i jest uznawana za największy moment magnetyczny układów binarnych niezawierających pierwiastków ziem rzadkich. Trudnością w badaniach i w zastosowaniu tego materiału jest natomiast wytworzenie czystej fazy, ponieważ jest ona podatna na transformację do zbliżonej stechiometrii, ale znacznie uboższej pod względem parametrów magnetycznych, fazy  $\alpha'$ -Fe<sub>8</sub>N. Na dzień dzisiejszy, osiągalny moment magnetyczny wynosi 3.5  $\mu_B$ /atom Fe w temperaturze pokojowej [101] – wartość ta odpowiada nasyceniu magnetycznemu około 3 T (Rys. 1.8, otrzymany dla warstwy  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> o grubości 34 nm wytworzonej na GaAs(001)). Temperatura Curie oszacowana dla tej fazy wynosi ok. 540°C [21]. Wartość tę oszacowano na podstawie dopasowania do funkcji Langevina, gdyż zmiana nasycenia magnetycznego staje się nieodwracalna powyżej 400°C (najprawdopodobniej jest to związane z rozkładem fazy  $\alpha''$  do innych struktur).



Rys. 1.8 Zależność magnetyzacji nasycenia od temperatury dla czystego żelaza oraz dla cienkiej warstwy azotku żelaza  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. Źródło: [100].

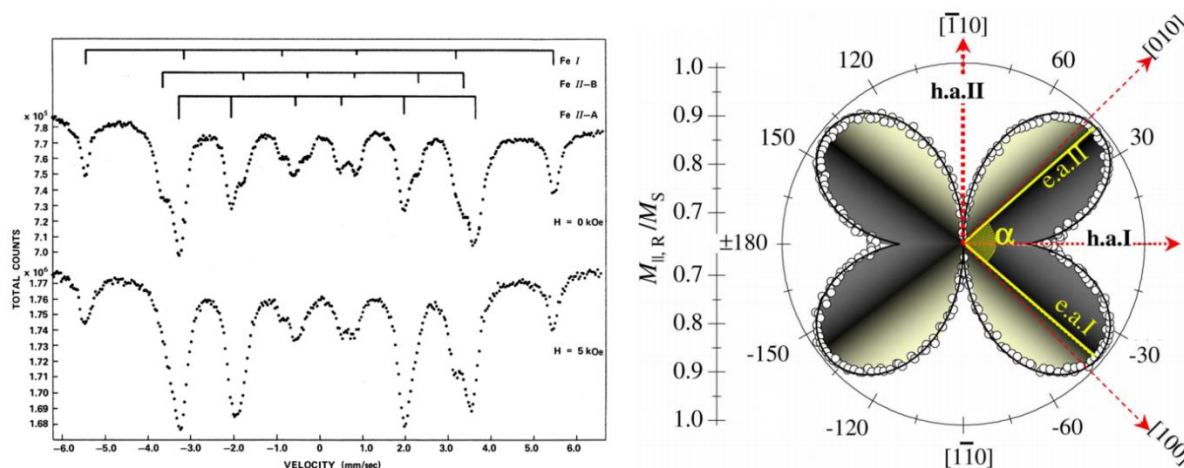
Dużo uwagi, ze względu na stabilność i stosunkową łatwość wytworzenia, poświęcono fazie  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. W czystej postaci faza ta wykazuje moment magnetyczny na poziomie 2.0-2.2  $\mu_B$ /Fe atom [70,132] – w przybliżeniu 3.0  $\mu_B$  dla atomów Fe I oraz 2.0  $\mu_B$  (patrz Rys. 1.3). Odpowiada to nasyceniu magnetycznemu około 1.8 T [98,140]. Temperatura Curie tej fazy wynosi 767 K [65]. Spektroskopia Mössbauera elektronów konwersji (CEMS) wykazała dodatkowe rozszczepienie struktury magnetycznej dla tej fazy na atomy Fe II-A oraz Fe II-B

w proporcji 2:1 oraz w orientacji antyrównoległej (Rys. 1.9, po lewej) [56]. Rozszczepienie to zanika po przyłożeniu zewnętrznego pola magnetycznego.

Orientacja osi łatwego i trudnego magnesowania cienkich warstw  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N została określona z pomocą magnetometrii Kerra [95,105]. Osie trudnego magnesowania są skierowane dokładnie wzdłuż osi krystalograficznych [110] oraz  $[\bar{1}10]$ . Kąt pomiędzy osiami łatwego magnesowania zależy od stałych anizotropii  $K_1$  oraz  $K_2$  w warstwie:

$$\alpha = \cos^{-1} \frac{K_1}{K_2}$$

W przypadku  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, osie łatwego magnesowania nie są ortogonalne – kąt pomiędzy nimi wynosi 81°, z dwusieczną skierowaną wzdłuż osi krystalograficznej [110] (czyli stała anizotropii  $K_1 \neq 0$ ) [95,105]. Zależność kątowa remanencji magnetycznej tworzy kształt motyla (Rys. 1.9, po prawej).



Rys. 1.9 Po lewej: Widmo spektroskopii Mössbauera uzyskane dla cienkiej warstwy  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N bez pola magnetycznego (górne widmo) oraz z przyłożonym polem 5 kOe (dolne widmo). Źródło: [55]. Po prawej: Biegunowa zależność remanencji magnetycznej otrzymana dla cienkiej warstwy  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N za pomocą magnetometrii Kerra. Źródło: [105].

Nasycenie magnetyczne fazy  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N – niższe niż w przypadku fazy  $\alpha''$  – może być zwiększone poprzez wytworzenie wielowarstw składających się z naprzemiennie ułożonych cienkich warstw metalicznego żelaza i azotku żelaza [141–143]. Moment magnetyczny w takich strukturach sięga 2.8-2.9  $\mu_B$  – jest mniejszy niż dla fazy  $\alpha''$ , ale znacznie większy niż dla „czystej” fazy  $\gamma'$  i przekraczający granicę Slater-Paulinga.

Fazy o wysokiej zawartości azotu,  $\gamma''$ - oraz  $\gamma'''$ -FeN, różnią się pod kątem właściwości magnetycznych od pozostałych faz azotków żelaza. Spektroskopia Mössbauera wykazała, że widmo fazy blendy cynkowej zawiera pojedynczy pik, wskazując na uporządkowanie paramagnetyczne [75]. Dla odmiany, widmo fazy soli kamiennej zawiera sekstet – wzór charakterystyczny dla uporządkowania ferro- bądź antyferromagnetycznego. W istocie, antyferromagnetyczny charakter tej fazy został potwierdzony, z temperaturą Néela wynoszącą  $T_N=220$  K [144]. Pierwsze opublikowane widma azotków żelaza o ~50% zawartości azotu

wskazywały na współistnienie obu faz [99], ale interpretacja ta nie była definitywna. Faza blendy cynkowej jest paramagnetyczna nawet w najniższych temperaturach, a uporządkowanie magnetyczne pojawia się w niej dopiero po częściowej desorpcji azotu i przemiany fazowej w inną, uboższą w azot strukturę [47].

#### 1.4. Ultracienkie warstwy azotków żelaza

Ultracienkie warstwy, tzn. warstwy o grubości do kilku komórek elementarnych (zwykle  $< 1$  nm), wykazują unikatowe właściwości fizykochemiczne wynikające z niskiej wymiarowości oraz oddziaływania z podłożem. Z reguły, im mniejsza jest grubość warstwy, tym silniejszy jest wpływ podłoża na strukturę i właściwości materiału (w niektórych przypadkach oddziaływanie warstwa-podłoże może być zauważalne nawet dla grubości warstwy rzędu kilku nanometrów). Struktura i właściwości ultracienkiej warstwy zależą od naprężeń epitaksjalnych pochodzących od niedopasowania stałych sieci materiału i podłoża, od oddziaływań chemicznych między warstwą a podłożem, od interakcji między stanami elektronowymi oraz, w przypadku materiałów magnetycznych, również od oddziaływań magnetycznych.

Pośród kryształów często wykorzystywanych jako podłoże do wzrostu ultracienkich warstw azotków żelaza można wyróżnić  $\text{MgO}(001)$  [90],  $\text{Cu}(001)$  [92],  $\text{Fe}(001)$  [97] (które jest szczególnie interesujące z punktu widzenia badań nad adsorpcją azotu i tworzeniem się azotku powierzchniowego) oraz  $\text{w-GaN}(0001)$  [145]. Dielektryczne  $\text{MgO}(001)$  jest najlepiej dopasowane do epitaksjalnego wzrostu  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  pod kątem struktury powierzchniowej [90], charakteryzując się niewielkim (10%) niedopasowaniem sieciowym ( $a_{\text{MgO}(001)}=4.21$  Å,  $a_{\gamma'-\text{Fe}_4\text{N}(001)}=3.795$  Å). Relaksacja sieci krystalicznej prowadzi jedynie do zaniedbywalnego zaburzenia układu regularnego azotku, z proporcją stałych sieci  $c/a$  na poziomie 1.01 (gdzie  $c$  jest stałą w kierunku prostopadłym do powierzchni). Co więcej, kierunki krystalograficzne  $[001]$  oraz  $[011]$  azotku i tlenku nie pokrywają się ze sobą – obserwowane jest niewielkie ( $< 1^\circ$ ) odchylenie między nimi [91]. Właściwości magnetyczne są słabo modyfikowane przez wpływ podłoża – azotek pozostaje ferromagnetyczny nawet w temperaturze pokojowej.

Monokryształ żelaza  $\text{bcc}$   $\text{Fe}(001)$  nie sprzyja tworzeniu się azotku  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$ , ale  $\gamma''$ - $\text{FeN}$  [106]. Uporządkowane warstwy można otrzymać nawet poprzez ekspozycję podłoża na azot atomowy w temperaturze pokojowej. Oznacza to, że atomy azotu łatwo dyfundują w głąb kryształu  $\text{Fe}(001)$  wymuszając rekonstrukcję warstw przypowierzchniowych. Warstwy rosną obrócone o  $45^\circ$  względem podłoża, ponieważ w tym kierunku występuje jedynie niewielkie (6%) niedopasowanie stałych sieciowych ( $a_{\text{ZB-FeN}}=4.307$  Å,  $a_{\text{Fe}(001)}\times\sqrt{2}=4.053$  Å).

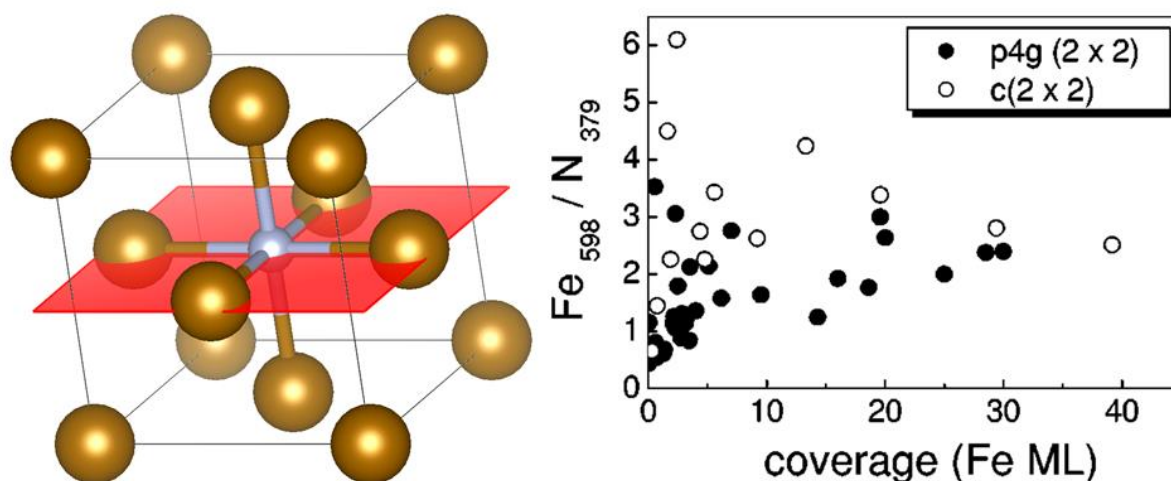
Na  $\text{w-GaN}(0001)$ , zarówno monokrystalicznym [145] jak i cienkiej warstwie wytworzonej na szafirze [146], możliwy jest epitaksjalny wzrost azotku żelaza  $\text{FeN}$  dzięki zbliżonym odległościom  $\text{Fe-Fe}$  w strukturze  $\gamma''$ - $\text{FeN}$  (3.041 Å) oraz  $\text{Ga-Ga}$  w  $\text{w-GaN}$  (3.189 Å). Azotek żelaza rośnie zgodnie z mechanizmem Stranskiego-Krastanova (SK), z grubością krytyczną wynoszącą 2 nm dla monokrystalicznego  $\text{w-GaN}$  oraz 0.5 nm dla układu  $\text{GaN/szafir}$ . Różnicy ta może wynikać z odmiennej metody wytwarzania warstw (rozpylanie jonowe w przypadku  $\text{GaN}(0001)$  oraz MBE w przypadku  $\text{GaN/szafir}$ ). W obu przypadkach zaobserwowano natomiast ewolucję odległości międzyplaszczynowych w kierunku



prostopadłym do powierzchni wraz ze wzrostem grubości warstwy, z odległością  $d$  wahającą się między 2.7 a 2.9 Å w pierwszych etapach wzrostu i stabilizującą się na poziomie 2.65 Å dla grubszych warstw. Ewolucja ta może wynikać z naprężeń epitaksjalnych w warstwie. W obu przypadkach obserwuje się powstawanie fazy  $\gamma''$ -FeN, jednak autorzy artykułu dotyczącego wzrostu azotku na cienkiej warstwie w-GaN zaobserwowali, że na samym początku wzrostu warstwy (przy grubości  $\sim 0.5$  ML) wzór odbiciowej dyfrakcji wysokoenergetycznych elektronów (RHEED) sugerował przejście fazowe między strukturą w-FeN a fazą *fcc* (soli kamiennej bądź blendy cynkowej) [146].

#### 1.4.1. Warstwy azotków żelaza na Cu(001)

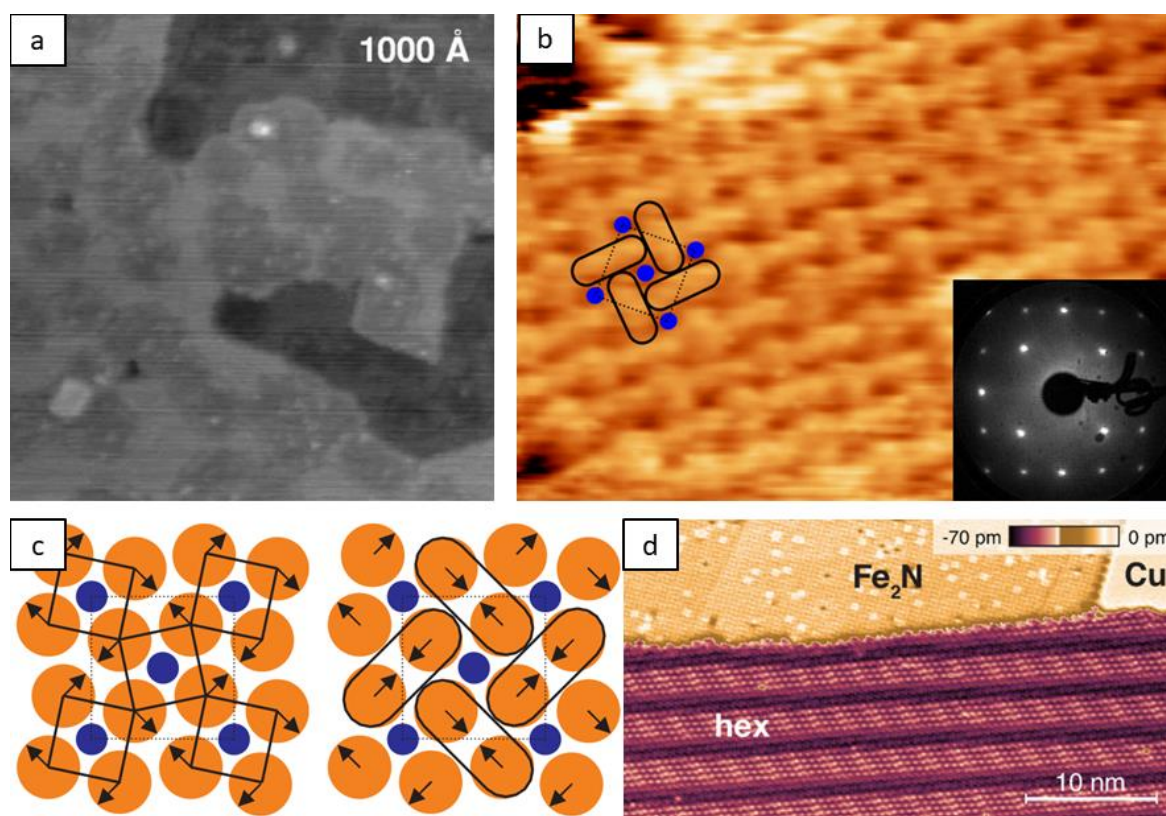
Według opublikowanych doniesień literaturowych, pierwsza warstwa atomowa azotku żelaza na Cu(001) odpowiada środkowej warstwie atomowej komórki elementarnej  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N – z tego względu jest często określana jako “Fe<sub>2</sub>N” [102,147] (Rys. 1.10, po lewej). Ultracienkie warstwy Fe<sub>2</sub>N oraz  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N na Cu(001) tworzą rekonstrukcję  $p4g(2 \times 2)$  (czasami zapisywaną jako  $p4gm(2 \times 2)$  [104]), widoczną na obrazach STM oraz LEED, lub rekonstrukcję  $c(2 \times 2)$ . Obie rekonstrukcje obrócone są względem podłoża Cu(001) o 45°, co jest związane z niewielkim niedopasowaniem stałej sieci  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N do odległości Cu-Cu we wspomnianym kierunku krystalograficznym ( $a_{\gamma'-\text{Fe}_4\text{N}(001)} = 3.795$  Å,  $a_{\text{Cu}(001)} \times \sqrt{2} = 3.606$  Å). Spektroskopia elektronów Augera (AES) wykazała, że różnica w tych dwóch strukturach leży w terminacji warstwy azotku: rekonstrukcja  $c(2 \times 2)$  wykazuje znacznie mocniejszy sygnał od żelaza w widmie – sugerując warstwę o terminacji żelazowej – zaś warstwy  $p4gm(2 \times 2)$  posiadają mocniejszy sygnał od azotu, sugerując obecność na powierzchni atomów azotu (Rys. 1.10, po prawej). Trzeba jednak zaznaczyć, że wzór dyfrakcyjny  $c(2 \times 2)$  pojawia się także dla atomowego azotu zaadsorbowanego na powierzchni żelaza [26,94,96,97] bądź miedzi [148–150], więc powstanie azotku żelaza należy zawsze potwierdzić innymi metodami.



Rys. 1.10 Po lewej: schemat struktury krystalicznej fazy  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, z zaznaczeniem płaszczyzny Fe<sub>2</sub>N. Po prawej: porównanie intensywności sygnałów AES żelaza i azotu dla rekonstrukcji  $p4g(2 \times 2)$  oraz  $c(2 \times 2)$ . Źródło: [89].

Nukleacja azotku żelaza zachodzi w postaci wysp, które na obrazach STM wydają się zagnieżdżone w miedzanym podłożu [93] (Rys. 1.11 (a)), zaś następne warstwy rosną w formie tarasów o krawędziach tworzących kąt 90° [94]. Na obrazach o rozdzielczości atomowej

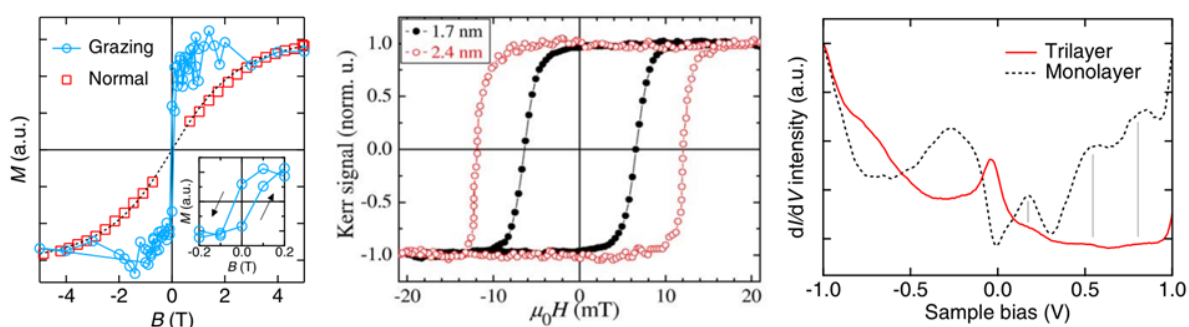
możliwe jest zaobserwowanie płaszczyzn ślizgowych w rekonstrukcji  $p4g(2\times 2)$  (g w tej notacji pochodzi od *glide plane*, czyli właśnie płaszczyzny ślizgowej; Rys. 1.11 (b)). Są dwa sposoby opisanie takiej rekonstrukcji atomowej. Pierwszym jest rotacja czterech atomów żelaza wokół wspólnego najbliższego atomu azotu, drugim zaś naprzemienna dimeryzacja par atomów żelaza – oba opisy są schematycznie przedstawione na Rys. 1.11 (c). Przesunięcie atomów żelaza względem „idealnego” położenia (czyt. standardowej, niezmodyfikowanej sieci kwadratowej) wynosi  $\sim 0.36 \text{ \AA}$  [104]. Trzeba zaznaczyć, że taka struktura może zostać zaobserwowana przy względnie wysokich ustawieniach prądu tunelowego podczas eksperymentu ( $I_t > 1 \text{ nA}$ ), natomiast przy niewielkich prądach powierzchnia jest nieodróżnialna od  $(2\times 2)$  przy użyciu STM [102]. Rekonstrukcja taka prezentuje charakterystyczny wzór dyfrakcyjny, przedstawiony we wstawce do Rys. 1.11 (b). Wzór taki przypomina rekonstrukcję  $(2\times 2)$ , gdzie co drugi refleks wzdłuż osi ( $h0$ ) oraz ( $0k$ ) nie jest widoczny – są to reguły wygaszeń systematycznych dla układów z płaszczyznami ślizgowymi [151]. Jeżeli kryształ posiada wiele wąskich tarasów, możliwy jest wzrost fazy azotku żelaza o heksagonalnej rekonstrukcji przy tej samej procedurze wzrostu [108,110]. Taka struktura objawia się



Rys. 1.11 (a) Obraz STM wysp azotku żelaza wytworzonych na Cu(001).  $100\times 100 \text{ nm}^2$ ,  $U_B = -0.09 \text{ V}$ , wartość prądu tunelowego nie została podana. Źródło: [89]. (b) Obraz STM uzyskany z atomową zdolnością rozdzielczą przedstawiający rekonstrukcję  $p4g(2\times 2)$  azotku żelaza.  $U_B = +0.3 \text{ V}$ ,  $I_t = 1.2 \text{ nA}$ . Wstawka: Wzór LEED otrzymany dla energii  $110 \text{ eV}$ . Źródło: [104]. (c) Dwa sposoby zobrazowania rekonstrukcji  $p4g(2\times 2)$ : rotacja wokół atomu azotu oraz dimeryzacja atomów żelaza. Źródło: [104]. (d) Obraz STM przedstawiający granicę między  $\text{Fe}_2\text{N}$  a heksagonalnym azotkiem wytworzonym na Cu(001).  $U_B = +0.1 \text{ V}$ ,  $I_t = 0.5 \text{ nA}$ . Źródło: [108].

szeregiem jaśniejszych i ciemniejszych pasów na obrazach STM (Rys. 1.11 (d)), co jest charakterystyczne dla materiałów o gęstym upakowaniu atomowym wytworzonych na podłożu o kwadratowej powierzchniowej komórce elementarnej (bądź na odwrót). Wspomniane jaśniejsze i ciemniejsze regiony charakteryzują się innymi stałymi sieciowymi, co wynika z relaksacji naprężeń wynikających z niedopasowania azotku żelaza i podłoża Cu(001). Chociaż kilka różnych faz azotków żelaza może posiadać gęsto-upakowaną strukturę atomową, dogłębna analiza krystalograficzna i geometryczna, przedstawiona w pracy [110], wskazuje na fazę  $\gamma''$ -FeN. Po wygrzaniu, struktura ta podlega przejściu fazowemu powoli przekształcając się w  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. Temperaturę, w której powierzchnia jest pokryta wyłącznie fazą  $\gamma'$  szacuje się na 700 K (co potwierdzono metodami LEED i XRD) [96].

Elektronowe i magnetyczne właściwości ultracienkiej warstwy  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N(001) na Cu(001) wykazują silną zależność od grubości warstwy [26,107]. Na Rys. 1.12 pokazano pętle histerezy uzyskane dla pojedynczej warstwy oraz dla struktur o grubości 1.7 i 2.4 nm. Pętle otrzymano metodami spektroskopii absorpcyjnej w zakresie promieniowania X (XAS) (dla pojedynczej warstwy [107]) oraz magnetoptycznego efektu Kerra (MOKE) (dla grubszych warstw [26]). Jak zaobserwowano, we wszystkich przypadkach azotek charakteryzował się anizotropią magnetyczną w płaszczyźnie, zaś pole koercji dynamicznie rosło wraz z grubością warstwy.



Rys. 1.12 Po lewej: Pętla histerezy magnetycznej uzyskana dla pojedynczej warstwy Fe<sub>2</sub>N na Cu(001), zarejestrowana przy użyciu XAS. Źródło: [106]. W środku: Pętle histerezy uzyskane dla grubszych warstw  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, otrzymane za pomocą metody MOKE. Źródło: [25]. Po prawej: Widma STS uzyskane dla jedno- i trójwarstwowego azotku żelaza wytworzonego na Cu(001). Źródło: [107].

Na Rys. 1.12 po prawej przedstawiono widma STS otrzymane dla jedno- i trójwarstwowego azotku żelaza wytworzonego na Cu(001) [107]. W obu przypadkach zaobserwowano trzy stany elektronowe powyżej poziomu Fermiego, przy napięciach tunelowania +0.20 V, +0.55 V oraz +0.8 V. Dla jednowarstwowej próbki, intensywność sygnałów była zdecydowanie większa niż dla trójwarstwowej. Sygnały te zostały przypisane nieobsadzonym stanom w strukturze elektronowej Fe 3d. Różnice są natomiast widoczne po stronie stanów obsadzonych. W przypadku próbki jednowarstwowej można zaobserwować konwolucję dwóch stanów o energiach -0.35 V oraz -0.15 V, których interpretacja nie została podana w publikacjach [102,107]. Dla próbki trójwarstwowej pojawia się natomiast pojedynczy stan przy energii -50 mV, za który odpowiedzialne są prawdopodobnie orbitale elektronowe atomów żelaza niezwiązanych z azotem w warstwie podpowierzchniowej struktury.

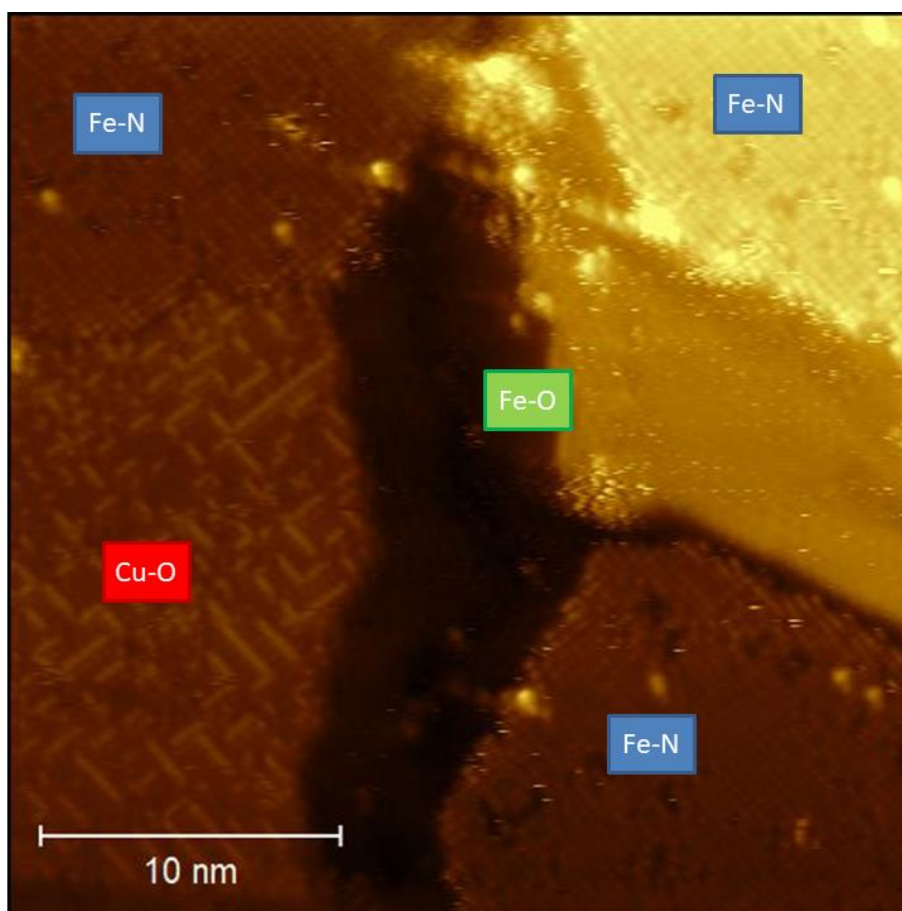


### 1.4.2. Inne struktury na Cu(001) istotne z punktu widzenia rozprawy

Badając azotki żelaza na podłożu Cu(001) można często zaobserwować również inne struktury tworzone przez żelazo, azot czy pierwiastki tworzące gazy resztkowe w komorze UHV, takie jak na przykład tlen. Nawet przy bardzo uważnym podejściu do preparatyki możliwe jest stworzenie struktury, w której współistnieją dwie lub więcej struktury. W grudniu 2022 roku portal Web of Science [152], po wprowadzeniu haseł „Cu(001)” oraz „ultrathin film” wyświetlał ponad 700 artykułów naukowych, z których tylko część dotyczyła azotków żelaza. W eksperymencie, w którym wytwarzana jest próbka zawierająca azot, żelazo, miedź (jako podłoże) oraz tlen (wykorzystywany do czyszczenia miedzi) należy rozważyć następujące, poza azotkiem żelaza, związki:

- metaliczne żelazo,
- tlenek żelaza,
- tlenek miedzi,
- azotek miedzi.

Rys. 1.13 przedstawia obraz STM próbki, która powstała poprzez naparowanie 1 ML żelaza na czyste podłoże Cu(001), następne bombardowanie jonami azotu oraz wygrzewanie w próżni w dwóch cyklach: 1 h w temperaturze 650 K oraz 1 h w temperaturze 720 K. Na obrazie widoczne jest kilka współistniejących struktur: pierwszą z nich jest kwadratowa rekonstrukcja



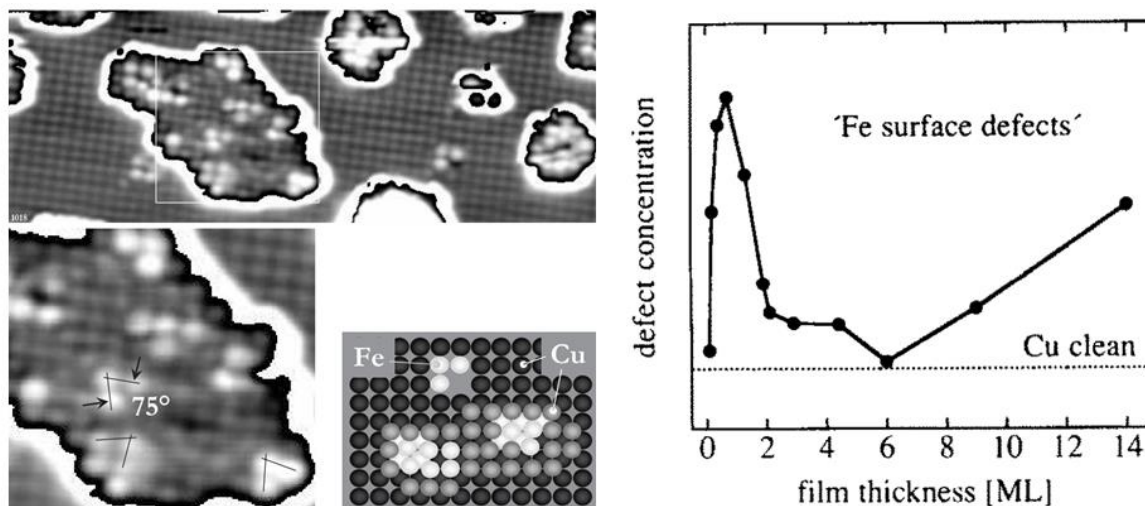
Rys. 1.13 Obraz STM próbki, na której współistnieją trzy różne struktury: azotek żelaza (Fe-N), tlenek żelaza (Fe-O) oraz tlen na miedzi (Cu-O).  $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ,  $U_B = +0.5 \text{ V}$ ,  $I_t = 0.1 \text{ nA}$ .

o stałej sieciowej pasującej do fazy  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N [102]. Obok niej można zaobserwować wyspę, której krawędzie są zorientowane względem siebie o 120°. Jest to najprawdopodobniej tlenek żelaza, który powstał wskutek adsorpcji tlenu na powierzchni z gazów reszkowych [153]. Oprócz tego można zaobserwować strukturę z prostopadle do siebie zorientowanymi jasnymi rzędami pojedynczych atomów – jest to rekonstrukcja tlenu na Cu(001) [174]. Przykład ten pokazuje, że w celu rzetelnej analizy i interpretacji danych eksperymentalnych niezbędna jest prawidłowa identyfikacja otrzymanych struktur na podstawie obrazów STM oraz LEED.

#### 1.4.2.1. Ultracienkie warstwy metalicznego żelaza na Cu(001)

Wzrost cienkich warstw żelaza na Cu(001) był intensywnie badany z uwagi na możliwość wytworzenia na tym podłożu różnych faz Fe. W temperaturze pokojowej żelazo tworzy fazę  $\alpha$ -Fe (tzw. ferryt) krystalizującą w układzie *bcc* i wykazującą właściwości ferromagnetyczne (poniżej temperatury Curie  $T_C = 1044$  K). Po podwyższeniu temperatury powyżej  $T = 1185$  K zachodzi przemiana fazowa pomiędzy fazą  $\alpha$ -Fe i fazą  $\gamma$ -Fe (tzw. austenit) krystalizującą w układzie *fcc*. Zagadnienie ustabilizowania wysokotemperaturowej fazy *fcc* na podłożu krystalicznym (np. Cu), a w szczególności parametry krytyczne przemiany fazowej w układach niskowymiarowych, są znane pod pojęciem transformacji *fcc* do *bcc* [155–157]. Przejście to zachodzi w przybliżeniu dla warstw o grubości 10 ML, ale silnie zależy od takich aspektów jak np. obecność innych pierwiastków, temperatura podłoża czy naprężenia w warstwie. Struktura magnetyczna takiego układu nie jest trywialna. Jak się okazuje, pomimo wzrostu w niemagnetycznej strukturze *fcc* dwie pierwsze warstwy atomowe są uporządkowane ferromagnetycznie [158], zaś w warstwach poniżej żelazo tworzy strukturę antyferromagnetyczną [159,160], falę gęstości spinowej [161] bądź spiralę spinową [162].

Co do samego procesu wzrostu, żelazo rośnie na Cu(001) dwuwarstwą zamiast warstwa-po-warstwie. Badania za pomocą spektroskopii niskoenergetycznych jonów (LEIS) – techniki, która zapewnia informacje głównie z pierwszej warstwy atomowej próbki – wykazały, że nawet przy naniesieniu niewielkiej ilości żelaza (odpowiadającej 0.1 ML) zbliżona ilość



Rys. 1.14 Po lewej: Obrazy STM przedstawiające z atomową rozdzielczością strukturę wysp żelaza na Cu(001). Wstawka prezentuje schemat ułożenia atomów żelaza względem atomów miedzi.  $U_B = -2$  mV,  $I_t = 5$  nA. Źródło: [157]. Po prawej: Gęstość defektów powierzchniowych w Cu(001) w zależności od pokrycia żelazem. Źródło: [154].

atomów żelaza znajduje się w warstwie powierzchniowej jak i w pierwszej warstwie podpowierzchniowej [154], tworząc dwuwarstwową strukturę żelaza. Pełne pokrycie powierzchni miedzi (tj. powstanie warstwy zwilżającej) zachodzi dopiero dla  $\sim 2$  ML żelaza. Co ciekawe, pojawienie się pierwszych wysp żelaza wiąże się ze wzrostem ilości defektów powierzchniowych na powierzchni (objawia się to zmianą intensywności jonów rozproszonych wstecznie w LEIS, Rys. 1.14, po prawej).

Na Rys. 1.14 po lewej przedstawiono wykonany z atomową zdolnością rozdzielczą obraz STM struktury powstałej poprzez naniesienia 0.2 ML żelaza na Cu(001) w temperaturze 310 K. Jasne atomy to atomy żelaza wbudowane w podłoże (wyspy, podobnie jak podłoże, składają się z atomów miedzi). Chociaż żelazo przy takiej grubości warstwy rośnie w strukturze *fcc*, to można też zaobserwować pojedyncze defekty w postaci struktury *bcc* (strzałki na zbliżeniu pokazują trzy atomy tworzące kąt  $\sim 75^\circ$ , zbliżony do kąta międzyatomowego w płaszczyźnie *bcc*(110), który wynosi  $70.8^\circ$ ).

Jest wiele rekonstrukcji powierzchniowych, które można zaobserwować w układzie żelazo/Cu(001). Przykładowymi są:

- $(2 \times 1)$  [163],
- rodzina rekonstrukcji  $(1 \times n)$ , gdzie  $n = 1 \div 6$  [164],
- $p4g(2 \times 2)$  [165].

Ostatnia z wymienionych rekonstrukcji jest również obserwowana dla ultracienkich warstw azotków żelaza, natomiast w przypadku metalicznego żelaza pojawia się tylko przy grubszych warstwach ( $> 6$  ML).

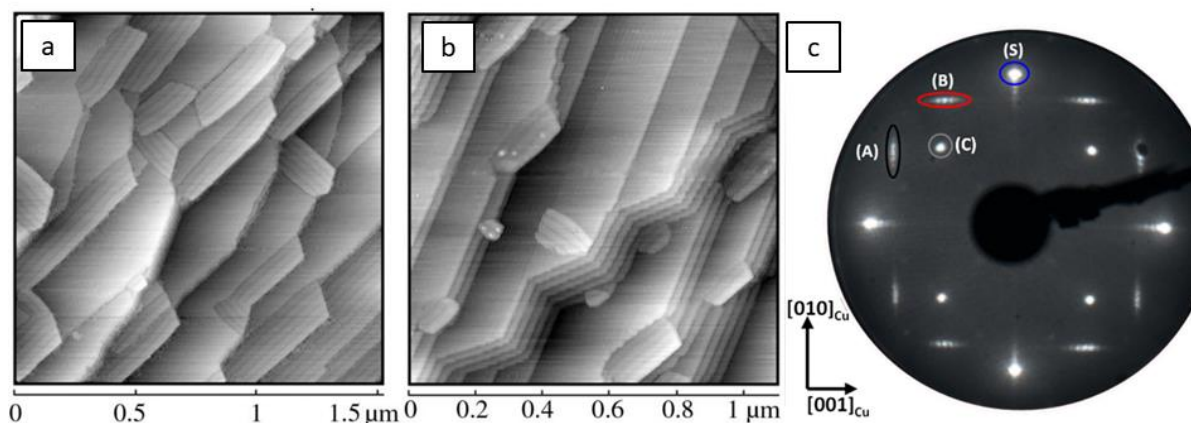
Dla warstw przekraczających krytyczną grubość transformacji *fcc-bcc* można zaobserwować jedną z kilku możliwych relacji orientacji przestrzennej (OR), z których najpowszechniejsze są OR Kurdjumov-Sachs (KS) [166] oraz Nishiyama-Wassermann (NW) [167,168].

#### 1.4.2.2. Ultracienkie warstwy tlenków żelaza na Cu(001)

Znane są trzy naturalnie występujące fazy tlenków żelaza:  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  (wustyt – związek niestechiometryczny,  $x \approx 0.8 \div 0.9$ ),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetyt) oraz  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematyt). W postaci cienkowarstwowej najczęściej spotykane są FeO oraz  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Pierwszy z nich tworzy strukturę soli kamiennej  $Fm\bar{3}m$ , o stałej sieci 4.3 Å, drugi zaś strukturę tzw. odwróconego spinelu  $Fd\bar{3}m$ , o stałej sieci 8.38 Å.

Rys. 1.15 (a) i (b) przedstawiają obrazy STM cienkiej warstwy żelaza na Cu(001) poddanej utlenianiu. Proces ten polegał na wypełnieniu komory UHV tlenem molekularnym o ciśnieniu parcjnym  $\sim 1.5 \times 10^{-6}$  mbar i podgrzaniu próbki do temperatury 810 K. Temperatura ta była utrzymana przez kilka minut, po czym próbkę powoli chłodzono, by przy temperaturze 550 K odciąć dopływ tlenu do komory [153]. Obraz na Rys. 1.15 (a) otrzymano po utlenieniu warstwy żelaza o grubości 1.6 ML. Widoczne są na nim wyspy z paskową nadstrukturą Moiré. Zaobserwować można dwie rodziny takich wysp o kierunku pasków prostopadłym do siebie. Analiza tej struktury wykazała, że odpowiada ona fazie tlenku żelaza FeO(111). Na Rys. 1.15

(b) przedstawiono z kolei wynik utleniania warstwy żelaza o grubości 2.5 ML. Tlenek objawia się tutaj w postaci długich, wielowarstwowych wysp bez nadstruktury, obróconych o  $15^\circ$  względem kierunków krystalograficznych miedzi. Można zaobserwować niewielkie ilości tlenku z poprzedniego przykładu, widoczne jako „wyspy na wyspie”. Wysokość wielokrotnych tarasów atomowych wskazuje na to, że duża wyspa tlenku odpowiada fazie  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$ . W obu przypadkach nie zaobserwowano tworzenia się tlenku miedzi na powierzchni.



Rys. 1.15 (a) Obraz STM wysp tlenku żelaza otrzymanych poprzez utlenianie  $<2$  ML Fe na Cu(001). (b) Obraz STM wysp tlenku żelaza otrzymanego z 2.5 ML Fe na Cu(001). Parametry skanowania nie zostały podane w artykule. Dla A i B:  $U_B = 0 \div 2$  V,  $I_t = 0.3 \div 3$  nA (w artykule podano tylko ogólne parametry w eksperymencie, a nie dla konkretnych obrazów). Źródło: [153]. (c) Obraz dyfrakcyjny LEED otrzymany dla układu FeO/ Cu(001). (S) jest refleksem pochodzącym od powierzchni, (A) oraz (B) to dwie domeny rotacyjne tlenku żelaza, zaś (C) to refleks odpowiadający strukturze tlenku miedzi.  $E_B = 60$  eV. Źródło: [169].

Tlenki żelaza w formie ultracienkich warstw tworzą skomplikowane nadstruktury, których parametry zależą m.in. od ilości warstw. Rys. 1.15 (c) przedstawia obraz dyfrakcyjny układu FeO na utlenionym Cu(001). Oprócz refleksów dla podłoża miedzianego (S) i tlenku miedzi (C) widoczne są dwie rodziny refleksów (A) i (B), reprezentujących dwie domeny rotacyjne tlenku żelaza obrócone względem siebie o  $90^\circ$  [169]. Wzór dyfrakcyjny składający się z równoległych punktowych linii o okresowo rosnącej i gasnącej intensywności jest charakterystyczny dla heksagonalnych układów jednowarstwowych na kwadratowym podłożu i występuje również dla takich struktur jak grafen na miedzianej folii [170], h-BN/Cu(001) [171] czy  $\text{MoS}_2$  na folii złotej [172].

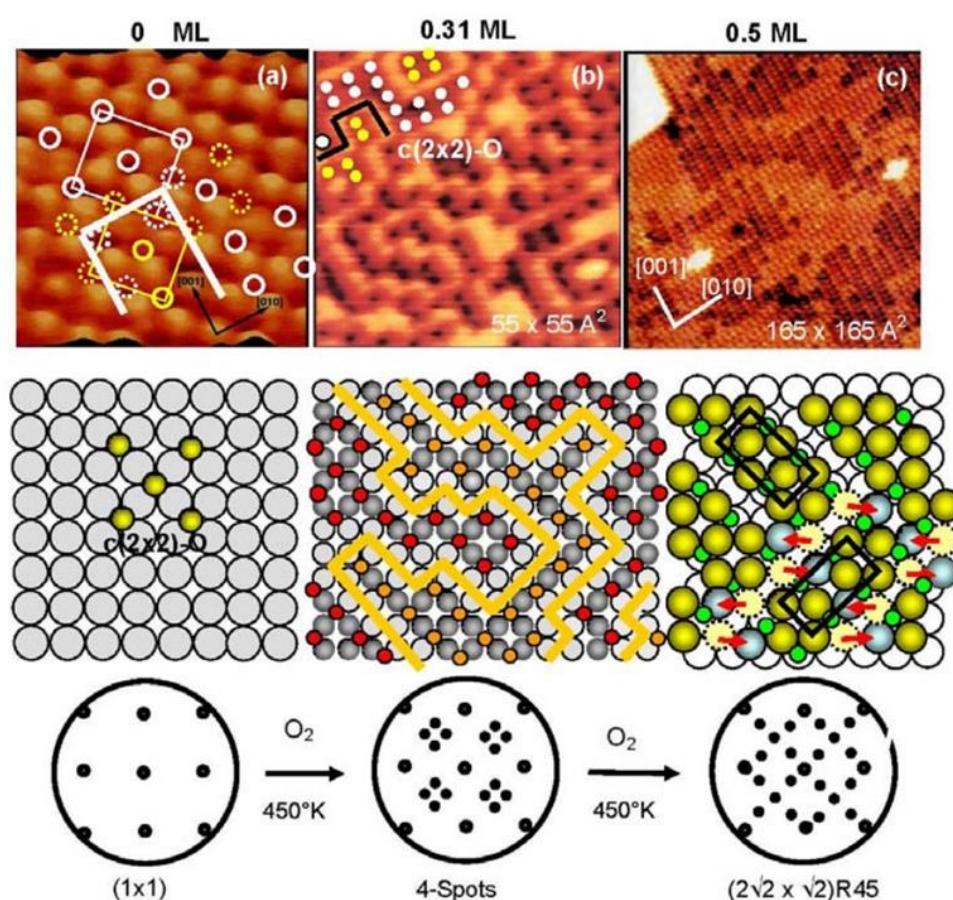
#### 1.4.2.3. Tlen na Cu(001)

Wśród związków tlenu i miedzi występujących w przyrodzie, najbardziej znane są tlenek miedzi (I)  $\text{Cu}_2\text{O}$ , krystalizujący w grupie przestrzennej  $Pn\bar{3}m$ , a także tlenek miedzi (II)  $\text{CuO}$ , krystalizujący w układzie jednoskośnym  $C2/c$ . Chociaż literatura dotycząca cienkich warstw  $\text{Cu}_2\text{O}$  i  $\text{CuO}$  jest obszerna, nie dotyczy ona monokrystalicznego podłoża Cu(001), zaś artykuły opisujące struktury najbliższe  $\text{Cu}_x\text{O}/\text{Cu}(001)$  albo opisują tlenek wytworzony na epitaksjalnej warstwie miedzi [173], bądź też wykorzystują inne powierzchnie miedzi (konkretnie (111) oraz (110)) [174].

W przypadku podłoża Cu(001), znacznie więcej uwagi poświęcono adsorpcji tlenu na powierzchni kryształu. W zależności od dozy tlenu, dwie rekonstrukcje O/Cu(001) mogą zostać



zaobserwowane:  $c(2 \times 2)$  oraz  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  (Rys. 1.16). Pierwsza z nich, pojawiająca się przy mniejszych dozach, początkowo była nazywana rekonstrukcją czteropunktową (ang. *4-spots*) ze względu na nietypowy wzór dyfrakcyjny. Dopiero eksperyment STM z rozdzielczością atomową wykazał, że struktura ta składa się z nanometrowych rozmiarów domen  $c(2 \times 2)$ -O rozdzielonych granicami fazowymi [175,176]. Źródłem czteropunktowego wzoru dyfrakcyjnego są dwie domeny  $c(2 \times 2)$ -O niezgodne w fazie, rozdzielone lokalnym naprężeniem na powierzchni miedzi. Wraz ze wzrostem dozy tlenu, rozmiar domen rośnie aż do osiągnięcia krytycznych rozmiarów, kiedy domeny zaczynają usuwać atomy miedzi z wierzchniej warstwy kryształu w celu minimalizacji lokalnych naprężeń. Zachodzi wtedy transformacja do fazy  $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ , składającej się z dwóch domen zorientowanych wzdłuż brakujących atomów miedzi (usuniętych podczas wzrostu domen  $c(2 \times 2)$ -O). Przy pokryciu 0.5 ML, powierzchnia kryształu jest całkowicie pokryta tą strukturą.



Rys. 1.16 Ewolucja struktury O/Cu(001) wraz z rosnącą dozą tlenu molekularnego. Górny rząd: obrazy STM (parametry skanowania nie zostały podane); środkowy rząd: schematy struktur atomowych; dolny rząd: schematy wzorów dyfrakcyjnych LEED. Źródło: [174].

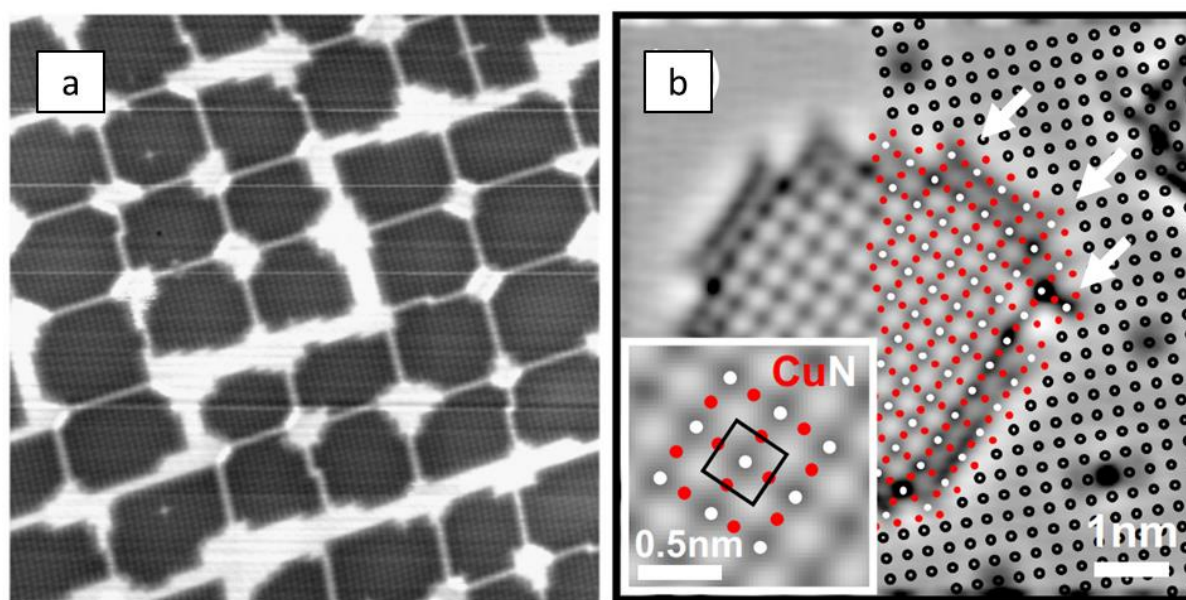
#### 1.4.2.4. Azot na Cu(001)

Najpowszechniej występującym związkiem azotu i miedzi jest azotek miedzi  $\text{Cu}_3\text{N}$  krystalizujący w układzie  $Pm\bar{3}m$  o stałej sieciowej 3.81 Å. Jest to półprzewodnik, którego przerwa energetyczna jest w szerokim zakresie dostrzegalna, m.in. poprzez domieszkowanie innymi pierwiastkami [177]. W postaci dwuwymiarowej, stechiometria tej fazy ulega zmianie



i wynosi  $\text{Cu}_2\text{N}$ . Czasami faza ta jest opisywana jako azot adsorbowany na powierzchni miedzi albo po prostu  $\text{CuN}$  [148–150].

Azotek miedzi  $\text{Cu}_2\text{N}$  tworzy na podłożu  $\text{Cu}(001)$  rekonstrukcję powierzchniową  $c(2\times 2)$ . Struktura ma postać sieci kwadratowych wysp, rozdzielonych jaśniejszymi pasami czystej miedzi (Rys. 1.17 (a)). Można wyróżnić dwa rodzaje takich granic między wyspami azotku. W przypadku wąskich granic azot po obu stronach granicy jest zgodny w fazie (sieć azotu z jednej wyspy nakłada się na sieć azotu z drugiej wyspy. Przy szerokich granicach azot na obu wyspach jest rozfazowany (sieć azotu z jednej wyspy jest przesunięta o pół stałej sieci względem drugiej, ang. *out-of-phase*) [178]. W narożnikach między wyspami, na powierzchni podłoża, można czasem zaobserwować jaśniejsze linie będące rzędami atomów miedzi, które lokalnie tworzą rekonstrukcję przypominającą powierzchnię (111). Tego typu struktura obniża naprężenia w podłożu [179].



Rys. 1.17 (a) Obraz STM przedstawiający topografię ultracienkiej warstwy  $\text{Cu}_2\text{N}$  na  $\text{Cu}(001)$ .  $30\times 30\text{ nm}^2$ ,  $U_B = -1\text{ V}$ ,  $I_t = 1\text{ nA}$ . Źródło: [177]. (b) Obraz STM uzyskany z rozdzielczością atomową przedstawiający pojedynczą wyspę azotku miedzi. Na obraz naniesiono model struktury atomowej: miedź podłoża (czarne okręgi), miedź w azotku (czerwone kropki) oraz azot (białe kropki). Strzałki wskazują specyficzne kształty krawędzi wyspy, które umożliwiają określenie położenia atomów azotu.  $U_B = +0.5\text{ V}$ ,  $I_t = 2\text{ nA}$  Źródło: [149].

Struktura atomowa wyspy tlenku azotku jest przedstawiona na Rys. 1.17 (b). Kwadratowa sieć jasnych obiektów widocznych na obrazie STM nie jest właściwym azotkiem, a jedynie atomami miedzi spod warstwy azotku. Bezpośrednia obserwacja atomów azotku staje się możliwa poprzez zmianę napięcia tunelowania na ujemne [149]. W górnej i dolnej części obrazu można zaobserwować niedopasowanie struktury azotku do podłoża poprzez porównanie względnych pozycji azot-miedź podłoża. Takie niedopasowanie jest źródłem defektów w strukturze warstwy, m.in. tych wspomnianych w poprzednim akapicie.

## 2. Materiały i aparatura badawcza

Badania podstawowe w dziedzinie fizykochemii powierzchni należą do jednych z bardziej wymagających w fizyce eksperymentalnej. Z jednej strony, wymagają powiązania szeregu specjalistycznych technik badawczych w celu określenia struktury i właściwości badanych materiałów. Z drugiej, niezbędne jest prowadzenie takich badań w wyidealizowanych warunkach UHV, aby zapobiec zanieczyszczeniu próbki. Niniejszy rozdział stanowi wprowadzenie do zaplecza eksperymentalnego wykorzystywanego w badaniach: znajduje się tutaj opis użytych materiałów, wykorzystanych metod badawczych oraz aparatury pomiarowej.

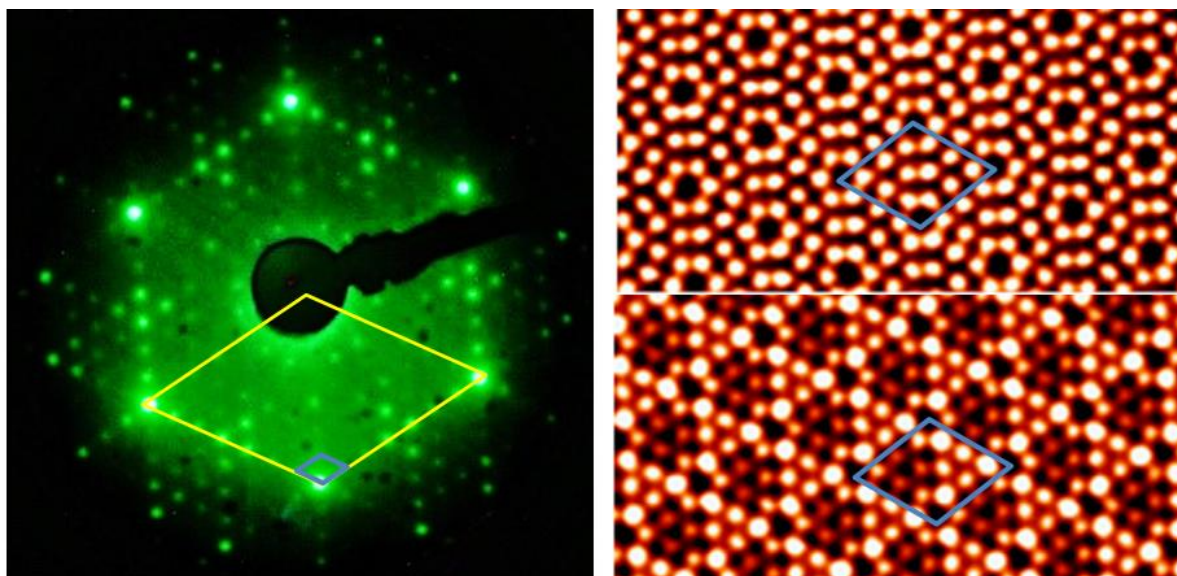
### 2.1. Materiały

Badania zaprezentowane w niniejszej rozprawie prowadzono na podłożach monokrystalicznych miedzi Cu(001) (MaTeck, polerowany do szorstkości  $<0.01\text{ }\mu\text{m}$ , o dokładność orientacji krystalograficznej  $<0.1^\circ$  i czystości 99.999%) oraz Cu(410) (SPL, polerowany do szorstkości  $<0.03\text{ }\mu\text{m}$ , o dokładności orientacji krystalograficznej  $<0.1^\circ$  i czystości 99.9999%). Do czyszczenia monokryształów wykorzystywano gazy techniczne: argon (Ar, Linde, 99.999%) oraz tlen ( $\text{O}_2$ , Linde, 99.995%). Do tworzenia warstw azotku żelaza wykorzystano pręt żelazny (Alfa Aesar, czystość: 99.995%) oraz azot gazowy ( $\text{N}_2$ , Linde, 99.999%).

### 2.2. Techniki badawcze

#### 2.2.1. Skaningowa mikroskopia tunelowa (STM)

STM jest metodą opracowaną przez Gerda Binniga i Heinricha Rohrera z laboratorium badawczego IBM w Zurychu w roku 1980 (patent przyznano w 1982 [180]). Jest to pierwsza metoda z rodziny tzw. mikroskopii z sondą skanującą (SPM) – technik, w których obraz powierzchni jest otrzymywany poprzez analizę oddziaływań pomiędzy sondą a próbką punkt-po-punkcie. Techniki SPM, a w szczególności STM, pozwalają otrzymywać obraz struktury atomowej badanego materiału w przestrzeni rzeczywistej. Pierwszym sukcesem STM było rozwiązanie struktury rekonstrukcji powierzchniowej krzemu Si(111)-(7 $\times$ 7) [181]. Do tej pory określenie tej struktury było możliwe tylko poprzez analizę wzoru dyfrakcyjnego tej powierzchni (Rys. 2.1, po lewej). Dopiero po zastosowaniu techniki STM zespół Binniga i Rohrera był w stanie pokazać, jak atomy tej rekonstrukcji są rozmieszczone w przestrzeni rzeczywistej. Opracowanie metody STM było podstawą przyznania obu naukowcom Nagrody Nobla z Fizyki w 1986 roku [182]. Do dziś techniki SPM, zapoczątkowane opracowaniem STM, są jednymi z podstawowych metod badawczych fizykochemii powierzchni.



Rys. 2.1 Po lewej: Wzór dyfrakcyjny rekonstrukcji krzemu Si(111)-(7×7) otrzymany metodą LEED. Żółty romb oznacza komórkę elementarną krzemu, zaś niebieski rekonstrukcję (7×7). Źródło: [183]. Po prawej: Obraz struktury atomowej tej samej powierzchni otrzymany za pomocą mikroskopu STM. Górna ilustracja przedstawia wolne stany elektronowe (czyt. dodatnie napięcie tunelowania podczas skanowania), zaś dolna obsadzone stany elektronowe (ujemne napięcie tunelowania). Niebieskie romby przedstawiają komórkę elementarną rekonstrukcji (7×7). Źródło: [184].

### 2.2.1.1. Podstawy teoretyczne: efekt tunelowy

W mechanice klasycznej, ruch elektronu o energii  $E$  wewnątrz potencjału  $U(z)$  można opisać równaniem [185]:

$$\frac{p_z^2}{2m_e} + U(z) = E \quad (2.1)$$

gdzie  $m_e$  jest masą elektronu ( $9.1 \cdot 10^{-31}$  kg). Elektron posiada niezerowy pęd  $p_z$  i porusza się tak długo, jak długo  $E > U(z)$ . Nie może natomiast przebyć żadnego obszaru, którego energia potencjalna jest większa od jego energii kinetycznej –  $E < U(z)$ .

W mechanice kwantowej, identyczna sytuacja jest opisana poprzez rozwiązanie równania Schrödingera:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dz^2} \psi(z) + U(z)\psi(z) = E\psi(z) \quad (2.2)$$

gdzie  $\hbar$  to stała Diraca ( $1.05 \cdot 10^{-34}$  J·s). Rozwiązania równania Schrödingera mają postać tzw. funkcji falowych (ang. *wavefunction*)  $\psi(z)$ . W obszarze dozwolonym, w ramach mechaniki klasycznej, funkcja falowa jest opisana następująco:

$$\psi(z) = \psi(0) \exp(\pm ikz) \quad (2.3)$$

gdzie

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m_e(E - U)}}{\hbar} \quad (2.4)$$

jest wektorem falowym (ang. *wave vector*) tej funkcji. W obszarze, który w ramach mechaniki klasycznej jest zabroniony, funkcja falowa wykładniczo zanika wraz z szerokością bariery potencjału. W przypadku najprostszej, prostokątnej bariery, funkcja falowa przybiera postać:

$$\psi(z) = \psi(0) \exp(\pm \kappa z) \quad (2.5)$$

gdzie

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m_e(U - E)}}{\hbar} \quad (2.6)$$

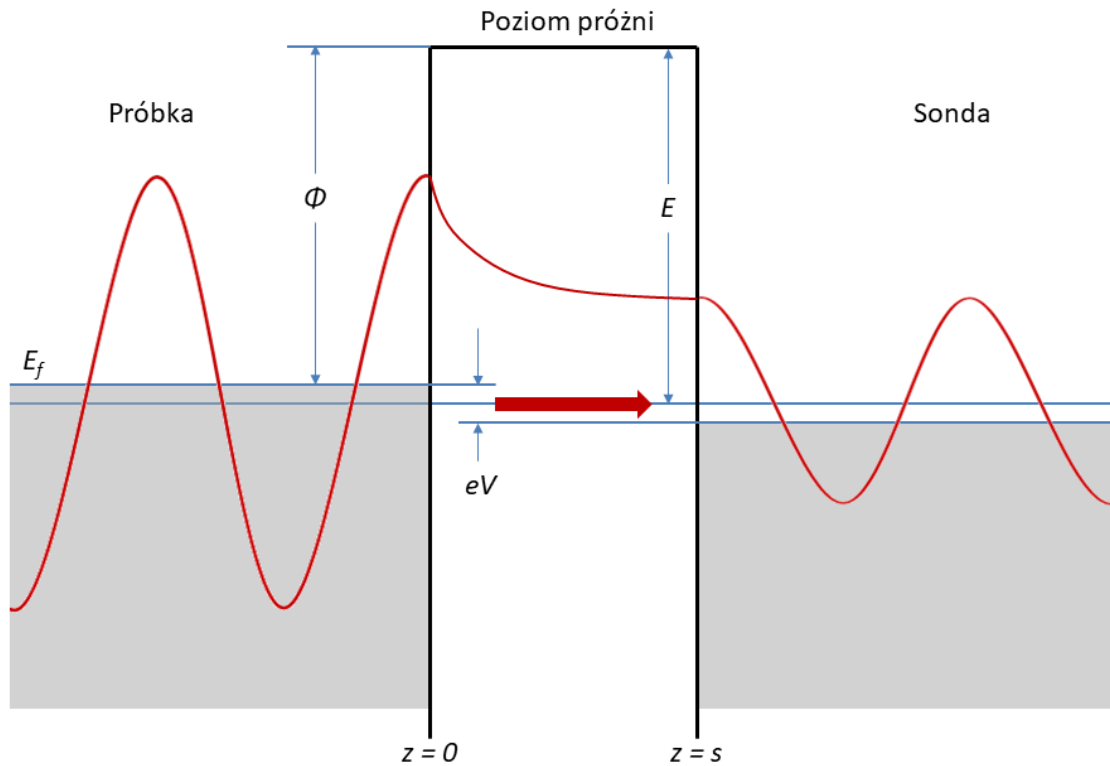
jest tzw. stałą zaniku (ang. *decay constant*).

Jeśli przyjąć powierzchnię metalu o pracy wyjścia  $\Phi$  i barierę potencjału o szerokości  $W$  (od pozycji  $z = 0$  do  $z = s$ ), gęstość prawdopodobieństwa obserwacji elektronu w pobliżu punktu  $z$  jest wprost proporcjonalna to kwadratowi funkcji falowej:

$$P(z) \propto |\psi_n(0)|^2 \exp(-2\kappa W) \quad (2.7)$$

gdzie  $\psi_n(0)$  jest funkcją falową elektronu o energii  $E_n$  ( $E_f - eV < E_n < E_f$ ,  $E_f$  to tzw. poziom Fermiego), zaś

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar} \quad (2.8)$$



Rys. 2.2 Schemat złącza tunelowego metal-próżnia-metal.

jest stałą zaniku w pobliżu poziomu Fermiego w obszarze bariery potencjału. Schemat modelu tunelowania elektronów przez próżnię pomiędzy dwiema metalowymi elektrodami przedstawiono na Rys. 2.2.

W STM, sonda jest przemieszczana punkt po punkcie nad powierzchnią próbki (w mikroskopii SPM taki ruch nazywany jest „skanowaniem”). W idealnych warunkach stan sondy jest niezmienny podczas eksperymentu. Elektrony tunelujące z próbki do sondy (czyli  $z = s$ ) mają stałą prędkość. Prąd tunelowy  $I$  jest wprost proporcjonalny do liczby stanów elektronowych na powierzchni próbki w przedziale energii  $0 - eV$ , gdzie  $e$  jest ładunkiem elementarnym ( $1.6 \cdot 10^{-19}$  C), zaś  $V$  napięciem przyłożonym pomiędzy elektrody (tzw. napięcie tunelowania, ang. *bias*). Elektrony o energiach z tego zakresu dają wkład do prądu tunelowego. Wliczając wszystkie stany elektronowe próbki w zadanym przedziale energii:

$$I \propto \sum_{E_n=E_f-eV}^{E_f} |\psi_n(0)|^2 \exp(-2\kappa W) \quad (2.9)$$

Jeżeli napięcie tunelowania jest wystarczająco małe, można założyć że gęstość stanów elektronowych jest stała. Możliwe jest wtedy zapisanie wzoru (2.9) poprzez lokalną gęstość stanów elektronowych (LDOS) w okolicy poziomu Fermiego. Zakładając współrzędną w przestrzeni  $z$ , energię  $E$  oraz przedział energetyczny  $\epsilon$ , LDOS  $\rho_S(z, E)$  próbki wynosi:

$$\rho_S(z, E) \equiv \frac{1}{\epsilon} \sum_{E_n=E_f-eV}^{E_f} |\psi_n(0)|^2 \quad (2.10)$$

Podsumowując powyższe, równanie na natężenie prądu tunelowego, zapisane z użyciem LDOS próbki, ma postać:

$$I \propto V \rho_S(0, E_f) \exp(-2\kappa W) \approx V \rho_S(0, E_f) \exp(-1.025\sqrt{\Phi}W) \quad (2.11)$$

gdzie  $\Phi$  jest wysokością bariery potencjału.  $\Phi$  można przybliżyć jako średnią arytmetyczną prac wyjścia próbki i sondy:

$$\Phi = \frac{1}{2}(\Phi_{tip} + \Phi_{sample}) \quad (2.12)$$

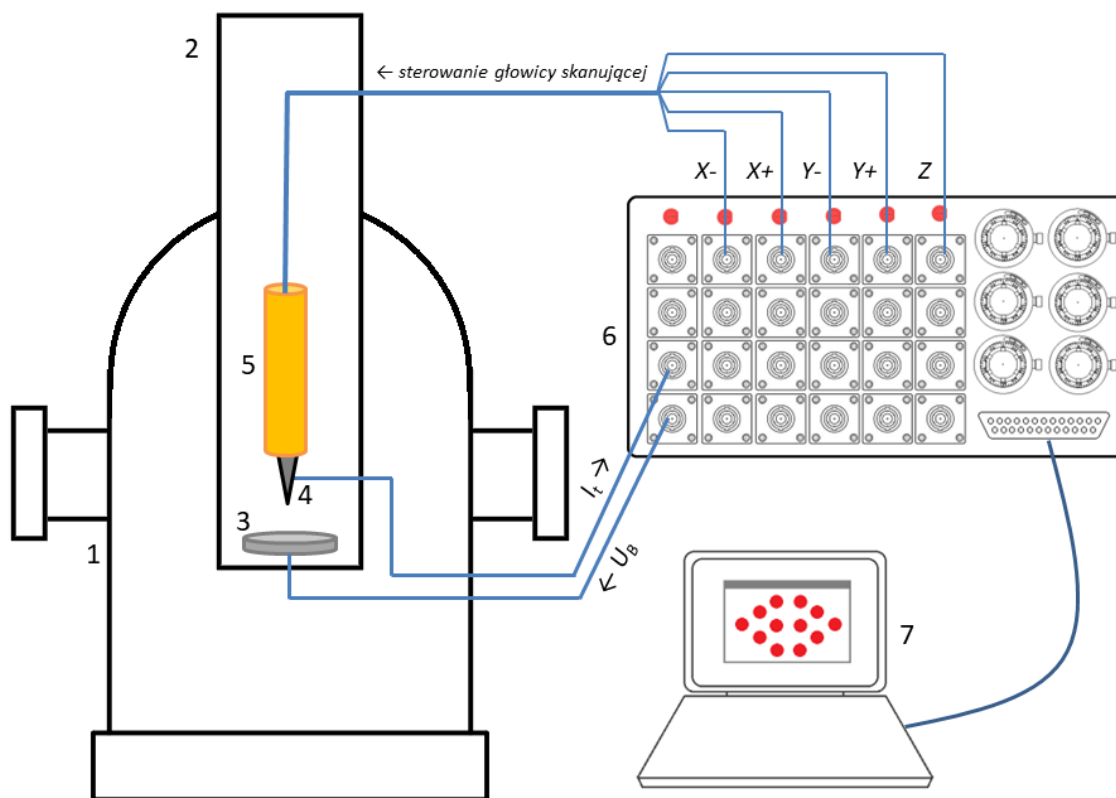
Oznacza to, że natężenie prądu tunelowego jest proporcjonalne zarówno do LDOS w okolicy poziomu Fermiego  $E_f$ , odległości próbka-sonda  $W$ , a także wartości prac wyjścia ostrza i próbki.

### 2.2.1.2. Mikroskop

Rys. 2.3 przedstawia uproszczony schemat budowy typowego mikroskopu STM. „Obudowę” urządzenia stanowi komora UHV wraz z układem pompującym (1). W przypadku mikroskopu niskotemperaturowego stacja i głowica skanująca mogą dodatkowo znajdować się wewnątrz kriostatu (2) utrzymującego układ w stabilnej, niskiej temperaturze. Próbką (3) jest umieszczona na stacji, do której przykładane jest napięcie tunelowania. Nad próbką porusza się sonda (4) w kształcie zaostrej igły (ang. *tip*, w idealnym przypadku wierzchołek sondy składa się z pojedynczego atomu). Sonda jest przymocowana do głowicy skanującej (5), która



umożliwia ruch z sub-nanometrową precyzją. Za zarządzanie sygnałami odpowiada kontroler (6), który reguluje napięcie tunelowania, rejestruje wartości prądu tunelowego oraz steruje głowicą skanującą. Kontroler jest podłączony do komputera (7), który umożliwia sterowanie mikroskopem oraz rejestrację danych.



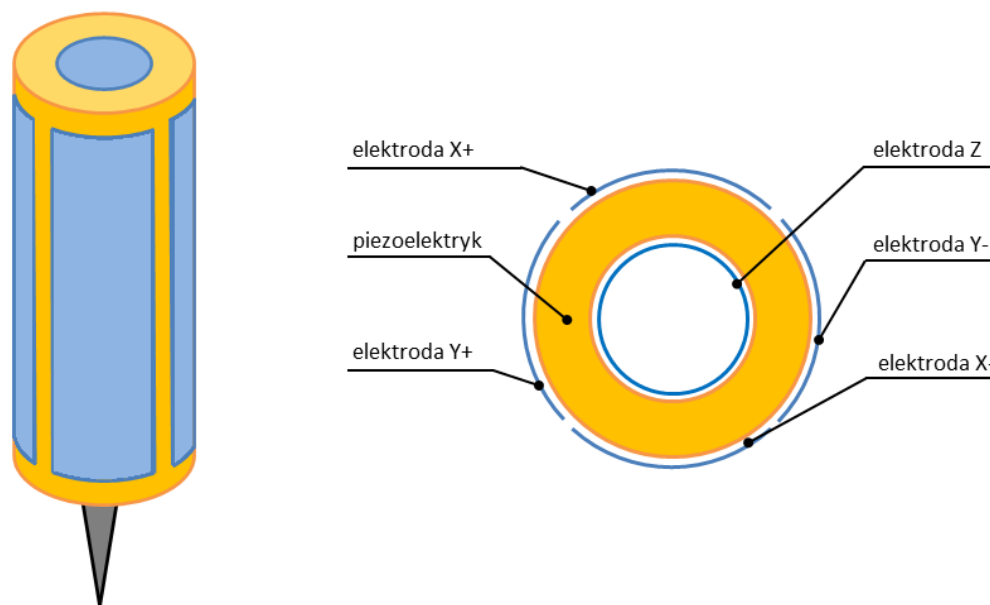
Rys. 2.3 Schematyczny rysunek stanowiska pomiarowego STM.

Warto zaznaczyć, że elementy (1) oraz (2) są opcjonalne: dostępne są komercyjne mikroskopy STM skonstruowane do pracy w temperaturze pokojowej i poza komorą próżniową, przy ciśnieniu atmosferycznym.

Igła zazwyczaj jest wykonana z drutu wolframowego bądź z stopu Pt-Ir ( $\text{Pt}_{80}\text{Ir}_{20}$ ). Taki drut jest wytrawiony elektrochemicznie, by jak najbardziej zaostrzyć i zmniejszyć jego wierzchołek. Podczas eksperymentu sonda zostaje zbliżona do próbki na odległość poniżej 1 nm. Pomiędzy sondą a próbką zostaje przyłożone napięcie tunelowania – w zależności od charakteru eksperymentu wynosi ono od kilku mV do kilku V. Przyłożenie napięcia oraz niewielki dystans sonda-próbka umożliwiają przepływ prądu tunelowego, o kierunku zależnym od polaryzacji napięcia.

Sonda jest przymocowana do głowicy skanującej, odpowiedzialnej za ruch w makro- i nanoskali. Głowica ta jest zbudowana z ceramiki piezoelektrycznej o strukturze perowskitu ( $\text{ABO}_3$ ), zazwyczaj tytanianu ołowiu ( $\text{PbTiO}_3$ ), cyrkonianu ołowiu ( $\text{PbZrO}_3$ ) albo ceramiki PZT będącej mieszaniną obu powyższych ( $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ). Najczęściej spotykaną konstrukcją

główicy skanującej jest tzw. skaner tubowy (ang. *tube scanner*). Wydrążony walec wykonany z ceramiki piezoelektrycznej jest metalizowany na wewnętrznej i zewnętrznej powierzchni. Zewnętrzna warstwa metaliczna jest podzielona na cztery elektrody, zaś wewnętrzna jest podłączona bezpośrednio do sterownika kierunku  $z$ . Zewnętrzne elektrody są parami odpowiedzialne za ruch w kierunku  $x$  oraz  $y$ . Zmiana napięcia pomiędzy elektrodami zewnętrznymi a elektrodą  $Z$  powoduje odchylenie skanera w odpowiednim kierunku, zaś jednoczesny sygnał na wszystkie elektrody zewnętrzne skutkuje ruchem w kierunku  $z$ .

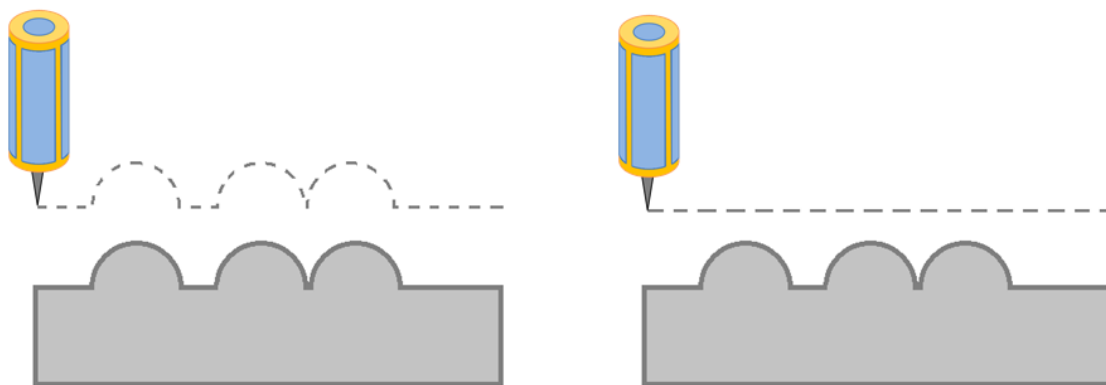


Rys. 2.4 Schemat głowicy skanującej STM w konstrukcji skanera tubowego. Po lewej: Widok z boku. Po prawej: Rzut z góry, z zaznaczonymi elektrodami.

STM zazwyczaj operuje w jednym z dwóch trybów pomiarowych (Rys. 2.5):

- stałego prądu;
- stałej wysokości.

W pierwszym z nich pętla sprzężenia zwrotnego reguluje dystans próbka-sonda (oś  $z$ ) w taki sposób, aby natężenie prądu tunelowego utrzymywane było na tym samym poziomie. W tym trybie odwzorowanie struktury powierzchni powstaje poprzez zmianę napięcia na elektrodzie odpowiedzialnej za pozycję  $z$ . Tryb ten zabezpiecza sondę przed kolizją z próbką i ewentualnym uszkodzeniem sondy i/lub próbki. W trybie stałej wysokości sonda jest cały czas na tej samej wysokości, zaś zmiana prądu tunelowego bezpośrednio odpowiada zmianie topografii i zmianom w strukturze elektronowej badanego materiału.



Rys. 2.5 Podstawowe tryby pracy STM. Po lewej: Tryb stałego prądu. Po prawej: Tryb stałej wysokości. Przerywana linia pokazuje tor ruchu sondy.

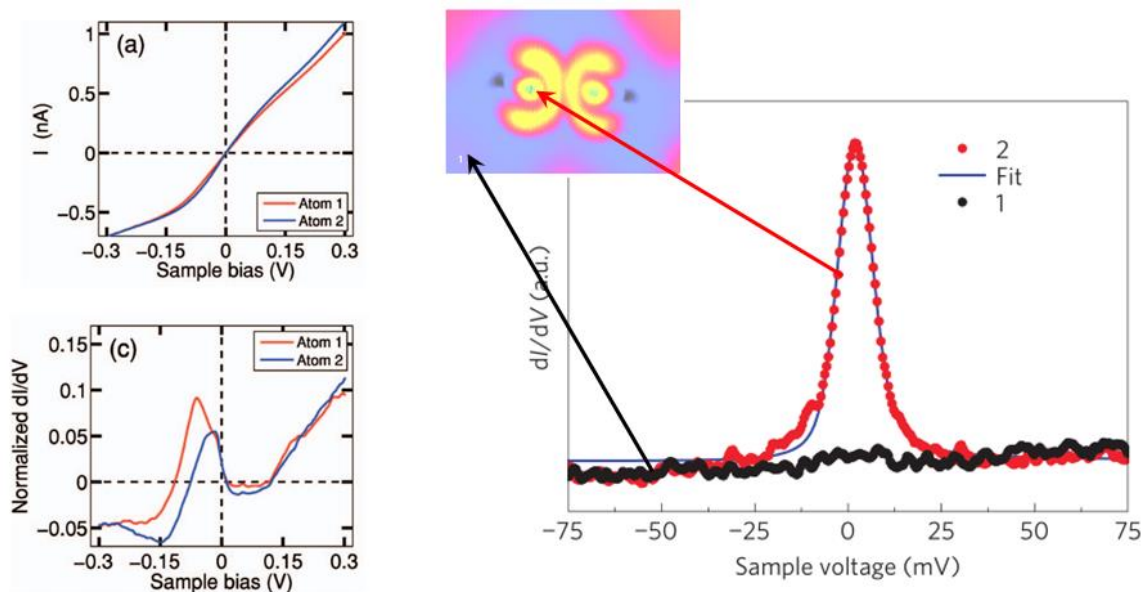
### 2.2.2. Skaningowa spektroskopia tunelowa (STS)

STS jest metodą pochodną STM i wykorzystującą ten sam układ pomiarowy. W metodzie tej sonda jest umieszczona nad badanym obiektem na powierzchni próbki (atom podłoża, zaadsorbowana molekula, wyspa naniesionego materiału, itd.), a następnie rejestrowana jest zależność prądu tunelowego od napięcia tunelowania lub odległości ostrze-próbka w danym położeniu (istnieje też możliwość rejestracji wzajemnej zależności innych parametrów). Dzięki temu, że natężenie prądu tunelowego wykładniczo zależy od odległości sonda-próbka, zdecydowana większość sygnału pochodzi od miejsca na próbce bezpośrednio pod sondą. Pierwsze zależności  $I(V)$  dla prądu tunelowego zostały zaprezentowane przez Ivara Giaevera w 1960 roku [186], czyli jeszcze przed wynalezieniem mikroskopu STM. Uzyskane przez niego charakterystyki tunelowe złącz metal-izolator-metal w temperaturach nadprzewodzących były krytycznym i bezpośrednim dowodem na poprawność teorii nadprzewodnictwa Bardeena-Coopera-Schrieffera (BCS) z 1957 roku. Możliwość kontroli szerokości bariery tunelowej do otrzymywania spektroskopii tunelowej z dużą rozdzielczością przestrzenną było jedną z motywacji wynalazcy STM – Gerda Binniga. Pierwsze widma STS otrzymane za pomocą mikroskopu STM zostały opublikowane przez zespół Binniga i Rohrera w 1985 roku [187], zaś pierwsze widma w pobliżu zerowego napięcia tunelowania opublikowała grupa Randalla Feenstry w 1987 roku [188].

Chociaż prosta charakterystyka prądowo-napięciowa  $I(V)$  dostarcza cennych informacji o właściwościach elektronowych badanego obiektu, STS najczęściej wykonuje się poprzez rejestrację pierwszej pochodnej prądu tunelowego względem napięcia tunelowania –  $\frac{dI}{dV}$  (Rys. 2.6, po lewej). Tak otrzymane widmo jest wprost proporcjonalne do LDOS materiału.

Co istotne, STS zachowuje jedną z podstawowych zalet STM – rozdzielczość lateralną. Korzystając z tej metody, możliwe jest porównanie struktury elektronowej punktów oddalonych od siebie o pojedyncze angstremy. Rys. 2.6 po prawej przedstawia porównanie widm STS molekuly organicznej zaadsorbowanej na powierzchni epitaksjalnego grafenu (molekulą było 7,7',8,8'-tetracyjano-p-quinondimetan, zapisywane jako TCNQ) z widmem otrzymanym dla czystego grafenu [189]. Widoczna jest znacząca różnica w widmie molekuly względem widma grafenu, mimo odległości między punktami rzędu 1 nm.





Rys. 2.6 Po lewej: spektroskopie  $I(V)$  (góra) oraz  $dI/dV$  (dół) dwóch pojedynczych atomów kobaltu na podłożu Pt(111). Źródło: [190]. Po prawej: spektroskopia  $dI/dV$  molekuly organicznej adsorbowanej na epitaksjalnym grafenie, porównana ze spektroskopią dla grafenu. Wstawka przedstawia obraz STM molekuly; strzałki wskazują miejsca, z których rejestrowano widma.  $3 \times 1.5 \text{ nm}^2$ ,  $U_B = -0.3 \text{ V}$ ,  $I_t = 70 \text{ pA}$ . Źródło: [189].

### 2.2.2.1. Podstawy teoretyczne: efekt tunelowy a gęstość stanów

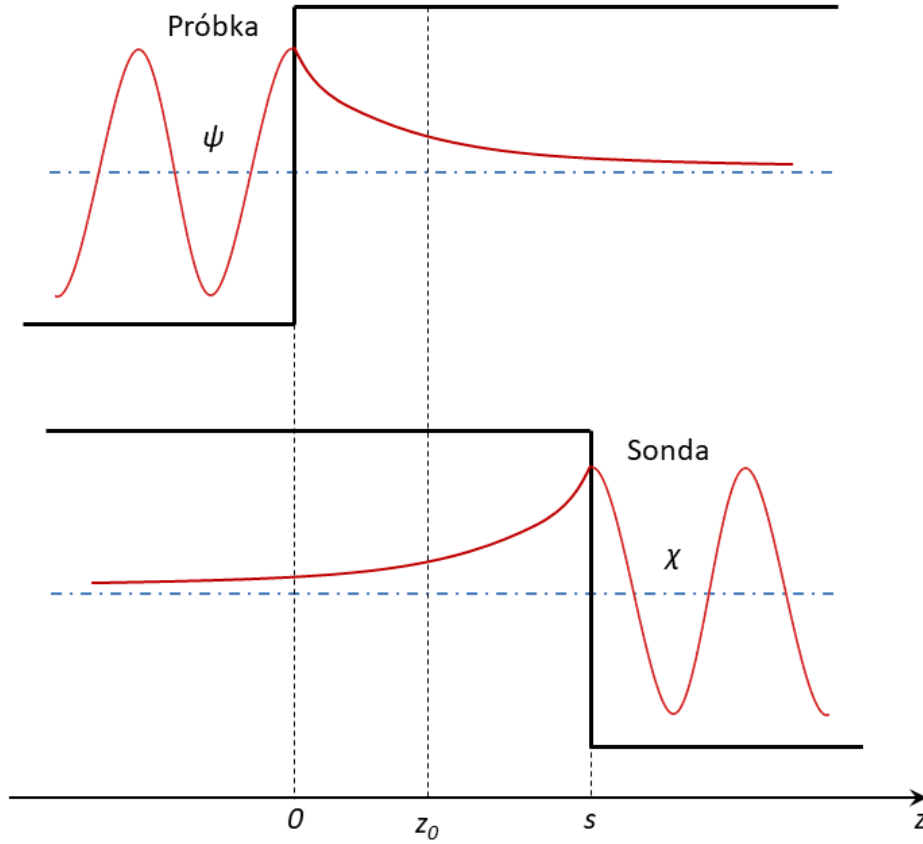
Teoria efektu tunelowego w reprezentacji lokalnej gęstości stanów elektronowych została opracowana przez Johna Bardeena [191]. Zamiast próby rozwiązania równania Schrödingera pojedynczego układu zawierającego wszystkie trzy obszary (próbka-próżnia-sonda), Bardeen rozważył dwa osobne układy – próbka-próżnia oraz próżnia-sonda (Rys. 2.7). Stany elektronowe tych układów są określone stacjonarnym równaniem Schrödingera i dla wielu układów praktycznych ich rozwiązania są już znane. Współczynnik przepływu elektronu z jednej elektrody do drugiej jest wyznaczony za pomocą teorii perturbacji zależnej od czasu. W ten sposób Bardeen wykazał, że amplituda przepływu elektronu, czyli macierz tunelowania  $M$ , jest określona poprzez przekrywanie się funkcji falowych obu układów w tzw. przestrzeni rozdzielającej. Innymi słowy, macierz tunelowania  $M$  jest określona poprzez całkę w przestrzeni rozdzielającej obie elektrody [185]:

$$M = \frac{\hbar}{2m} \int_{z=z_0} \left( \chi^* \frac{\partial \psi}{\partial z} - \psi \frac{\partial \chi^*}{\partial z} \right) dS \quad (2.13)$$

gdzie  $\psi$  i  $\chi$  są funkcjami falowymi elektrod, odpowiednio próbki i sondy. Współczynnik przepływu elektronu jest określony na podstawie tzw. złotej reguły Fermiego – jest to reguła określająca prawdopodobieństwo przejścia między dwoma stanami kwantowymi układu w obecności zaburzenia. Korzystając z tej reguły, otrzymać można prawdopodobieństwo tunelowania elektronu z stanu  $\psi$  o energii  $E_\psi$  do stanu  $\chi$  o energii  $E_\chi$ :

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 \delta(E_\psi - E_\chi) \quad (2.14)$$

Funkcja  $\delta$  – tzw. delta Diraca – oznacza, że tylko elektrony o tej samej energii w obu elektrodach mogą tunelować.



Rys. 2.7 Model obrazujący podejście Bardeena do teorii tunelowania. Zamiast pojedynczego, relatywnie skomplikowanego układu Bardeen rozważył dwa osobne układy i zastosował teorię zaburzeń.

Natężenie prądu tunelowego może być oszacowane poprzez zsumowanie wszystkich stanów elektronowych pomiędzy poziomem Fermiego a  $eV$ . W skończonej temperaturze, elektrony podlegają statystyce Fermiego-Diraca. Przy przyłożonym napięciu tunelowania  $V$ , natężenie prądu tunelowego wynosi:

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} [F(E_F - eV + \epsilon) - F(E_F + \epsilon)] \cdot \rho_S(E_F - eV + \epsilon) \cdot \rho_T(E_F + \epsilon) |M|^2 d\epsilon \quad (2.15)$$

gdzie  $F(E) = \{1 + \exp[(E - E_F)/k_B T]\}^{-1}$  jest funkcją rozkładu Fermiego-Diraca, zaś  $\rho_S$  oraz  $\rho_T$  to odpowiednio gęstości stanów próbki i sondy.

Jeżeli  $k_B T$  jest mniejsze od wymaganej rozdzielczości energetycznej w eksperymencie, funkcja rozkładu Fermiego-Diraca może być przybliżona funkcją skokową Heavyside'a:  $H(x) = 1$  dla  $x \geq 0$ ,  $H(x) = 0$  dla  $x < 0$ . Z takim przybliżeniem, wzór na natężenie prądu tunelowego można uprościć do postaci:

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{eV} \rho_S(E_F - eV + \epsilon) \rho_T(E_F + \epsilon) |M|^2 d\epsilon \quad (2.16)$$

Interpretując wyniki Ivara Giaevera [186], Bardeen założył że wyznacznik macierzy tunelowej  $|M|$  nie zmienia się znacząco we wskazanym przedziale. Oznacza to, że prąd tunelowy można określić jako przekrywanie się gęstości stanów obu elektrod:

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_S(E_F - eV + \epsilon) \rho_T(E_F + \epsilon) d\epsilon \quad (2.17)$$

Jak widać w powyższym wzorze, struktura elektronowa obu elektrod jest tak samo istotna. Innymi słowy, wkład gęstości elektronowej próbki jest dokładnie taki sam jak wkład gęstości elektronowej sondy przy określeniu natężenia prądu tunelowego.

Aby otrzymać informację o LDOS próbki, niezbędne jest zastosowanie sondy o stałej gęstości stanów w okolicach poziomu Fermiego – czyli metaliczną sondę zawierającą swobodne elektrony. W takiej sytuacji, można zapisać:

$$\frac{dI}{dV} \propto \rho_S(E_F - eV) \quad (2.18)$$

czyli, w przypadku metalicznej sondy, dynamiczna konduktancja złącza jest wprost proporcjonalna do gęstości stanów elektronowych w próbce.

Trzeba zaznaczyć, że temperatura pomiaru znacząco wpływa na rozdzielczość spektroskopii. Granica rozdzielczości jest narzucona przez funkcję Fermiego-Diraca w równaniu (2.15). W temperaturze pokojowej, energia termiczna  $k_B T \approx 26$  meV, czyli rozkład energii próbki jest w zakresie  $2k_B T \approx 52$  meV. Rozkład energii w sondzie wynosi tyle samo, co całkowite odchylenie energii  $\Delta E \approx 4k_B T \approx 0.1$  eV. Dlatego żeby otrzymać widmo STS z wysoką rozdzielczością, trzeba przeprowadzić eksperyment w niskich temperaturach: w temperaturze ciekłego azotu rozdzielczość wynosi  $\Delta E \approx 27$  meV, zaś w temperaturze ciekłego helu  $\Delta E \approx 1.5$  meV.

#### 2.2.2.2. Eksperyment – zastosowanie wzmacniacza typu lock-in

STM jest techniką bardzo wrażliwą na wszelkie szумы elektryczne, wibracje i inne zakłócenia pochodzące z otoczenia układu pomiarowego. W metodzie STS problem ten jeszcze bardziej narasta, jako że mierzona jest pierwsza pochodna prądu tunelowego względem napięcia, przez co mierzony sygnał jest niewielki. Rozwiązań technicznych tego problemu jest wiele, natomiast w praktyce badawczej najczęściej korzysta się ze wzmacniacza fazoczułego typu lock-in (zwanego też wzmacniaczem homodynowym bądź nanowoltomierzem).

Wzmacniacz lock-in wykorzystuje technikę zwaną detekcją czułą na fazę (ang. *phase-sensitive detection*, PSD) [192]. Jest to technika polegająca na detekcji sygnałów o niskiej amplitudzie w obecności przytłaczającego szumu. Pomiar polega na modulacji mierzonego sygnału falą sinusoidalną o znanych parametrach. Po modulacji sygnał ma postać:

$$V = V_{sig} \sin(\omega_r t + \theta_{sig}) \quad (2.19)$$

gdzie  $V_{sig}$  jest amplitudą sygnału, który chce się zmierzyć. Wzmacniacz lock-in generuje swój własny sygnał referencyjny, o postaci:

$$V_{ref} = V_L \sin(\omega_L t + \theta_{ref}) \quad (2.20)$$

gdzie  $V_L$  jest amplitudą tego sygnału. Detekcja czuła na fazę polega na pomnożeniu powyższych sygnałów:

$$\begin{aligned} V_{PSD} &= V \cdot V_{ref} = V_{sig} V_L \sin(\omega_r t + \theta_{sig}) \sin(\omega_L t + \theta_{ref}) \\ &= \frac{1}{2} V_{sig} V_L \cos([\omega_r - \omega_L]t + \theta_{sig} - \theta_{ref}) \\ &\quad - \frac{1}{2} V_{sig} V_L \cos([\omega_r + \omega_L]t + \theta_{sig} + \theta_{ref}) \end{aligned} \quad (2.21)$$

Oznacza to, że sygnałem wyjściowym PSD jest suma dwóch sygnałów przemienne: jednego o częstotliwości  $(\omega_r - \omega_L)$ , a drugiego o częstotliwości  $(\omega_r + \omega_L)$ . W następnym kroku sygnał ten jest przepuszczony przez filtr dolnoprzepustowy w celu eliminacji sygnałów AC. W ogólnym przypadku taki filtr całkowicie blokuje sygnał ze względu na brak składowej stałoprądowej. W szczególnym przypadku, kiedy częstotliwość sygnału referencyjnego jest równa częstotliwości modulacji sygnału mierzonego, pierwszy człon powyższego równania staje się niezależny od czasu i na wyjściu filtru dolnoprzepustowego otrzymujemy sygnał DC wprost proporcjonalny do sygnału wejściowego:

$$V_{PSD} = \frac{1}{2} V_{sig} V_L \cos(\theta_{sig} - \theta_{ref}) \quad (2.22)$$

Oprócz wzmocnienia, wzmacniacz lock-in ma jeszcze jedną cechę, która czyni go użytecznym z punktu widzenia spektroskopii STS. Można założyć, że wzmacniacz lock-in jest maszyną wykonującą poniższą operację:

$$V_{in} = V_0 \sin(\omega t + \theta) + \text{"szum"} \rightarrow V_{out} \propto V_0 \cos \theta \quad (2.23)$$

czyli po dostarczeniu sygnału przemiennego w obecności szumu na wejściu, otrzymujemy sygnał stały na wyjściu. Załóżmy teraz detektor, który generuje sygnał napięciowy będący funkcją pewnego bodźca  $s$ , nad którym mamy kontrolę:  $V = V(s)$ . Ustawiamy ten bodziec w taki sposób, by zmieniał się sinusoidalnie wokół pewnej średniej wartości  $\bar{s}$ , z częstotliwością  $\omega$  i amplitudą  $A$ :

$$s(t) = \bar{s} + A \sin(\omega t) \quad (2.24)$$

Sygnał wyjściowy detektora jest wtedy zależny od czasu:

$$V(t) = V(s(t)) \quad (2.25)$$

W ogólnym przypadku analiza kończy się w tym miejscu, jednak jeśli amplituda modulacji  $A$  będzie odpowiednio niewielka, powyższy wzór można przybliżyć poprzez rozwinięcie w szereg Taylora wokół  $\bar{s}$ :

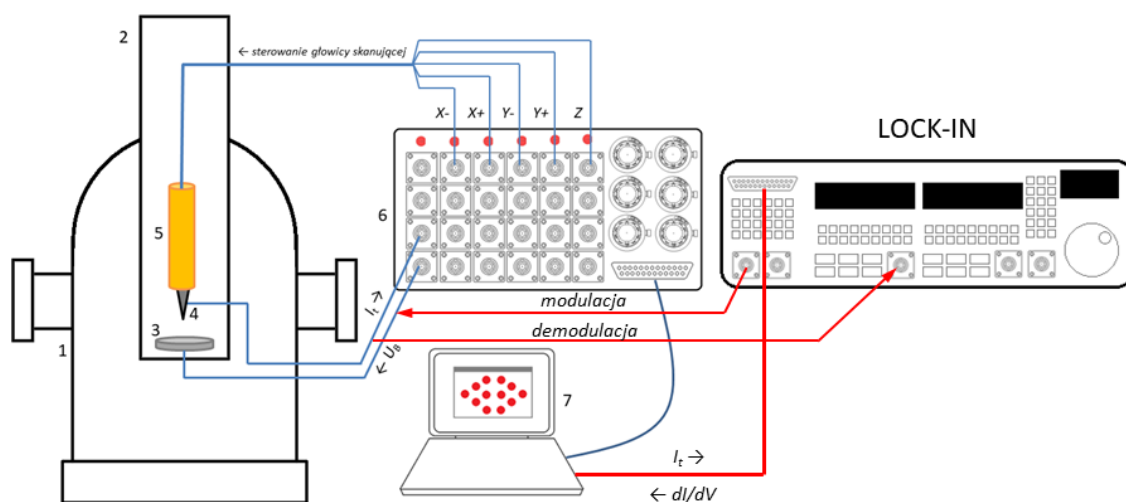
$$V(t) = V(\bar{s}) + \left. \frac{dV}{ds} \right|_{\bar{s}} A \sin(\omega t) + O(A^2) \quad (2.26)$$

Taki sygnał, po przetworzeniu przez wzmacniacz lock-in (wzór (2.23)), daje sygnał wyjściowy:

$$V_{out} \propto A \cdot \left. \frac{dV}{ds} \right|_{\bar{s}} \quad (2.27)$$

czyli sygnał wyjściowy jest wprost proporcjonalny nie tylko do amplitudy modulacji, ale też do pierwszej pochodnej odpowiedzi układu względem bodźca. Przekładając to na STS: wzmacniacz lock-in nie tylko wzmacnia słaby sygnał, ale też daje na wyjściu sygnał wprost proporcjonalny do  $\frac{dI}{dV}$ .

Na Rys. 2.8 przedstawiono uproszczony schemat podłączenia wzmacniacza lock-in do układu STM z Rys. 2.3. Funkcja sinusoidalna jest podłączona do próbki – w ten sposób wprowadzana jest modulacja poziomu Fermiego na próbce. Sygnał tunelowy z sondy jest przesyłany zarówno do kontrolera, jak i do wzmacniacza lock-in celem demodulacji. Wzmacniacz jest podłączony do komputera, który z jednej strony wysyła informację o prądzie tunelowym, z drugiej otrzymuje sygnał  $\frac{dI}{dV}$ . Przy odpowiednim oprogramowaniu sterującym możliwa jest zdalna kontrola parametrów wzmacniacza lock-in (takich jak częstotliwość sygnału referencyjnego czy amplituda modulacji).



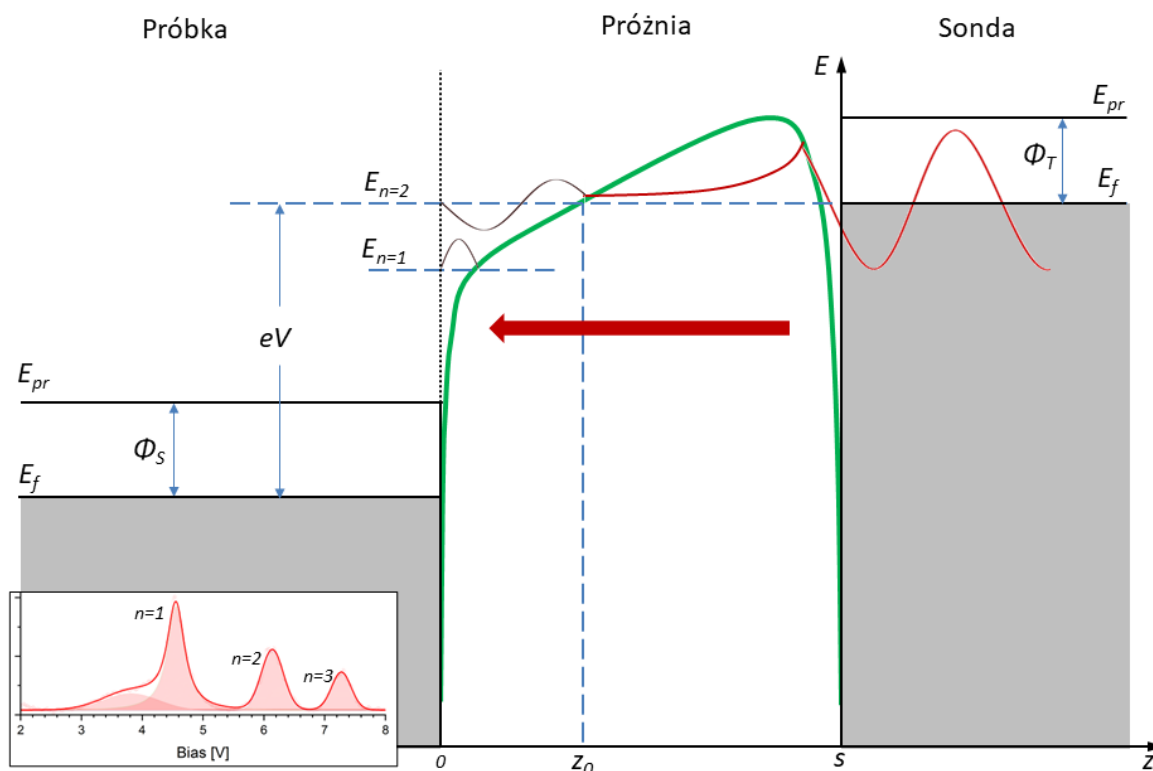
Rys. 2.8 Schemat podłączenia wzmacniacza lock-in do układu STM.

### 2.2.2.3. Rezonanse emisji polowej

W 1966 roku niemiecki naukowiec K. H. Gundlach opublikował artykuł, w którym przedstawił model tunelowania przez trapezoidalną barierę potencjału [193]. W opisanym przypadku potencjał obu elektrod nie jest w równowadze. W swojej pracy Gundlach wykazał, że dla pewnych wartości różnicy potencjału natężenie prądu tunelowego znacząco wzrasta. Zjawisko to jest nazywane rezonansem emisji polowej (ang. *field emission resonance*, FER)

[194], stanem potencjału obrazowania (ang. *image potential state*, IPS) lub oscylacjami Gundlacha [195].

Schemat powstawania FER przedstawiono na Rys. 2.9. Sonda znajduje się na wyższym potencjale niż próbka, przez co bariera potencjału (zielona linia) ma kształt zbliżony do trapezu. Zaokrąglenie krawędzi wynika z potencjału obrazowania pochodzącego od elektrod. Funkcja falowa elektronu tunelującego przez barierę wykładniczo zanika, natomiast po drugiej stronie bariery elektron propaguje jak cząstka swobodna, odbijając się od powierzchni metalu. Na schemacie funkcja falowa takiego elektronu jest związana z jednej strony barierą potencjału, a z drugiej strony powierzchnią metalu. Następuje więc interferencja fali elektronów tunelujących z falą elektronów odbitych. Dla niektórych wartości różnicy potencjału między elektrodami (wartości wyższych niż praca wyjścia próbki  $\Phi_S$ ) interferencja jest konstruktywna, co znacznie zwiększa intensywność prądu tunelowego i zachodzi zjawisko rezonansu.



Rys. 2.9 Schemat powstawania rezonansu emisji polowej. Zielona linia reprezentuje potencjał w przestrzeni między elektrodami – punktu widzenia mechaniki klasycznej obszar bezpośrednio pod nią jest zabroniony. Wstawka przedstawia przykładowe widmo FER uzyskane dla powierzchni Cu(001), z zaznaczonymi trzema pierwszymi rezonansami.

Warunki, dla których zachodzi zjawisko emisji polowej nazywa się reżimem Fowlera-Nordheima, od nazwisk naukowców, którzy opisali to zjawisko teoretycznie [196]. W tym obszarze, jeśli założyć, że energia  $E_z$  jest daleka od wartości granicznych  $E_1 = E_F + \Phi_S - eV$  oraz  $E_2 = E_F + \Phi_t$  ( $E_F$  – energia Fermiego), otrzymuje się następującą stałą tunelowania [197]:

$$T(E_z) = 8\exp(-\zeta_0)$$



$$\cdot \frac{\sqrt{E_z(E_z + eV)(\phi_t + E_F - E_z)(E_z + eV - E_F - \phi_t)}}{(E_F + \phi_t)(E_F + \phi_s)} \quad (2.28)$$

$$\cdot \left[ 1 + \sin \zeta_d + 2 \frac{E_z + eV - E_F - \phi_s}{E_F + \phi_s} \right]^{-1}$$

gdzie:

$$\begin{aligned} \zeta_0(E_z) &= \frac{4}{3} \left( \frac{E_F + \phi_t - E_z}{eFl} \right)^{\frac{3}{2}} \gg 1 \\ \zeta_d(E_z) &= \frac{4}{3} \left( \frac{eV - E_F - \phi_s + E_z}{eFl} \right)^{\frac{3}{2}} \gg 1 \end{aligned} \quad (2.29)$$

$F$  jest natężeniem pola elektrycznego w układzie, zaś  $l^{-3} = (2m/\hbar^2)(eV + \Delta\Phi)/d$ .

Dla niskich temperatur oraz potencjału większego od energii Fermiego  $eV > E_F$ , natężenie prądu tunelowego może zostać opisane przez następujące równanie:

$$I = \frac{em}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^{E_F} dE_z (E_F - E_z) D(E_z) \quad (2.30)$$

Natężenie to osiąga maksimum dla elektronów o energii bliskiej energii Fermiego  $E_z \approx E_F$ , poruszających się prostopadle do granic. W sytuacji, w której charakterystyczny zakres energii  $\Delta E \sim \phi_t/\zeta_0$  do wykładniczego zaniku  $\exp(-\zeta_0)$  w równaniu (2.28) jest znacznie mniejszy od  $E_F$ , to równanie (2.30) można zapisać w postaci:

$$I = \frac{em}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^{E_F} d\eta \eta D(\eta) \quad (2.31)$$

gdzie  $\eta = E_F - E_z$ . Dla niewielkich napięć między elektrodami  $eV - \phi_s \ll \phi_t$ ,  $\sin \zeta_d$  zmienia się wolniej niż  $\exp(-\zeta_0)$ . Po wyjęciu go na zewnątrz całki i rozwinięciu  $\zeta_0(E_F - \eta)$  w szereg wokół  $\eta = 0$ , można otrzymać następujący wzór:

$$I = I_{FN} \sqrt{\frac{E_F + eV}{eV - \phi_s}} \cdot \left[ 1 - \frac{1}{1 + \frac{eV - \phi_s}{(E_F + \phi_s) \sec^2\left(\frac{\zeta_d(E_F)}{2}\right)}} \right] \quad (2.32)$$

gdzie  $I_{FN}$  jest prądem tunelowym Fowlera-Nordheima [196]:

$$I_{FN} = \frac{\sqrt{E_F \phi_t}}{E_F + \phi_t} \cdot \frac{eF^2}{(2\pi)^2 \hbar} \exp\{-\zeta_0(E_F)\} \quad (2.33)$$

Dla wysokich napięć, tj.  $eV - \phi_s \gg \phi_t$  stała tunelowania w równaniu (2.28) jest dynamicznie oscylującą funkcją w zakresie energii  $\Delta E \sim \phi_t/\zeta_0$ , z amplitudą oscylacji malejącą gwałtowniej niż  $I_{FN}$ . Podstawiając pod  $D(\eta)$  w równaniu (2.31) odpowiednie rozwinięcia  $\zeta_0$  i  $\zeta_d$ , otrzymać można następujące równanie natężenia prądu tunelowego:

$$I = I_{FN} \sqrt{\frac{E_F + eV}{eV - \phi_S}} \left[ 1 - \frac{1}{2} \frac{(E_F + \phi_S) \phi_t \sqrt{E_F + eV}}{(eV - \phi_t)^{\frac{5}{2}}} \cdot \sin(\zeta_d(E_F) + \Phi) \right] \quad (2.34)$$

gdzie  $\sin(\Phi) = \frac{2\sqrt{\phi_t(eV - \phi_S)}}{eV + \Delta\phi}$ . Powyższe równanie pozwala na wyznaczenie konduktancji dla wyższych napięć między elektrodami:

$$\frac{dI}{dV} = \frac{3}{2} \frac{\zeta_0(E_F)}{V} I_{FN} \left( 1 - \frac{1}{4} \frac{E_F + \phi_S}{\sqrt{\phi_t eV}} \cos \zeta_d(E_F) \right) \quad (2.35)$$

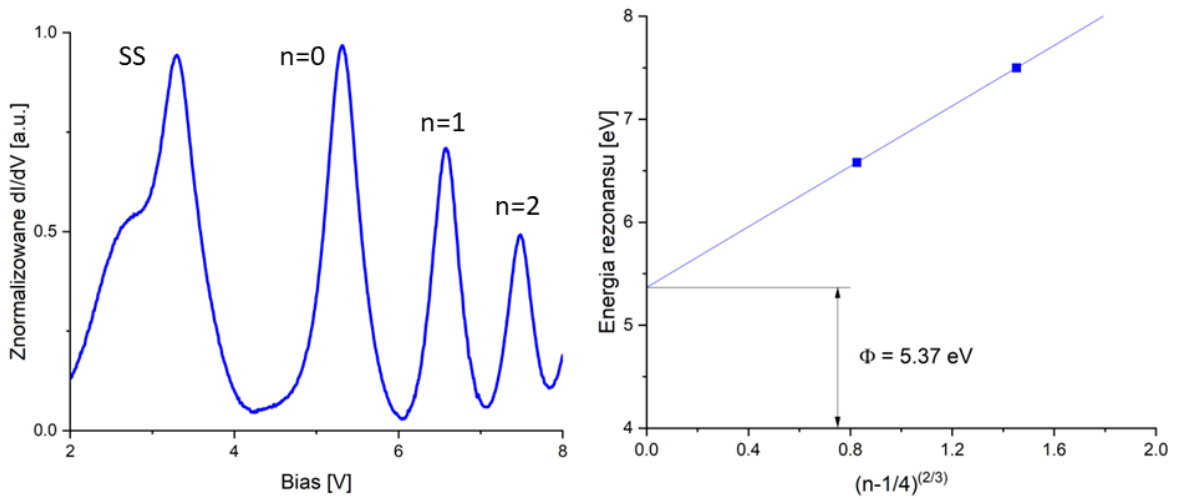
Maksimum konduktancji zachodzi, gdy:

$$\zeta_d(E_F) = \frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \frac{(eV_n - \phi_S)^{\frac{3}{2}}}{eF} = 2\pi \left( n - \frac{1}{4} \right) \quad (2.36)$$

gdzie  $V_n$  jest napięciem tunelowania, dla którego dochodzi do  $n$ -tego rezonansu. Jeżeli założymy stałe natężenie pola elektrycznego  $F = \text{const.}$ , otrzymujemy następującą relację między  $V_n$  a  $\phi_S$ :

$$eV_n = \phi_S + \left( \frac{3\pi\hbar e}{2\sqrt{2m}} \right)^{\frac{2}{3}} F^{\frac{2}{3}} \left( n - \frac{1}{4} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (2.37)$$

Z powyższego wzoru można wnioskować, że poprzez analizę pozycji FER można otrzymać pracę wyjścia badanego obiektu poprzez przeprowadzenie regresji liniowej  $eV_n = \phi_S + A(n - 0.25)^{\frac{2}{3}}$ . W tym celu należy zarejestrować widmo  $dI/dV$  dla wysokich napięć tunelowania (patrz: Rys. 2.10). W przeciwieństwie do „klasycznej” spektroskopii  $\frac{dI}{dV}$ , widmo FER rejestruje się przy włączonej pętli sprzężenia zwrotnego – w rezonansie prąd tunelowy rośnie do takiej wartości, że może to spowodować uszkodzenie delikatniejszych elementów



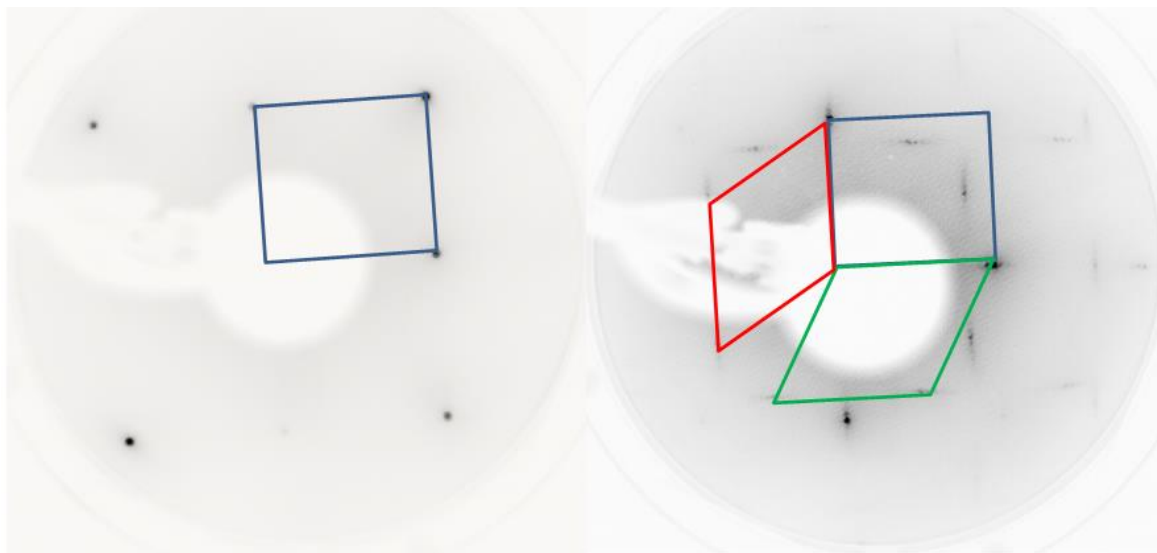
Rys. 2.10 Wyznaczenie pracy wyjścia na podstawie widma FER. Po lewej: widmo otrzymane dla wyspy azotku żelaza na Cu(001) o zwiększonej zawartości żelaza. Po prawej: dopasowanie liniowe wskazujące na wartość pracy wyjścia.

aparatury (mowa tu głównie o przewodach łączących sondę z przedwzmacniaczem prądu tunelowego).

Kolejnym aspektem jest poprawna interpretacja takiego widma. Nie każdy mocny sygnał w eksperymencie STS jest rezonansem emisji polowej, dla przykładu: obiekt opisany jako SS na Rys. 2.10 jest stanem powierzchniowym występującym w strukturze elektronowej cienkich warstw azotków na Cu(001). Pierwszy rezonans pojawia się dla energii  $\sim 5.31$  V, ale pozycja tego rezonansu jest mocno zaburzona poprzez oddziaływanie z podłożem – dlatego czasami numeruje się go jako  $n = 0$  [198]. Właściwą analizę zaczyna się od drugiego rezonansu ( $n = 1$ ). Po przeprowadzeniu regresji liniowej napięć, dla których dochodzi do rezonansu względem  $(n - 0.25)^{\frac{2}{3}}$ , przecięcie dopasowania z osią OY dostarcza informacji o wartości pracy wyjścia próbki w danym punkcie (Rys. 2.10).

### 2.2.3. Dyfrakcja elektronów niskiej energii (LEED)

Chociaż pierwsze eksperymenty dyfrakcyjne rozpoczęły się w 1912 roku odkryciem zjawiska dyfrakcji promieni X w kryształach przez Maxa von Laue, możliwość zastosowania elektronów do eksperymentów dyfrakcyjnych zaczęła być brana pod uwagę dopiero dekadę później – w 1924, kiedy to Louis de Broglie obronił swoją rozprawę doktorską o dualizmie korpuskularno-falowym. Samo odkrycie dyfrakcji elektronowej, a tym samym metody dyfrakcji elektronów niskiej energii (LEED), przypisuje się Clintonowi Davissonowi oraz Lesterowi Germerowi z uwagi na ich słynny eksperyment z ugięciem wiązki elektronów na kryształach niklu [199]. Początkowo takie eksperymenty były nazywane po prostu dyfrakcją elektronową. Według portalu Web of Science [152] pierwszą pracą, w której użyto terminu LEED był artykuł Harrisona Farnswortha z roku 1954 [200].



Rys. 2.11 Po lewej: Wzór dyfrakcyjny LEED powierzchni Cu(001) z zaznaczoną komórką elementarną. Po prawej: Wzór dyfrakcyjny LEED FeO/Cu(001). Oprócz komórki elementarnej podłoża zaznaczono dwie domeny rotacyjne tlenku żelaza. Oba dyfraktogramy otrzymano dla energii wiązki 120 eV.

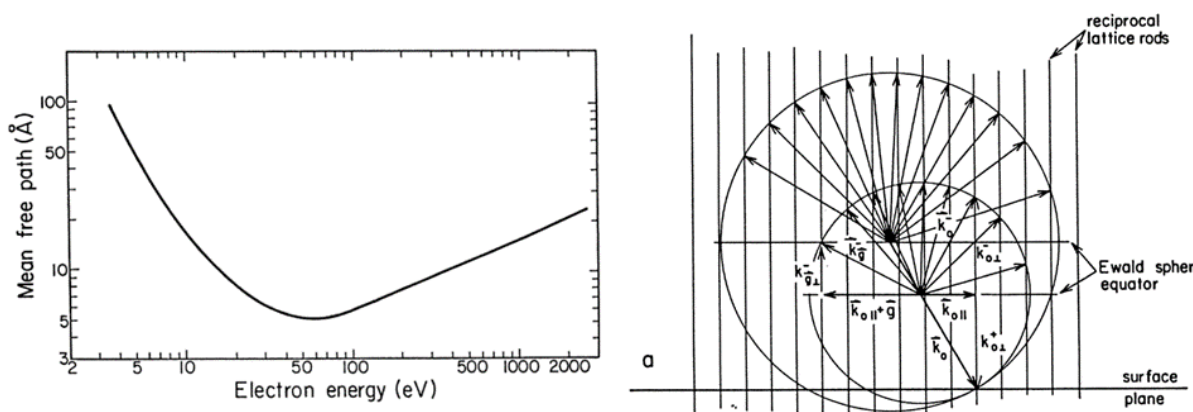
Przykładowe dyfraktogramy LEED przedstawiono na Rys. 2.11. Obrazują one zmianę struktury powierzchni w przestrzeni odwrotnej po utworzeniu cienkiej warstwy tlenku żelaza

FeO na monokryształ Cu(001). Jak widać, metoda ta pozwala zaobserwować zmianę struktury powierzchni, powstanie rekonstrukcji powierzchniowej oraz wyszczególnić domeny rotacyjne.

Metoda LEED jest metodą powierzchniowo-czułą, dlatego idealnie sprawdza się w badaniach z zakresu fizykochemii powierzchni. Rys. 2.12 po lewej pokazuje zależność średniej drogi swobodnej elektronu od energii padającej wiązki [201], która podlega równaniu:

$$\lambda_n = \frac{A}{E^2} + B\sqrt{E} \quad (2.38)$$

gdzie  $A$  i  $B$  są stałymi zależnymi od materiału. W typowym eksperymencie LEED energia wiązki mieści się w przedziale od kilkudziesięciu do kilkuset eV (w badaniach przedstawionych w niniejszej rozprawie nie wykraczano poza zakres 30÷300 eV). Wykres na Rys. 2.12 po lewej pokazuje, że w całym tym zakresie średnia droga swobodna elektronu jest mniejsza niż 10 Å. Innymi słowy, wszystkie informacje zbierane przez tę metodę pochodzą właśnie z tego obszaru, czyli z kilku pierwszych warstw atomowych badanego materiału.



Rys. 2.12 Po lewej: Zależność średniej drogi swobodnej elektronu od energii wiązki. Źródło: [202]. Po prawej: Konstrukcja sfery Ewalda w eksperymencie LEED – widok równoległy do powierzchni próbki. Źródło: [202].

### 2.2.3.1. Podstawy teoretyczne: sfera Ewalda

Kryterium zaobserwowania wzmocnionego refleksu dyfrakcyjnego w przypadku LEED jest identyczne jak dla „klasycznej” dyfrakcji promieni X – obowiązuje tutaj równanie Bragga<sup>1</sup>, które określa warunki zajścia konstruktywnej interferencji ugiętej na sieci atomowej wiązki padającej:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.39)$$

gdzie  $n$  – rząd ugięcia,  $\lambda$  – długość fali promieniowania (ale  $\lambda \leq 2d$ ),  $d$  – odległość międzypłaszczyznowa w kryształach,  $\theta$  – kąt pomiędzy wektorem falowym wiązki padającej a płaszczyzną kryształu. W dyfrakcji promieni X powstał koncept tzw. sfery Ewalda opisujący warunek powstania refleksu dyfrakcyjnego. W przypadku trójwymiarowym następujące warunki muszą być spełnione, by zaszła konstruktywna interferencja [202]:

<sup>1</sup> Do opracowania równania przyczynili się William Henry Bragg oraz William Lawrence Bragg w 1913 roku

- zmiana wektora pędu  $\vec{s} = \vec{k}_{\text{out}} - \vec{k}_0$  musi być wielokrotnością co najmniej jednego z wektorów sieci krystalicznej w przestrzeni odwrotnej  $\vec{g}$ ,
- całkowita wartość pędu  $|\vec{k}_0| = |\vec{k}_{\text{out}}| = k$  musi być zachowana.

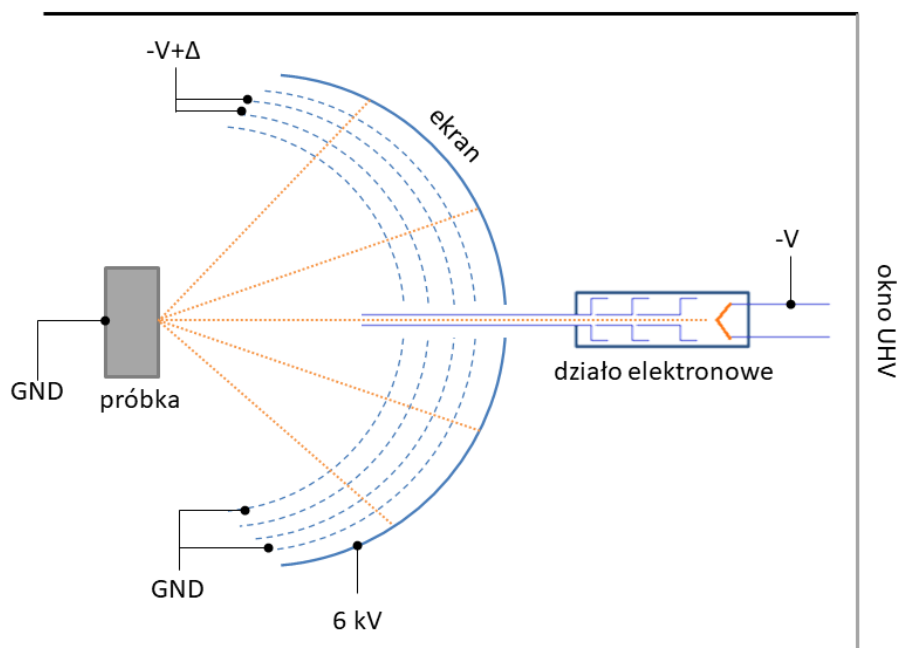
W powyższych warunkach  $\vec{k}_0$  i  $\vec{k}_{\text{out}}$  są wektorami falowymi odpowiednio wiązki padającej i odbitej. Można powyższe kryteria zobrazować poprzez naszkicowanie struktury kryształy w przestrzeni odwrotnej i naniesienie na nią sfery Ewalda, o środku na początku wektora  $\vec{k}_0$  i promieniu równym  $|\vec{k}_0| = k$ .

Koncepcję tę można przenieść do przykładu LEED – w tej metodzie zamiast trójwymiarowego kryształu bada się dwuwymiarową powierzchnię. W przestrzeni odwrotnej oznacza to zmianę „punktów” na „pręty” prostopadłe do powierzchni (patrz Rys. 2.12). Kryterium powstania refleksu sprowadza się do tego, by zmiana pędu  $\vec{s} = \vec{k}_{\text{out}} - \vec{k}_0$  była wektorem łączącym dwa punkty znajdujące się na prętach. Jako że warunek zachowania pędu  $|\vec{k}_0| = |\vec{k}_{\text{out}}|$  wciąż obowiązuje, powstaje sfera Ewalda dokładnie jak w dyfrakcji promieni X, a refleksy obserwowane w eksperymencie LEED pojawiają się tam, gdzie sfera Ewalda przecina „pręty” przestrzeni odwrotnej.

### 2.2.3.2. Dyfraktometr

Rys. 2.13 przedstawia schemat budowy dyfraktometru LEED. Urządzenie jest zamknięte wewnątrz komory UHV. Od strony zewnętrznej znajduje się flansa z oknem, na której zamontowana jest kamera umożliwiająca rejestrację danych. Kolejnym istotnym elementem jest działo elektronowe, zbudowane z katody znajdującej się na ujemnym potencjale względem próbki oraz szeregu cewek elektromagnetycznych działających jako soczewki skupiające wiązkę elektronową. Skupiony strumień elektronów jest kierowany na uziemioną próbkę (najczęściej z powierzchnią zorientowaną prostopadłe do padającej wiązki). Elektrony ulegają dyfrakcji na atomach sieci krystalicznej próbki, zaś elektrony, które zostały elastycznie rozproszone wstecz podlegają interferencji zgodnie z równaniem Braggów ( 2.39 ) [202]. Elektrony poddane konstruktywnej interferencji przyczyniają się do powstania refleksów dyfrakcyjnych.

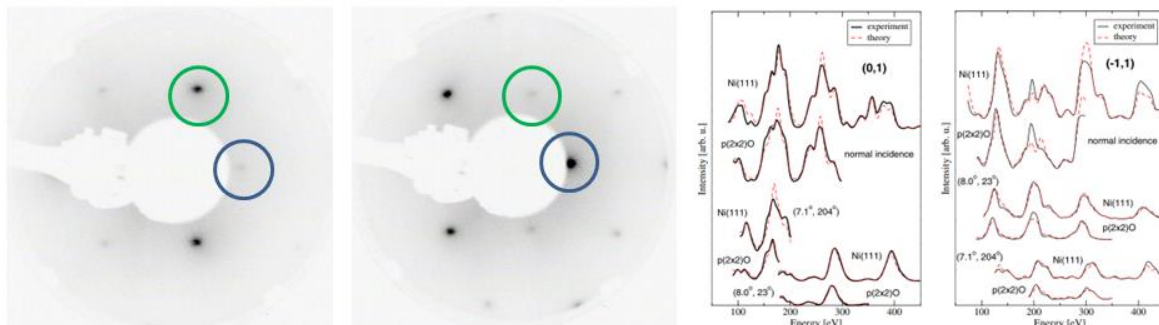
Kolejny element składowy stanowi szereg półsferycznych siatek (ang. *grids*). Pierwsza siatka jest zwarta do masy i zapewnia ekranowanie obszaru między próbką a siatkami – zmniejsza to ewentualne odbicia rozproszonych wstecznie elektronów. Następne dwie siatki są na odpowiednim ujemnym potencjale, co pozwala pewnej części rozproszonych wstecznie elektronów na dotarcie do ekranu. Siatki te nazywane są *suppressor grids* (wolne tłumaczenie: siatki tłumiące). Czwarta siatka zazwyczaj jest na potencjale masy, co ma na celu redukcję wpływu napięcia na ekranie na resztę układu. Ostatnim elementem jest półsferyczny fluorescencyjny ekran, do którego jest przyłożone napięcie rzędu kilku kV – napięcie takie jest niezbędne, by ugięte na sieci krystalicznej próbki wiązki elektronów były widoczne.



Rys. 2.13 Schemat budowy dyfraktometru LEED.

### 2.2.3.3. Spektroskopia LEED I-V

Równanie Braggów ( 2.39 ) przedstawia warunek konstruktywnej interferencji podczas dyfrakcji, nie zawiera natomiast informacji odnośnie natężenia ugiętej wiązki. W klasycznej, kinematycznej teorii LEED zależność intensywności refleksów dyfrakcyjnych od energii padającej wiązki tworzy serię tzw. refleksów Braggowskich. W dużym uproszczeniu: intensywność wiązki osiąga maksimum, jeśli jest spełnione równanie Bragga, bądź jest zerowa w sytuacji przeciwnej. Dla wiele układów zależność ta nie jest spełniona. Dla przykładu, Rys. 2.14 przedstawia dyfraktogramy LEED uzyskane dla powierzchni niklu Ni(111) dla energii 135 i 160 eV. Refleksy (1,0) oraz (1,1) przedstawiają skomplikowaną zależność intensywności od energii wiązki, wykraczającą poza kinematyczną, binarną zależność. Podstawowym zjawiskiem wpływającym na rzeczywistą intensywność jest wielokrotne rozpraszanie – proces, w którym elektron zamiast ulec pojedynczemu ugięciu na powierzchni kryształu, podlega wielokrotnemu, częściowemu załamaniu na kolejnych warstwach atomowych przed



Rys. 2.14 Dyfraktogramy LEED uzyskane dla powierzchni Ni(111) dla energii 135 (po lewej) i 160 eV (w środku). Niebieskim okręgiem zaznaczono refleks (1,0), zaś zielonym refleks (1,1). Po prawej: Porównanie wykresów LEED I-V otrzymanych eksperymentalnie z wyznaczonymi teoretycznie dla czystego podłoża Ni(111) oraz rekonstrukcji O-Ni(111)  $p(2 \times 2)$ . Źródło: [203].

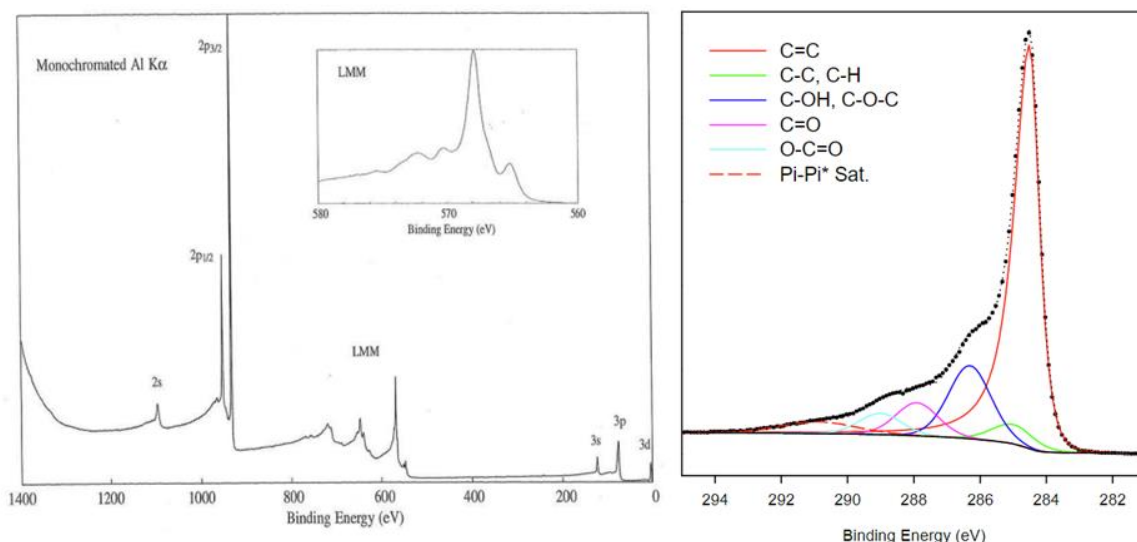


rozproszeniem wstecz. Teorią, która uwzględnia to zjawisko (oraz szereg innych) i poprawnie przewiduje kształt zależności intensywności od energii wiązki (tzw. zależność  $I(V)$  bądź  $I-V$ ), jest dynamiczna teoria LEED [202].

Dynamiczna teoria LEED stanowi podstawę techniki zwanej spektroskopią LEED I-V (bądź po prostu „LEED I-V”). Technika ta stosuje wyspecjalizowane pakiety obliczeniowe, takie jak SATLEED opracowany przez Angelo Barbieriego oraz Michela van Hove’a [204], do obliczenia teoretycznego przebiegu widma LEED I-V, tj. zależności intensywności poszczególnych refleksów dyfrakcyjnych od energii, na podstawie wprowadzonego konkretnego modelu struktury krystalicznej powierzchni. Tak otrzymane teoretyczne widmo jest porównywane z widmem otrzymanym doświadczalnie (Rys. 2.14 po prawej). Jednym z parametrów, który umożliwia jakościową ocenę zbieżności widm teoretycznych i eksperymentalnych jest tzw. wskaźnik  $R$  (ang. *R-factor*) Johna Pendry’ego [205]. Wskaźnik ten jest szczególnie czuły na pozycję pików w widmie oraz na względną zależność intensywności między poszczególnymi pikami, natomiast nie uwzględnia on absolutnej intensywności refleksu. Parametr ten osiąga wartość między 0 a 1, gdzie wartość poniżej 0.2 jest traktowana jako dobra zgodność modelu teoretycznego z eksperymentem.

#### 2.2.4. Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS)

Spektroskopia XPS jest techniką stosowaną w fizykochemii powierzchni, pozwalającą na określenie składu chemicznego próbki, a także stanu chemicznego pierwiastków. Historycznie była ona nazywana „elektronową spektroskopią analizy chemicznej” (ang. *electron spectroscopy for chemical analysis*, ESCA). Po odkryciu zjawiska fotoelektrycznego (Heinrich Rudolf Hertz, 1887) oraz jego wyjaśnieniu (Albert Einstein, 1905), pierwszą publikacją zawierającą wyniki, które można uznać za widmo XPS był artykuł P. D. Innesa z 1907 roku [208]. Rozwój metody XPS do postaci, jaką jest znana dzisiaj, zawdzięcza się Kaiowi Siegbahnowi [209], który m.in. opracował metody zwiększenia rozdzielczości



Rys. 2.15 Po lewej: Widmo przeglądowe XPS otrzymane dla miedzi za pomocą promieniowania Al K $\alpha$  (1486.6 eV). Źródło: [206]. Po prawej: Widmo XPS regionu C 1s otrzymane dla utlenionego grafenu. Źródło: [207].

energetyczną spektroskopii. Badania nad tą metodą zaowocowały przyznaniem Siegbahnowi Nagrody Nobla z Fizyki w 1981 roku [210].

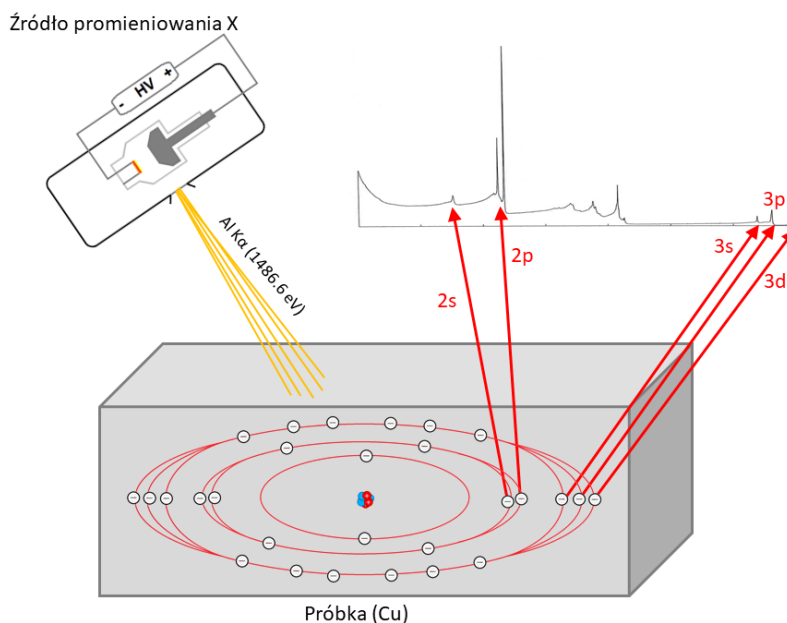
Można wyszczególnić dwa główne rodzaje rejestrowanych widm XPS: przeglądowe, które jest wykonane w szerokim zakresie energii, oraz szczegółowe, skupione zazwyczaj na pojedynczym stanie elektronowym. Przykładowe widmo przeglądowe XPS uzyskane dla miedzi zaprezentowano na Rys. 2.15 po lewej. Widmo to zostało zarejestrowane za pomocą anody aluminiowej, generującej promieniowanie o energii 1486.6 eV i przedstawia poziomy energetyczny elektronów od Cu 2s do Cu 3d (poziom Cu 1s ma energię wiązania 8979 eV [211]). Oprócz tego, widać piki związane z tzw. elektronami Augera. Rys. 2.15 po prawej prezentuje natomiast przykładowe widmo szczegółowe XPS, uzyskane dla regionu C 1s dla utlenionego grafenu. Szczegółowa analiza takiego widma umożliwia określenie stanu chemicznego próbki, np. zawartość poszczególnych grup funkcyjnych na powierzchni grafenu, poprzez analizę energii wiązań chemicznych.

#### 2.2.4.1. Podstawy teoretyczne: powstawanie widma XPS

Na Rys. 2.16 przedstawiono schemat powstawania widma XPS. Źródło promieniowania generuje wiązkę promieniowania X skierowaną w stronę próbki. Zachodzi efekt fotoelektryczny:

$$E_k = h\nu - E_{BE} - \phi \quad (2.40)$$

gdzie  $E_k$  jest energią kinetyczną fotoelektronu,  $h\nu$  jest energią padającego promieniowania ( $\nu$  – częstotliwość),  $E_{BE}$  jest energią wiązania dla danego przejścia elektronowego, zaś  $\phi$  jest pracą wyjścia próbki.



Rys. 2.16 Schemat powstawania widma XPS.

Oprócz zjawiska fotoelektrycznego, istnieje jeszcze jeden mechanizm, który w istotny sposób wpływa na kształt widma XPS. Jest to tzw. efekt Augera, schematycznie przedstawiony

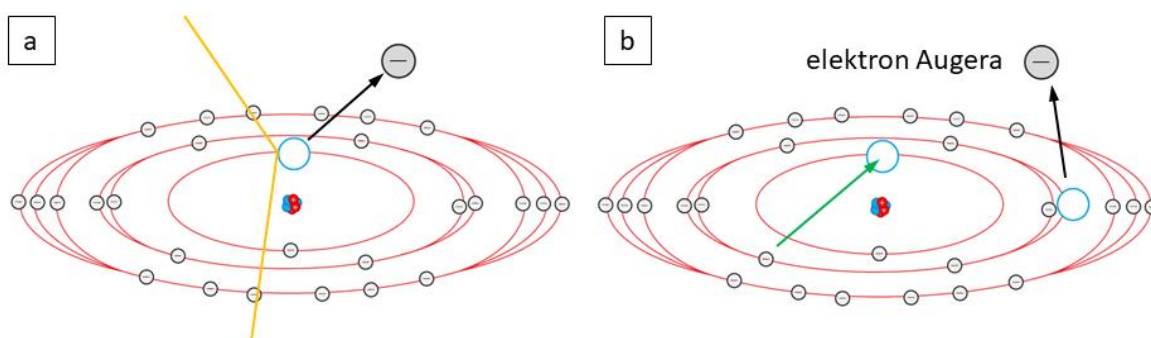
na Rys. 2.17. W efekcie tym biorą udział łącznie trzy elektrony. Gdy foton o odpowiednio wysokiej energii oddziałuje z atomem, następuje emisja fotoelektronu. Typowym mechanizmem obniżenia energii układu po powstaniu takiej luki w chmurze elektronowej jest wypełnienie luki przez elektronu pochodzący z poziomu o wyższej energii. Najczęściej spełnienie zasady zachowania energii w takim przypadku wiąże się z emisją innego fotonu, jednak czasami różnica energii jest przekazana trzeciemu elektronowi, który otrzymuje wystarczającą energię, by opuścić chmurę elektronową atomu – jest to tzw. elektron Augera. Energia kinetyczna takiego elektronu wygląda następująco:

$$E_{Auger} = E_{BE1} - E_{BE2} - E_{BE3} - \phi \quad (2.41)$$

gdzie  $E_{BE}$  są energiami wiązania kolejnych elektronów biorących udział w procesie. W typowym eksperymencie XPS rejestrowana jest energia wiązania zamiast energii kinetycznej; w widmie XPS sygnał od elektronów Augera pojawia się dla energii:

$$E_{BA} = h\nu - E_{Auger} \quad (2.42)$$

gdzie  $E_{BA}$  jest energią, przy której w widmie pojawia się sygnał Augera.



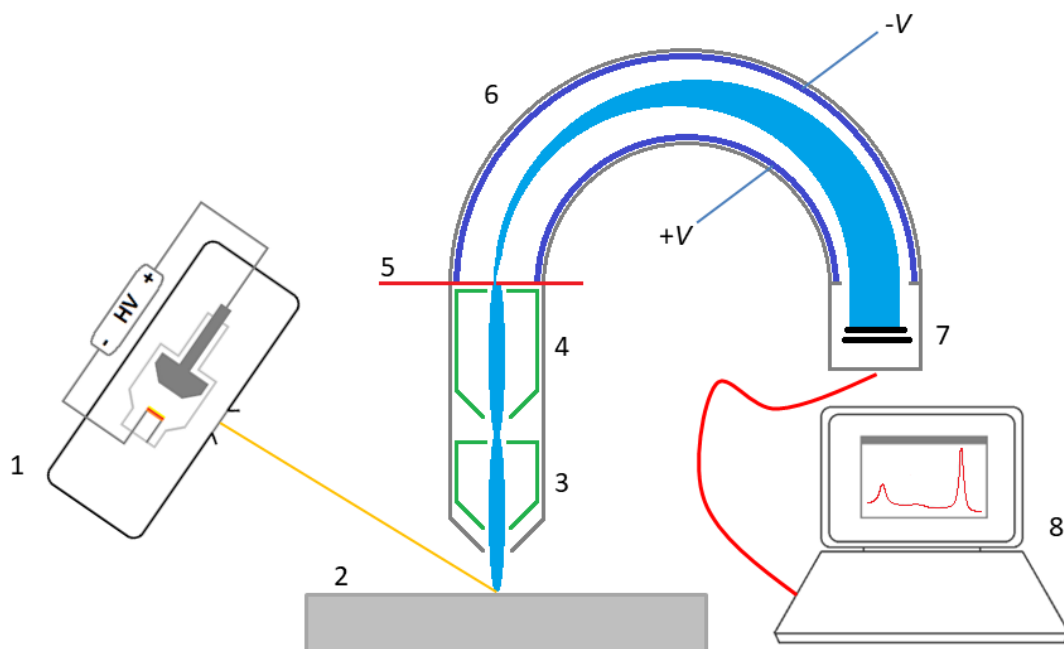
Rys. 2.17 Schemat efektu Augera. (a) Foton promieniowania X wybija wewnętrzny elektron z chmury elektronowej atomu. (b) Jeden z pozostałych elektronów schodzi na niższą orbitę, zapelniając lukę. Różnica w energii zostaje przekazana trzeciemu elektronowi, wybijając go z układu i prowadząc do emisji elektronu Augera.

Przejścia Augera są opisywane trzema literami, które pochodzą z notacji spektroskopowej. Opisują one powłoki, z których pochodziły elektrony biorące udział w procesie: K – powłoka 1, L – powłoka 2 itd. Dla przykładu, w widmie XPS miedzi najintensywniejszym przejściem Augera jest przejście LMM. Zapis ten oznacza, że foton wybił elektron z drugiej powłoki (L), lukę wypełnił elektron z trzeciej powłoki (M), zaś energia została przekazana elektronowi również z trzeciej powłoki (M).

#### 2.2.4.2. Spektrometr

Schemat typowego stanowiska do badań XPS przedstawiono na Rys. 2.18. Podczas eksperymentu źródło promieniowania X (1) generuje wiązkę fotonów, która oświetla próbkę (2). Wyemitowane fotoelektrony trafiają następnie do kolumny z soczewkami elektronowymi, spośród których można wyróżnić soczewki odpowiedzialne za określenie obszaru spektroskopii (3) oraz soczewki służące do określenia zakresu energii (4) [212]. Tak zogniskowana wiązka elektronów przechodzi przez przesłonę (5) i trafia do analizatora półsferycznego (zwanego też analizatorem hemisferycznym) (6). Wewnątrz tego urządzenia znajdują się dwie półsfery –

wewnętrzna i zewnętrzna – do których przyłożone jest symetryczne napięcie (dodatnie dla wewnętrznej półsfery). Napięcie przyłożone do tych elektrod nazywa się po ang. *pass energy* i wynosi, w zależności od modelu, od kilku do kilkuset woltów [213]. Analizator spełnia rolę filtra energetycznego – tylko elektrony o określonej energii kinetycznej dotrą do wylotu analizatora. Tam zamontowany jest fotodetektor (7), który zliczenia przesyła do komputera (8).



Rys. 2.18 Schemat stanowiska pomiarowego XPS.

Rozdzielczość energetyczną pomiaru w metodzie XPS określa równanie [214]:

$$\Delta E = E_{PE} \left( \frac{w}{2R_D} + \alpha^2 \right) \quad (2.43)$$

gdzie  $E_{PE}$  jest napięciem przyłożonym na elektrody hemisferyczne (6),  $w$  określa szerokość przesłony (5),  $R_D$  jest promieniem, na którym zamontowany jest detektor (inaczej: średnią arytmetyczną średnic elektrod hemisferycznych), zaś  $\alpha$  określa średni kąt, pod jakim wpadają do analizatora elektrony. Bazując na powyższym równaniu, sposobami na poprawę rozdzielczości energetycznej są:

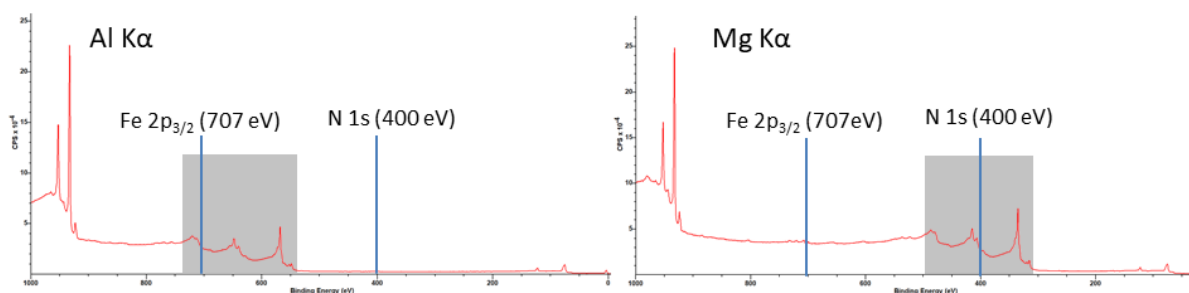
- zmniejszenie parametru *pass energy*,
- zmniejszenie przesłony.

Oba powyższe kroki prowadzą jednak do zmniejszenia intensywności sygnału i parametru SNR (ang. *signal-to-noise ratio*, czyli stosunku sygnału do szumu), w związku z czym konieczne staje się wydłużenie eksperymentu, aby otrzymać widmo o satysfakcjonującej intensywności. Większą rozdzielczość energetyczną może też zapewnić zastosowanie większego analizatora hemisferycznego.

#### 2.2.4.3. Zastosowane podejście do badań azotków żelaza metodą XPS

Przykładowe widma XPS, wykonane dla ultracienkiej warstwy azotku żelaza na Cu(001), zaprezentowano na Rys. 2.19. Zgodnie z pracą [206], przejścia Augera dla miedzi,

przy oświetleniu promieniowaniem Al K $\alpha$  (1486.6 eV), stanowią szereg siedmiu linii o zmiennej intensywności, zlokalizowane pomiędzy 719 i 548 eV. Z kolei dla promieniowania Mg K $\alpha$  (1253.6 eV), linie te znajdują się przy energiach z zakresu 486 i 315 eV.



Rys. 2.19 Widma XPS ultracienkiej warstwy azotku żelaza wytworzonej na podłożu Cu(001) wykonane za pomocą anody aluminiowej (po lewej) i magnezowej (po prawej). Niebieskie linie oznaczają pozycje najbardziej intensywnych przejść żelaza (Fe 2p<sub>3/2</sub>) oraz azotu (N 1s), zaś szary obszar zaznacza region, w którym obserwowane są przejścia Augera dla danego promieniowania.

Najintensywniejszym i najczęściej wykorzystywanym do analizy przejściem żelaza jest Fe 2p<sub>3/2</sub>. W przypadku metalicznego żelaza ma ono energię wiązania ~706.6 eV [215]. Przypada to na obszar, w którym znajdują się przejścia Augera dla promieniowania Al K $\alpha$ . Z kolei dla azotu najintensywniejszym przejściem jest N 1s – jego energia wiązania zależy od stanu chemicznego azotu i wynosi 396–408 eV [206]. Zakres ten przypada z kolei na obszar, w którym znajdują się przejścia Augera dla promieniowania Mg K $\alpha$ . Oznacza to, że badanie XPS azotków żelaza na tym podłożu wymaga zarejestrowania dwóch serii danych przy użyciu różnych źródeł (Al K $\alpha$  dla N 1s i Mg K $\alpha$  dla Fe 2p), zaś wszelka analiza ilościowa widm musi być przeprowadzona z przejściem Cu 2p jako sygnałem odniesienia.

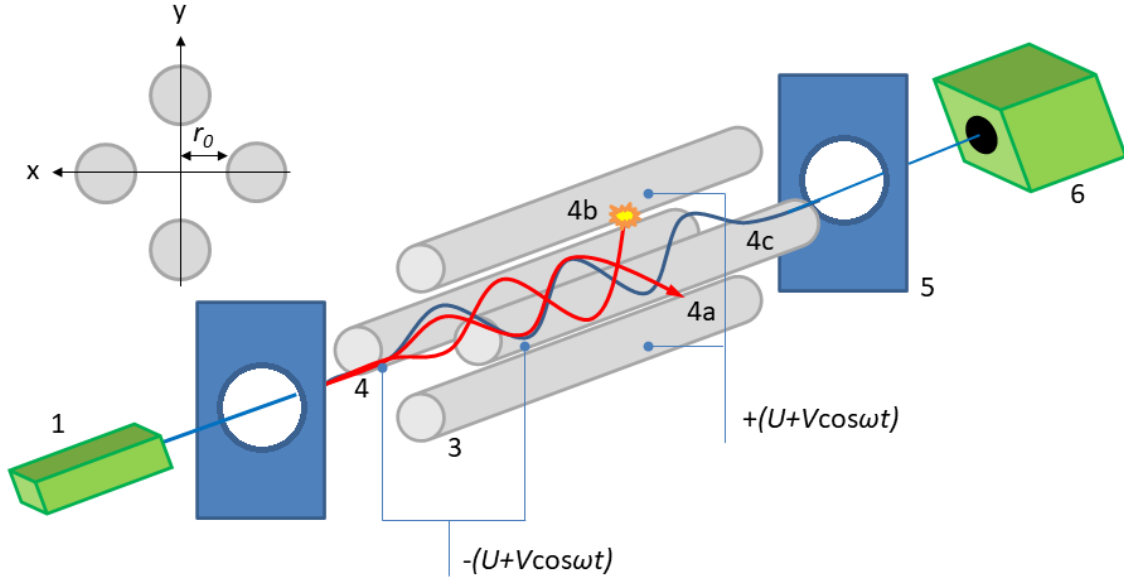
### 2.2.5. Kwadrupolowa spektrometria mas (QMS)

Spektrometria mas jest zbiorem technik analitycznych, które umożliwiają określenie proporcji masy do ładunku jonów. Pierwsze urządzenie, które miało na celu rozdzielenie jonów ze względu na ich stosunek masy do ładunku było skonstruowane przez Josepha Johna Thomsona [216] podczas badań, które zaowocowały wykazaniem istnienia izotopów. Rozwój tej metody zawdzięcza się również Francisowi Williamowi Astonowi, który przeprowadził charakteryzację wielu pierwiastków [217], co zaowocowało przyznaniem mu Nagrody Nobla z Chemii w 1922 roku. Spektrometr mas wykorzystujący kwadrupol – układ czterech równoległych elektrod – został opracowany przez Wolfganga Paula oraz Helmuta Steinwedela (patent przyznany w 1960) [218]. Dalsze badania nad kwadrupolową spektrometrią mas, w szczególności zaś opracowanie kwadrupolowej pułapki jonowej, zapewniły Paulowi Nagrodę Nobla z Fizyki w 1989 roku (wspólnie z Hansem Dehmlem) [219].

#### 2.2.5.1. Podstawy teoretyczne: kwadrupolowy analizator mas

Schemat obrazujący zasadę działania kwadrupolowego analizatora mas przedstawiono na Rys. 2.20. Układ taki składa się ze źródła jonów (1) oraz przesłony (2) ograniczającej dostęp do obszaru z kwadrupolem (3). Sam kwadrupol składa się z dwóch par elektrod, do których przyłożone jest napięcie  $\pm(U + V \cos \omega t)$  ( $U$  – składowa napięcia stałego,  $V$  – składowa napięcia przemiennego). Przez obszar kwadrupolu przelatuje wiązka jonów (4). Napięcia są tak

dopasowane, aby jony o nieodpowiedniej proporcji masy do ładunku uciekły z obszaru kwadrupolu (4a) bądź z nim skolidowały (4b). Tylko jony o odpowiedniej, tzw. rezonansowej proporcji (4c) przelatują przez obszar kwadrupolu do apertury (5) znajdującej się przed detektorem (6).



Rys. 2.20 Schemat kwadrupolowego analizatora mas. W lewym górnym rogu umieszczono opis układu współrzędnych użytego do opisu matematycznego.

Jeżeli założyć oś  $X$  przechodzącą przez elektrody o napięciu  $-(U + V \cos \omega t)$  oraz oś  $Y$  dla drugiej pary (punkt  $O$  jest w osi kwadrupolu), otrzymać można następujące równania ruchu naładowanej cząstki przez obszar kwadrupolu [220]:

$$\begin{aligned} \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{ez}{m_{ion}r_0^2}(U + V \cos \omega t)x &= 0 \\ \frac{d^2y}{dt^2} - \frac{ez}{m_{ion}r_0^2}(U + V \cos \omega t)y &= 0 \end{aligned} \quad (2.44)$$

gdzie  $m_{ion}$  jest masą jonu,  $ez=q$  jest jego ładunkiem ( $e$  – ładunek elementarny,  $z$  – ładunek jonu podany jako wielokrotność  $e$ ), zaś  $r_0$  jest odległością od osi kwadrupolu do krawędzi elektrody (patrz Rys. 2.20). Wprowadzając oznaczenia zastępcze:

$$a_x = -a_y = \frac{4qU}{m_{ion}r_0^2\omega^2}, q_x = -q_y = \frac{2qV}{m_{ion}r_0^2\omega^2}, \tau = \frac{\omega t}{2} \quad (2.45)$$

można otrzymać równania w następującej postaci:

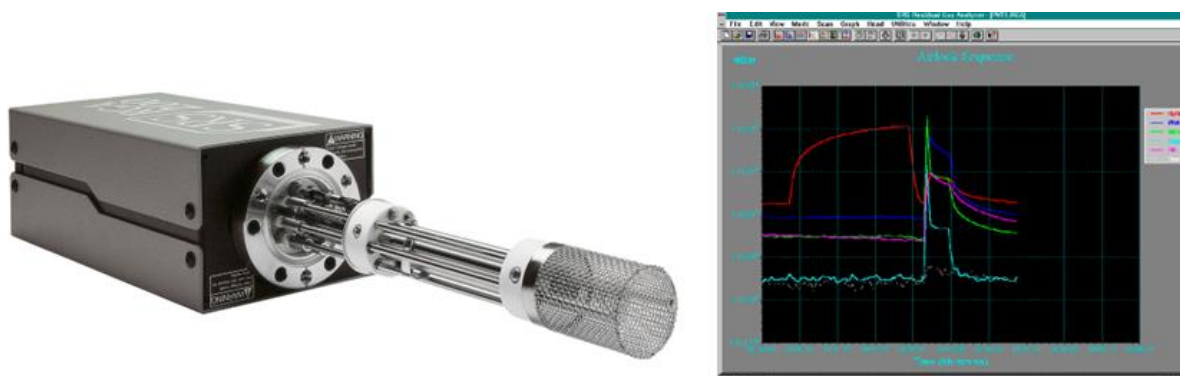
$$\begin{aligned} \frac{d^2x}{d\tau^2} + (a_x + 2q_x \cos 2\tau)x &= 0 \\ \frac{d^2y}{d\tau^2} + (a_y + 2q_y \cos 2\tau)y &= 0 \end{aligned} \quad (2.46)$$



Są to tzw. równania Mathieu<sup>2</sup>. Dla danych  $U$ ,  $V$  i  $\omega$  możliwy jest przelot jonów o określonej wartości  $m/z$ . Takie jony w obszarze  $2r_0$  między elektrodami będą miały stabilną trajektorię.

### 2.2.5.2. Analizator gazów resztkowych (RGA)

W komorach UHV kwadrupolowy spektrometr masowy najczęściej jest stosowany do analizy gazów resztkowych RGA (ang. *residual gas analysis*, RGA, Rys. 2.21). Mianem RGA oznacza się klasę spektrometrów kwadrupolowych pokrywających z reguły zakres mas od 100 do 300 u (jednostek masy atomowej), z rozdzielczością 1 u. Podstawowym zastosowaniem tego urządzenia jest diagnostyka układu próżniowego: zarówno pod kątem ewentualnej nieszczelności komory, jak i poważniejszych uszkodzeń (np. potencjalnej kontaminacji olejem z układu pompującego) [221].



Rys. 2.21 Po lewej: Analizator gazów resztkowych, model SRS RGA 200. Źródło: [222]. Po prawej: Przykładowe widma spektrometrii RGA odpowiadające simultanicznemu pomiarowi ciśnień parcjalnych 6 różnych mas. Źródło: [222].

RGA jest również cennym narzędziem badawczym w fizykochemii powierzchni. W zależności od oprogramowania, urządzenie jest w stanie rejestrować kilka różnych mas cząsteczkowych jednocześnie w funkcji czasu, umożliwiając badanie procesów chemicznych zachodzących na powierzchni badanego materiału. Możliwe jest również sprzężenie analizatora z miernikiem temperatury próbki (np. z termoparą) i przeprowadzanie pomiarów w funkcji temperatury – technika taka nazywa się temperaturowo-programowaną desorpcją (ang. *temperature programmed desorption*, TPD) i umożliwia określenie energii adsorpcji molekuł na powierzchni badanej próbki.

## 2.3. Aparatura UHV w CNBM UAM

Wszystkie badania zaprezentowane w niniejszej rozprawie zostały przeprowadzone w Laboratorium UHV znajdującym się w Centrum NanoBioMedycznym Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu (CNBM UAM). Komora UHV w tym laboratorium (Rys. 2.22) składa się z dwóch głównych części: komory preparatyki próbek oraz komory mikroskopii próbnikowej. Bazowe ciśnienie w układzie, utrzymywane szeregiem pomp próżniowych, wynosi  $5 \times 10^{-10}$  mbar. Wprowadzenie nowych elementów (próbek, sond, itp.) odbywa się poprzez służbę załadowczą połączoną z komorą preparatyki. Cały układ wyposażony jest w szereg zaworów klapowych, które umożliwiają odcięcie części układu od reszty. Komora

<sup>2</sup> Sformułowane w 1868 roku przez Émile Leonarda Mathieu do opisu drgań w bębnach eliptycznych.

preparatyki jest wyposażona w system linii gazowych i zaworów naciekowych umożliwiających dozowanie gazów technicznych. W okresie realizacji niniejszych badań były to Ar, O<sub>2</sub> oraz N<sub>2</sub>.

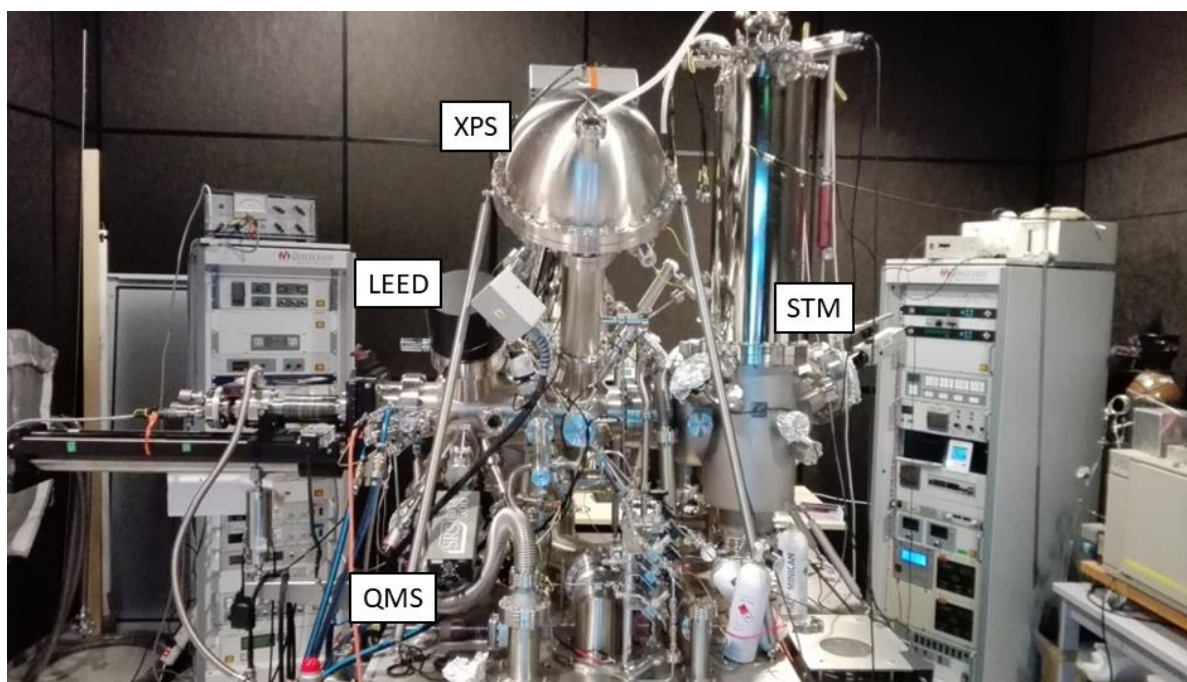
Za osiągnięcie próżni wysokiej odpowiada cały szereg urządzeń pompujących. Są trzy pompy wstępne – jedna pompa typu *scroll*, jedna pompa olejowa oraz jedna pompa membranowa – połączone w pary z trzema pompami turbomolekularnymi. Jedna taka para odpowiada za pompowanie komory preparacyjnej, pozostałe za pompowanie różnicowe wybranych elementów układu (np. QMS), pompowanie służby załadowniczej oraz linii gazowej. Po osiągnięciu odpowiednio wysokiej próżni komora jest wygrzewana w temperaturach od 80 (STM) do 120°C (preparatyka) przez kilkadziesiąt godzin. Proces ten służy przede wszystkim usunięciu pozostałości pary wodnej z objętości komory, a temperatura wygrzewania komory mikroskopii jest ograniczona elementami konstrukcyjnymi STM. Za podtrzymanie warunków UHV odpowiedzialne są dwie pompy jonowe (jedna w komorze STM, jedna w komorze preparatyki) oraz tytanowa pompa sublimacyjna (w preparatyce). Pomiar ciśnienia odbywa się poprzez mierniki jonizacyjne z gorącą katodą (w obu głównych komorach) i jednego szerokozakresowego miernika z zimną katodą (w służbie załadowniczej).

Aparatura jest wyposażona w trzy manipulatory umożliwiające transfer próbki i sond. Podstawowym jest główny manipulator, zamontowany wzdłuż osi komory preparatyki i posiadający cztery stopnie swobody (kierunki *x*, *y*, *z* oraz obrót wokół osi *z*). Drugim manipulatorem jest przesuw magnetyczny zamocowany w służbie załadowniczej, który umożliwia transport próbek i sond SPM między służą i komorą preparatyki (dwa stopnie swobody: kierunek *z* oraz obrót wokół osi *z*). Trzecim manipulatorem jest tzw. *wobble stick* w komorze STM, służący do transportu próbek i sond między manipulatorem głównym a mikroskopem (cztery stopnie swobody: kierunek *z* oraz trzy ortogonalne osie obrotu).

Komora preparatyki wyposażona jest w działło jonowe z zimną katodą, naparowywarę elektronową wyposażoną w pręt z czystego żelaza oraz źródło atomowego tlenu. Ponadto w komorze umieszczona jest część urządzeń badawczych – dyfraktometr LEED, działło X (wyposażone w dwie anody: Al oraz Mg) wraz z analizatorem hemisferycznym do spektroskopii XPS oraz spektrometr QMS. Znajdujący się w komorze główny manipulator wyposażony jest w stację grzewczą zbudowaną z ceramiki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, umożliwiającą grzanie próbek do 1600 K, jak również stację chłodzącą, która umożliwia obniżenie temperatury próbki do temperatury ok. 100 K z wykorzystaniem ciekłego azotu (chłodzenie przepływowe). Wygrzewanie próbki zachodzi poprzez zastosowanie spirali wykonanej z drutu z wolframu domieszkowanego tlenkiem toru, umieszczonej bezpośrednio pod próbką. W normalnych warunkach wystarczy przepływ prądu o natężeniu >2 A do osiągnięcia wymaganej temperatury, w niektórych przypadkach dodatkowo przykładą się wysokie napięcie pomiędzy spiralą a próbką celem wywołania termoemisji elektronów. Pomiar temperatury odbywa się za pomocą pirometru.

Komora STM wyposażona jest w niskotemperaturowy mikroskop STM, zaprojektowany do badań w obecności pola magnetycznego. Kriostat zalewowy składa się z dwóch komór: jednej na ciekły hel i drugiej (osłonowej) na ciekły azot, co umożliwia pomiary

w temperaturze do 4.8 K. Pomiary zaprezentowane w niniejszej pracy zostały przeprowadzone w temperaturze 77 K.



Rys. 2.22 Zdjęcie komory UHV w CNBM UAM z zaznaczonymi technikami pomiarowymi.

### 3. Nowy model strukturalny ultracienkich wysp i warstw azotku żelaza na Cu(001)

Na podstawie pracy P. Wojciechowski, W. Andrzejewska, M. V. Dobrotvorska, Y. Wang, Z. Miłosz, T. Ossowski and M. Lewandowski, *Structure of monolayer iron nitride islands on Cu(001) revisited*, po recenzjach (2023).

Niniejszy rozdział zawiera wyniki badań mających na celu określenie struktury i właściwości ultracienkich wysp i warstw azotku żelaza na podłożu Cu(001). Warstwy były wytwarzane metodą stosowaną przez innych autorów [102,107] i, jak wykazały wstępne pomiary STM i LEED, posiadały parametry strukturalne zbliżone do literaturowych, przypisywanych monowarstwie Fe<sub>2</sub>N. Ilościowa analiza składu chemicznego, wykonana metodą XPS, wskazała natomiast na stechiometrię Fe<sub>1.3</sub>N. Co więcej, pomiary STS dostarczyły informacji na temat wartości pracy wyjścia azotku, która okazała się znacznie wyższa niż wyznaczona teoretycznie metodą teorii funkcjonału gęstości (ang. *density functional theory*, DFT) dla układu Fe<sub>2</sub>N. Uzyskane wyniki doprowadziły do opracowania nowego modelu struktury krystalicznej monowarstwy azotku żelaza na Cu(001).

Rozdział jest podzielony na pięć podrozdziałów: Podrozdział 3.1 zawiera szczegóły dotyczące preparatyki oraz metodologii pomiarowej. W podrozdziale 3.2 przedstawiono wyniki eksperymentalne oraz analizę otrzymanej warstwy azotku żelaza. Wskazano w nim nieścisłości między otrzymanymi wynikami oraz ogólnie przyjętym modelem układu Fe<sub>2</sub>N/Cu(001). Podrozdział 3.3 opisuje proces modelowania nowej struktury z wykorzystaniem metod LEED-IV oraz DFT (badania DFT zostały wykonane przez współpracującego z naszą grupą badawczą teoretyka). W podrozdziale 3.4 przedstawiono opracowany nowy model strukturalny monowarstwy azotku żelaza na Cu(001) z potwierdzającymi go danymi eksperymentalnymi. W ostatnim podrozdziale, 3.5, zamieszczono krótkie podsumowanie.

#### 3.1. Szczegóły eksperymentu

Całość badań opisana w niniejszym rozdziale przeprowadzona została z wykorzystaniem układu UHV opisanego w rozdziale 2.3. Monokryształ Cu(001) (MaTeck, polerowany do szorstkości <0.01 μm, o dokładność orientacji krystalograficznej <0.1° i czystości 99.999%) był czyszczony poprzez wielokrotne cykle bombardowania jonami argonu Ar<sup>+</sup> (czystość 99.999%, Linde) przyspieszonymi do energii 0.6–1 keV, wygrzewania w O<sub>2</sub> (99.999% czystości, Linde), w celu usunięcia węgla, oraz w warunkach UHV w temperaturze ~850 K, w celu wygładzenia powierzchni. Czystość i uporządkowanie krystaliczne podłoża zostało potwierdzone metodami STM, LEED oraz XPS.

Ultracienkie wyspy i warstwy azotku żelaza były wytwarzane poprzez bombardowanie podłoża jonami azotu N<sup>+</sup> (99.999% czystości, Linde; energia wiązki jonowej 300 eV, napięcie spowalniające U<sub>R</sub> = 500 V, ciśnienie azotu w trakcie procesu P = 1.1×10<sup>-5</sup> mbar), naniesienie na podłoże metalicznego żelaza (99.995% czystości, Alfa Aesar) w ilości <1 ML w temperaturze pokojowej oraz następne wygrzewanie układu w warunkach UHV w temperaturze 700 K przez 1 godzinę. W celu związania nadmiaru metalicznego żelaza



obecnego na powierzchni, próbka została wystawiona na działanie tlenu molekularnego pod ciśnieniem  $1 \times 10^{-8}$  mbar w temperaturze pokojowej przez 1 godzinę, a następnie wygrzana w warunkach UHV w temperaturze 700 K przez następne 60 minut. Dwie próbki referencyjne zostały przygotowane do analizy XPS: (1) Próbka zawierająca 0.5 ML metalicznego żelaza naniesionego na Cu(001) i wygrzanego w temperaturze 700 K przez 1 godzinę oraz (2) azotek miedzi, otrzymany poprzez bombardowanie czystego podłoża jonami azotu (identyczna procedura jak w przypadku preparatyki azotku żelaza) oraz wygrzewanie w temperaturze 700 K przez 1 godzinę.

Struktura azotku żelaza była badana z wykorzystaniem metod STM, LEED oraz XPS, zaś struktura elektronowa metodą STS. Badania STM oraz STS były prowadzone w temperaturze ciekłego azotu (77 K), z wykorzystaniem ostrza Pt80Ir20. Obrazy były analizowane i przetwarzane w aplikacji Gwyddion [223]. Badania STS były realizowane z wykorzystaniem wzmacniacza lock-in, który wprowadzał modulację o amplitudzie 40 mV i częstotliwości 719 Hz do napięcia tunelowania. Przed każdym zebraniem krzywej  $dI/dV$ , napięcie bias było ustawiane na +2.0 V (które było napięciem początkowym spektroskopii), zaś natężenie prądu tunelowego na 0.1 nA. Krzywe były zbierane lokalnie z wybranych interesujących pozycji na próbce. Następnie od 5 do 20 zbliżonych kształtem krzywych otrzymanych z tej samej struktury na powierzchni było uśrednionych w celu prowadzenia dalszej analizy. Widma  $dI/dV$  przedstawiające DOS w pobliżu poziomu Fermiego były rejestrowane z otwartą pętlą sprzężenia zwrotnego, zaś rejestracja rezonansów FER (w zakresie +2.0 do +8.0 V) z pętlą zamkniętą.

Widma LEED-IV zostały uzyskane poprzez rejestrację wzorów dyfrakcyjnych próbki w zakresie 30–260 eV ze skokiem 5 eV, następne ręczne wyznaczenie intensywności refleksów  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , (1,0), (1,1) i (0,1) oraz wykreślenie intensywności poszczególnych refleksów w funkcji energii. Obliczenia LEED-IV zostały przeprowadzone z wykorzystaniem programu AQuaLEED autorstwa Jana Lachnitta [224,225]. Program bazuje na pakiecie obliczeniowym SATLEED autorstwa Angelo Barbieri oraz Michela van Hove [204], który uwzględnia obliczenia przesunięcia fazowego, automatyczne symulacje tensorowe LEED oraz optymalizację struktury krystalicznej.

Pomiary XPS były prowadzone z użyciem podwójnego źródła promieni X – Al  $K\alpha$  1486.6 eV oraz Mg  $K\alpha$  1253.6 eV (patrz: rozdział 2.2.4.3) – a także analizatora hemisferycznego. Widma były rejestrowane z energią przejścia (*pass energy*) na poziomie 20 eV (widma szczegółowe) bądź 50 eV (widmo pogładowe). Otrzymane dane zostały skalibrowane i dopasowane na podstawie położenia piku odpowiadającemu przejściu Cu 2p<sub>3/2</sub> (932.7 eV [206]) i dopasowane z wykorzystaniem aplikacji CasaXPS [226], a następnie dalej przetworzone w programie OriginLab. Do dopasowania piku Fe 2p wykorzystano asymetryczną funkcję LA(1.2,4.8,3), zaś obszary N 1s oraz O 1s dopasowano kombinacją liniową funkcji Gaussa i Lorentza (GL(50)).

W analizie ilościowej sygnałów XPS wykorzystuje się współczynnik względnej czułości (ang. *relative sensitivity factor*, RSF)  $S_i$ , który przekształca powierzchnię pod krzywą intensywności piku ( $I_i$ ) na zawartość danego pierwiastka ( $C_i$ ) w obserwowanej objętości ( $S_i$ ):

$$C_i = \frac{I_i}{S_i} \quad (3.1)$$

Z teorii [227] wynika, że:

$$I_i = AfC_i\sigma_iT_i\lambda_i \quad (3.2)$$

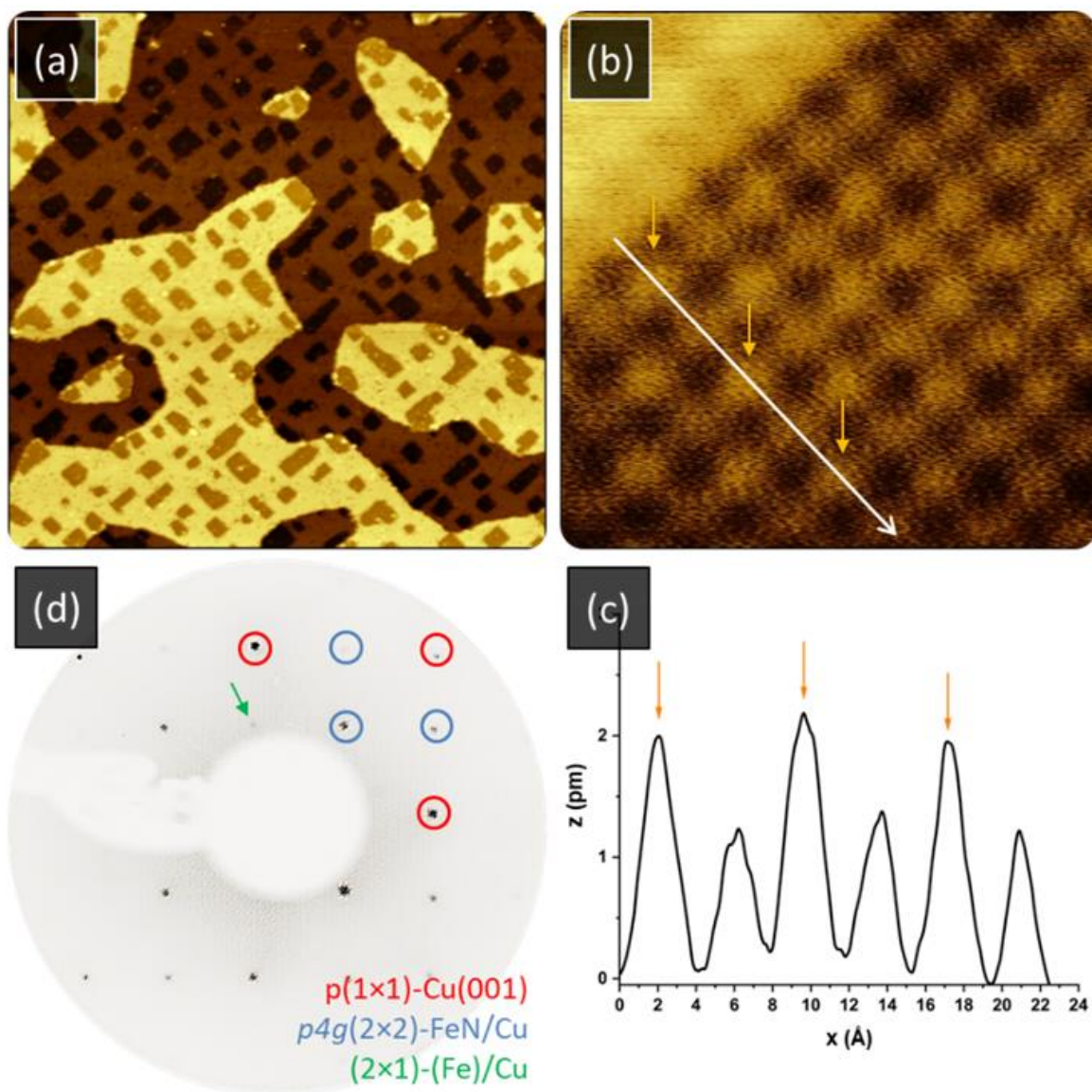
gdzie  $f$  jest natężeniem wiązki promieniowania X,  $A$  jest powierzchnią, z której rejestrowane są fotoelektrony,  $\sigma$  jest fotoelektrycznym przekrojem czynnym,  $T$  to skuteczność detekcji wyemitowanych elektronów o określonej energii przez analizator, zaś  $\lambda$  jest średnią drogą swobodną nieelastycznych fotoelektronów (ang. *inelastic mean free path*, IMFP). Współczynniki RSF są zawarte w bazie danych programu CasaXPS jako proporcje  $S_i/S_{C1s}$  – są one proporcjonalne do  $\sigma T \lambda$  i zależą od liczby atomowej pierwiastka i energii kinetycznej fotoelektronu ( $E_k$ ). Powyższe równania oparte są na założeniu, że materiał jest jednorodny i ma grubość przynajmniej kilkukrotnie większą od IMFP. Oznacza to, że współczynniki RSF określone dla materiałów trójwymiarowych nie mają zastosowania dla materiałów monowarstwowych, takich jak badane w niniejsze pracy. Do analizy ilościowej należy zastosować korektę współczynnika RSF w postaci  $S' = s/\lambda$  [228]. IMFP dla energii kinetycznej odpowiadającej danemu poziomowi jądrowemu oraz energii promieniowania X może być wyznaczona za pomocą równania TTP-2M podanego w bazie danych NIST IMFP (SRD 71) [229], lub też przybliżona za pomocą zależności  $\lambda \sim E_k^{0.67}$  [228]. Korzystając z tej zależności, oszacowano współczynniki RSF dla Fe 2p<sub>3/2</sub> ( $E_k=542$  eV, Mg K $\alpha$ ), O 1s ( $E_k=952$  eV, Al K $\alpha$ ) i N 1s ( $E_k=1086$  eV, Al K $\alpha$ ), a następnie obliczono koncentrację atomową poszczególnych pierwiastków [230].

Obliczenia DFT zostały przeprowadzone przez Dr. Tomasza Ossowskiego z Uniwersytetu Wrocławskiego z wykorzystaniem pakietu obliczeniowego *ab initio* VASP [231–233]. Elektronowe interakcje jonowo-jądrowe zostały przedstawione poprzez metodę fali uzupełnionej rzutnikami (ang. *projector-augmented-wave*, PAW) [234,235]. W obliczeniach zastosowano zestaw fal powierzchniowych, z energią kinetyczną odcięcia 500 eV. Energia wymiennie-korelacyjna została potraktowana na poziomie spinowo-spolaryzowanego przybliżenia uogólnionego gradientu (ang. *generalized gradient approximation*, GGA) z wykorzystaniem funkcjonału Perdew-Burke’a-Ernzerhofa (PBE) [236]. Powierzchnia Cu(001) została zamodelowana asymetrycznym blokiem złożonym z 7 warstw atomowych Cu oraz obszaru próżni o szerokości ok. 21 Å. Dwie najniższe warstwy atomowe zostały zamrożone w pozycjach litego kryształu, zaś pozostałe miały wszystkie stopnie swobody ruchu. Otrzymana w ten sposób siatka sieci krystalicznej miedzi (3.635 Å) jest w dobrej zgodności z eksperymentalną wartością literaturową (3.61 Å) [237]. Obliczona praca wyjścia Cu(001) ( $\Phi_{Cu(001)}=4.55$  eV), określona jako różnica między potencjałem elektrostatycznym próżni a energią Fermiego układu, również pokrywa się z wartością wyznaczoną doświadczalnie (4.59 eV [238]). Otrzymana zrelaksowana powierzchnia podłoża została następnie wykorzystana do obliczania struktury ultracienkich azotków żelaza. Graficzne modele kryształów i powierzchni wytworzono z wykorzystaniem aplikacji VESTA [64].



### 3.2. Struktura i właściwości elektronowe monowarstwy azotku żelaza na Cu(001)

Rys. 3.1 (a) przedstawia obraz STM uzyskany dla monowarstwowych wysp azotku żelaza wytworzonych na powierzchni Cu(001) (ilość naparowanego żelaza: 0.4–0.5 ML). Powierzchnia pokryta jest kwadratowymi bądź prostokątnymi obszarami, które są „wbudowane” w podłoże (ciemniejsze wyspy azotku żelaza otoczone jaśniejszym obszarem podłoża), co jest zgodne z obserwacjami opisanymi w pracach innych autorów [93,95,98,102]. Rys. 3.1 (b) przedstawia obraz jednej z wysp uzyskany z atomową zdolnością rozdzielczą. Widoczna jest na nim regularna sieć atomowa, z odległościami międzyatomowymi  $a = 3.64 \pm 0.05 \text{ \AA}$ . Wartość ta jest charakterystyczna dla struktury  $\text{Fe}_2\text{N}$ , która rośnie pod kątem  $45^\circ$

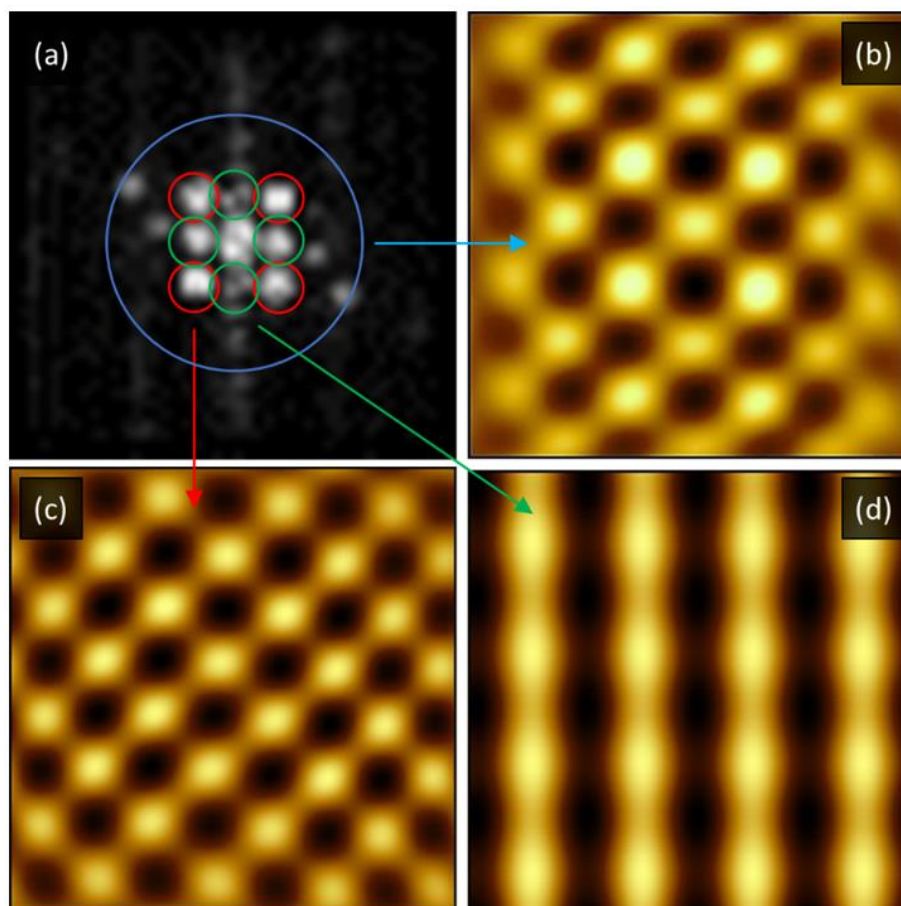


Rys. 3.1 (a) Obraz STM przedstawiający monowarstwowe wyspy azotku żelaza wytworzone na powierzchni Cu(001). (b) Obraz uzyskany z atomową zdolnością rozdzielczą jednej z wysp azotku żelaza. (c) Profil powierzchniowy wykreślony wzdłuż białej linii na obrazie (b). (d) wzór dyfrakcyjny LEED (90 eV). Parametry skanowania STM: (a)  $200 \times 200 \text{ nm}^2$ ,  $U_B = +2.0 \text{ V}$ ,  $I_t = 0.1 \text{ nA}$ ; (b)  $3 \times 3 \text{ nm}^2$ ,  $U_B = +2.0 \text{ V}$ ,  $I_t = 0.1 \text{ nA}$ .

względem podłoża miedzianego [104] (odległość Cu-Cu na powierzchni (001) wynosi 2.55 Å, co wynika ze struktury *fcc* miedzi oraz stałej sieciowej 3.61 Å). Ze względu na to, że gęstość stanów azotku żelaza jest zdominowana przez stany elektronowe pochodzące od żelaza [102], widoczne na obrazie jasne obiekty najprawdopodobniej odpowiadają właśnie tym atomom. Co istotne, obraz STM tej struktury silnie zależy od odległości sonda-próbka (lub natężenia prądu tunelowego). Przy parametrach zastosowanych w niniejszym eksperymencie tylko co drugi atom żelaza pojawia się na obrazie STM [102]. Warto zaznaczyć, że badania wykazały niewielkie pofalowanie sieci atomowej w osi prostopadłej do powierzchni (co jest widoczne na profilu powierzchniowym przedstawionym na Rys. 3.1 (c)), które nie było opisywane w dotychczas opublikowanych pracach.

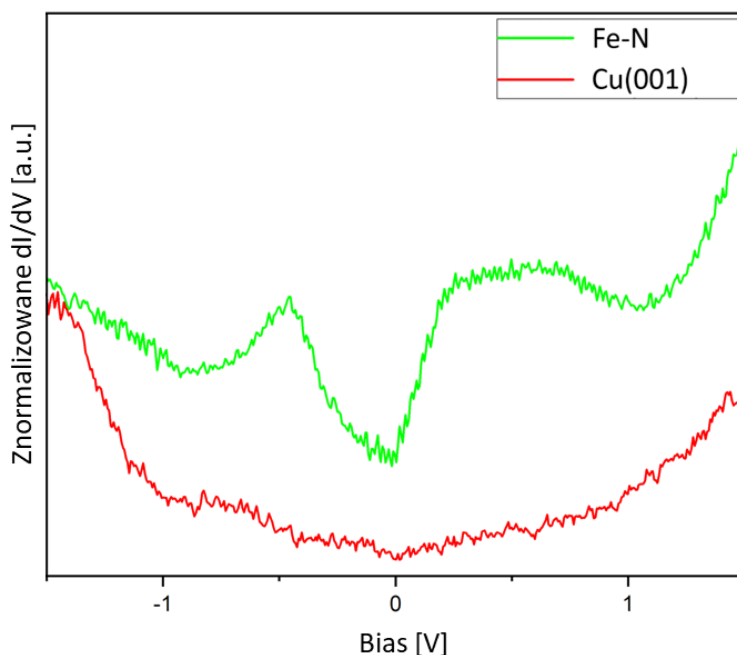
Rys. 3.1 (d) przedstawia wzór dyfrakcyjny LEED otrzymany dla azotku żelaza zaraz po wytworzeniu. Wzór ten zawiera refleksy odpowiadające rekonstrukcji  $p4g(2\times 2)$ , która jest charakterystyczna dla opisanej w literaturze struktury „Fe<sub>2</sub>N” na powierzchni Cu(001) [93,102] (czasami struktura ta jest opisywana jako  $p4gm(2\times 2)$ , na przykład w pracy [104]). W przypadku niektórych próbek można było zaobserwować dodatkowe, słabe refleksy w układzie  $p(2\times 1)$ , które wskazywały na obecność na powierzchni niewielkiej ilości metalicznego żelaza [163] (tj. żelaza, które nie przereagowało z azotem podczas wygrzewania próbki). Mimo, iż złożenie widm dyfrakcyjnych azotku żelaza i metalicznego żelaza skutkowało powstaniem ułożenia refleksów  $p(2\times 2)$ , taka interpretacja została odrzucona, ponieważ jedynym znanym materiałem, który na powierzchni Cu(001) tworzy taką rekonstrukcję, jest siarka [239], której obecności nie stwierdzono w badanych próbkach przy użyciu metody XPS. Występowanie innych struktur, które mogłyby pojawić się na powierzchni kryształu w trakcie preparatyki, takich jak azotek miedzi, tlenek miedzi czy tlenek żelaza, została wykluczona, gdyż tworzą one odmienne struktury krystalograficzne [148,153,240]. W szczególności warto zaznaczyć, że zgodnie z doniesieniami literaturowymi azotek żelaza tworzy rekonstrukcję  $p4g(2\times 2)$  tylko wtedy, gdy warstwa azotku ma terminację azotową, podczas gdy warstwy z terminacją żelazową tworzą rekonstrukcję  $c(2\times 2)$  [98] (identyczną jak azotek miedzi [148], azot zaadsorbowany na żelazie [96] czy tlen zaadsorbowany na miedzi [240]). Natomiast w ogólnie przyjętym modelu strukturalnym monowarstwy azotku żelaza na Cu(001) taka terminacja nie występuje.

Wkład poszczególnych periodycznie występujących elementów strukturalnych do obrazu Rys. 3.1 (b) może być określony za pomocą szybkiej transformaty Fouriera (ang. *fast Fourier transform*, FFT). Widmo takiej transformaty przedstawiono na Rys. 3.2 (a). Składa się ono z ośmiu głównych refleksów, których selektywne odfiltrowanie pozwala na określenie źródła ich pochodzenia. Obraz struktury atomowej uzyskany poprzez uwzględnienie wszystkich refleksów przedstawia Rys. 3.2 (b). Wkłady od poszczególnych rodzin refleksów przedstawione są z kolei na Rys. 3.2 (c) i (d). Pierwszy przedstawia jednorodną strukturę kwadratową o stałej sieciowej  $a = 3.64$  Å, zaś drugi tworzy sieć obróconą o 45° o stałej równej  $a\sqrt{2}$ . Co istotne, Rys. 3.2 (d) potwierdza obecność pofalowania struktury atomowej azotku żelaza.



Rys. 3.2 (a) Widmo FFT obrazu STM przedstawionego na Rys. 3.1(b). (b-d) periodyczny struktury dające wkład do poszczególnych refleksów w widmie FFT.

Właściwości elektronowe wysp azotku żelaza zostały określone metodą STS. Rys. 3.3 przedstawia widmo  $dI/dV$  otrzymane z otwartą pętlą sprzężenia zwrotnego dla podłoża miedzi (czerwony) oraz azotku żelaza (zielony). Krzywe te przedstawiają DOS próbki w pobliżu poziomu Fermiego. Podczas gdy miedź charakteryzuje się stosunkowo gładkim, parabolicznym widmem, krzywa otrzymana dla azotku żelaza zawiera wyraźny stan elektronowy dla energii - 0.45 eV (stany obsadzone), pochodzący od wiązania chemicznego między atomami żelaza w pozycjach Fe-II a azotem [50]. Po stronie stanów nieobsadzonych znajduje się natomiast szeroki pik, który jest superpozycją kilku stanów Fe 3d,  $3d_{3z^2-r^2}$ ,  $3d_{zx}$  oraz  $3d_{yz}$ . Stany te pojawiają się w widmach opublikowanych przez innych autorów [102].

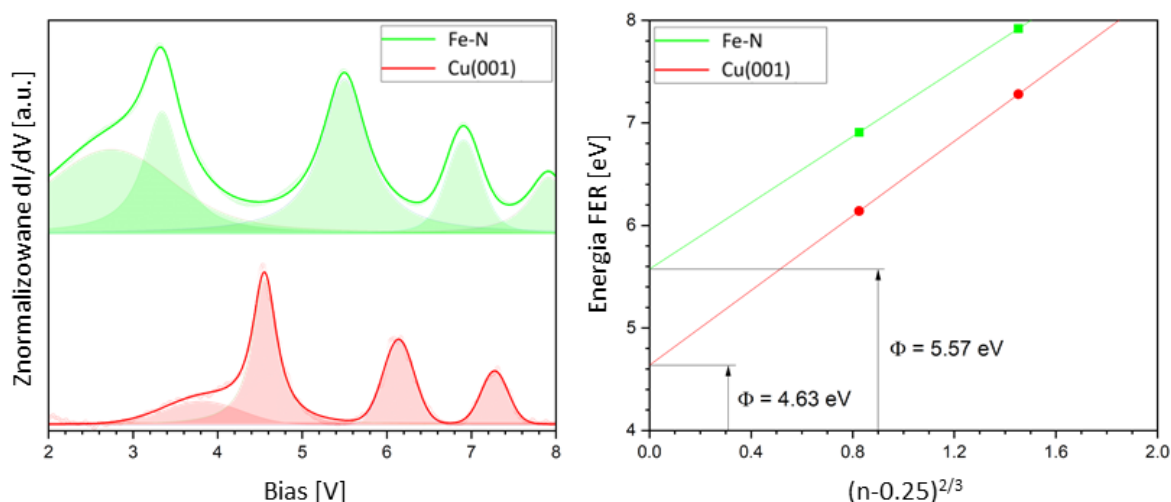


Rys. 3.3 Widmo STS  $dI/dV$  otrzymane z otwartą pętlą sprzężenia zwrotnego dla wysp azotku żelaza na Cu(001) (zielony) oraz otaczającego je podłoża (czerwony).

Następnie zarejestrowano widma STS przy zamkniętej pętli sprzężenia zwrotnego w tzw. reżimie emisji polowej (FER), czyli przy napięciu tunelowania powyżej +2.0 V. W zakresie tym pojawiają się rezonanse konduktancji, które zostały opisane w rozdziale 2.2.2.3. Widma FER otrzymane dla wysp azotku żelaza i otaczającego je podłoża miedzi zaprezentowano na Rys. 3.4(a). Obie krzywe otrzymano poprzez uśrednienie kilku zarejestrowanych niemal identycznych widm z tego samego obszaru, a następnie odjęciu wielomianowego tła. Najlepsze dopasowanie otrzymano poprzez modelowanie szeregu profili Voigta.

Każde widmo przedstawia kilka rezonansów – do dalszej analizy z reguły wyklucza się pierwszy, który poddany silnemu oddziaływaniu z DOS na interfejsie próbka-próżnia [198] (kolejne rezonanse również, ale w mniejszym stopniu). Eksperyment rejestruje nie tylko FER, ale również stany powierzchniowe. Stan przy energii 2.5-3.5 eV obserwowany w widmie azotku żelaza jest takim właśnie stanem powierzchniowym – podobne pojawiają się w widmach innych azotków na Cu(001), na przykład azotku miedzi [148]. Bliższa analiza pokazuje, że pik ten jest superpozycją dwóch stanów o energiach 2.74 eV oraz 3.34 eV. Pierwszy jest stanem elektronowym na granicy między warstwami azotku żelaza a podłożem miedzi [148]. Drugi stan, bazując na badaniach absorpcji promieni X przeprowadzonych na N/Cu(001) [241], można przypisać to orbitala elektronowego azotu  $p_z$  (pik absorpcyjny pojawia się powyżej 3 eV). Kolejny stan pojawia się przy energii 3.81 eV w widmie miedzi, jest on jednak związany z DOS tego podłoża [148].



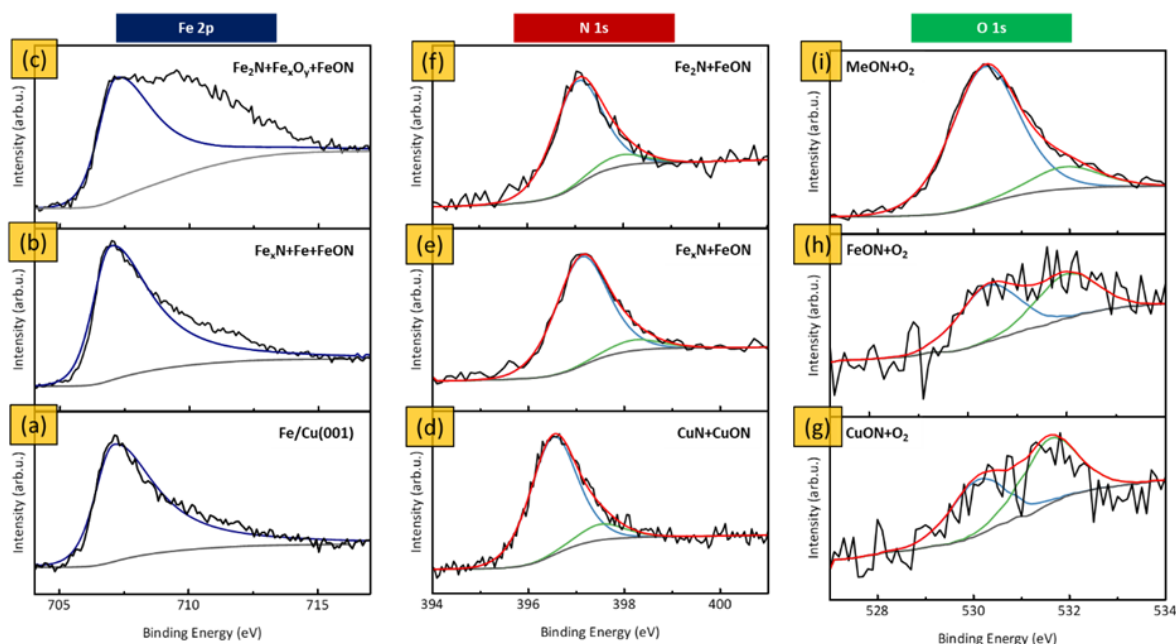


Rys. 3.4 (a) widma STS, otrzymane w obszarze FER, dla azotku miedzi (zielony) oraz podłoża miedzi Cu(001) (czerwony). (b) regresja liniowa energii rezonansu względem numeru porządkowego.

Jak opisano w rozdziale 2.2.2.3, jednym ze sposobów wyznaczenia pracy wyjścia z widma FER jest przeprowadzenie regresji liniowej  $eV_n = \phi_s + A(n - 0.25)^{\frac{2}{3}}$ , gdzie wartość pracy wyjścia  $\Phi$  wyznacza przecięcie dopasowania liniowego z osią y [242]. Taka analiza, przeprowadzona dla uzyskanych widm, jest przedstawiona na Rys. 3.4 (b). Otrzymana przy jej pomocy wartość pracy wyjścia podłoża Cu(001) wynosi  $\Phi_{\text{Cu(001)}} = 4.63$  eV, co stoi w dobrej zgodności z wartością otrzymaną przez innych autorów metodą Fowlera (4.59 eV [238]). Praca wyjścia azotku żelaza wynosi natomiast  $\Phi_{\text{Fe-N}} = 5.57$  eV. Wartość ta jest wyższa od wartości pracy wyjścia metalicznego żelaza na miedzi (5.00 eV [243]) i porównywalna z pracą wyjścia zaadsorbowanego azotu na Cu(001) (5.5 eV [148]). W momencie składania niniejszej rozprawy nie było artykułów przedstawiających wartość pracy wyjścia azotków żelaza, co czyni bezpośrednie porównanie niemożliwym.

Następnie zbadano strukturę chemiczną układu z wykorzystaniem metody XPS. Mimo tego, iż w ostatnich kilku latach opublikowano wiele artykułów dotyczących monowarstwowego azotków żelaza na Cu(001), w żadnym z nich nie zaprezentowano danych XPS uzyskanych dla tego układu. Rys. 3.5 (a-c) przedstawiają widma XPS w regionie Fe  $2p_{3/2}$  uzyskane odpowiednio dla metalicznego żelaza na Cu(001), azotku żelaza na Cu(001) i azotku żelaza na Cu(001) po ekspozycji na tlen molekularny i wygrzewaniu w warunkach UHV. Z kolei Rys. 3.5 (d-i) przedstawiają widma w regionach N 1s (d-f) i O 1s (g-i) uzyskane dla azotku miedzi na Cu(001), azotku żelaza na Cu(001) i utlenionego azotku żelaza na Cu(001). W przypadku Fe  $2p_{3/2}$ , nie zaobserwowano różnicy w widmie pomiędzy metalicznym żelazem a azotkiem żelaza, z wyjątkiem poszerzenia piku po stronie wyższych energii wiązania (może to być spowodowane śladowymi ilościami azototlenku żelaza [244]). Wynik ten pozostaje w sprzeczności z doniesieniem mówiącym o przesunięciu maksimum tego piku po azotowaniu żelaza [244]. Pomiar LEED wykazały, że na próbce znajduje się zarówno azotek żelaza, jak i metaliczne żelazo, których prawdopodobnie nie sposób rozróżnić w widmie XPS Fe 2p ze względu na zbliżoną wartość energii wiązania.

Widmo N 1s uzyskane dla azotku żelaza na Cu(001) (Rys. 3.5 (e)) dopasowano dwiema składowymi: dominujący komponent dla energii 397.1 eV przypisano azotowi w azotku żelaza [244], natomiast drugi (9% całego obszaru), znajdujący się przy energii 398.2 eV, został przypisany do azototlenku żelaza [244,245]. Warto zaznaczyć, że główny komponent obszaru N 1s w widmie azotku żelaza jest przesunięty o 0.6 eV względem położenia sygnału N 1s azotku miedzi (396.5 eV, Rys. 3.5 (d)). Można dzięki temu założyć, że cały obserwowany w XPS azot znajduje się w azotku żelaza bądź azototlenku żelaza. Sygnał O 1s (Rys. 3.5 (g-i)) również został dopasowany dwoma składowymi, z których pierwsza – przy energii 530 eV – została przypisana do tlenków i azototlenków żelaza, zaś druga – przy energii 532 eV – do adsorbowanego tlenu.

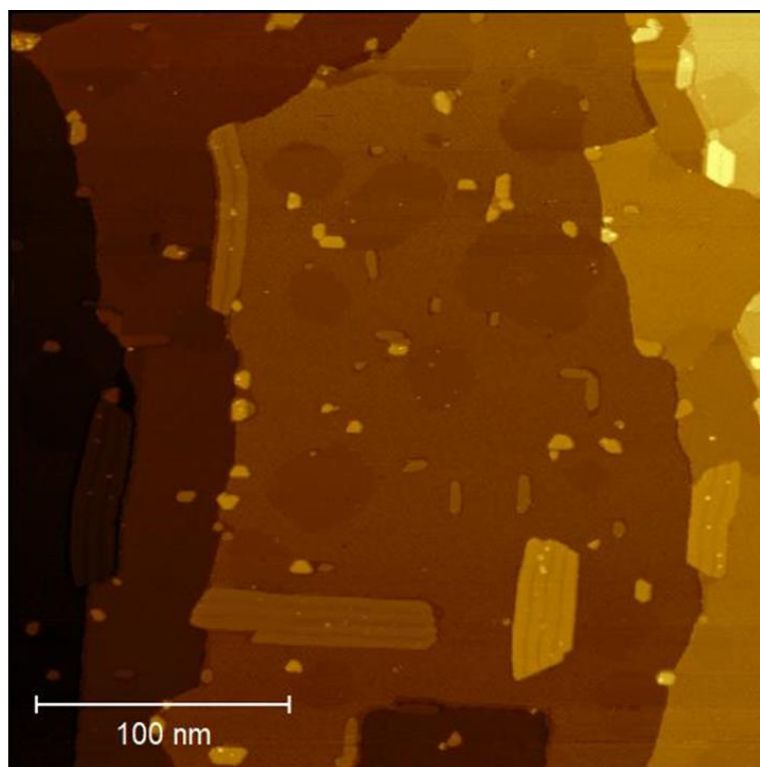


Rys. 3.5 (a-c) Widma XPS Fe 2p<sub>3/2</sub> uzyskane dla metalicznego żelaza naniesionego na Cu(001) (a), azotku żelaza na Cu(001) (b) oraz utlenionego azotku żelaza na Cu(001) (c). (d-i) Widma N 1s oraz O 1s uzyskane dla azotku miedzi na Cu(001) (d, g), azotku żelaza na Cu(001) (e, h) oraz azotku żelaza na Cu(001) po utlenieniu (f, i). Pomoc w dopasowaniu widm: Dr. Mariya V. Dobrotvorska.

Określenie stechiometrii azotku żelaza wytworzonego metodą opisaną w niniejszym rozdziale jest nie jest trywialne, ponieważ azotowanie (bombardowanie jonami azotu), reakcja azotu z żelazem oraz segregacja i częściowa desorpcja azotu podczas wygrzewania UHV są procesami, które bardzo trudno precyzyjnie kontrolować. Powoduje to, że kolejne próbki wytwarzane tą metodą mogą posiadać inną zawartość nieprzereagowanego, metalicznego żelaza (które prowadzi do powstania rekonstrukcji  $p(2 \times 1)$  we wzorach dyfrakcyjnych LEED). W rezultacie można otrzymać różną wartość  $x$  stechiometrii Fe<sub>x</sub>N (w zależności od eksperymentu obserwowano wartości  $x \in (1; 4)$ ). W celu związania nadmiaru metalicznego żelaza, próbka azotku żelaza została wystawiona na molekularny tlen o ciśnieniu parcyjnym  $1 \times 10^{-8}$  mbar w temperaturze pokojowej, a następnie wygrzana w warunkach UHV w 700 K. Proces ten doprowadził do zwiększenia (do 36% całkowitego obszaru) sygnału XPS Fe 2p<sub>3/2</sub> od strony wysokich energii wiązania, co jest związane z utworzeniem się tlenku żelaza. Również widmo O 1s uległo zmianie wykazując drastyczny wzrost intensywności komponentu



znajdującego się przy energii 530.1 eV, który jest charakterystyczny dla tlenków metali przejściowych [215]. Natomiast ilość azotu zmniejszyła się podczas tego procesu, ale kształt widma N 1s pozostał bez zmian. Powyższe oznacza, że część żelaza uległa utlenieniu, zaś azotek żelaza został częściowo zredukowany poprzez usunięcie części azotu. Co istotne, obserwowana metodą STM topografia powierzchni, przedstawiona na Rys. 3.6 wykazała zbliżoną ilość wysp azotku żelaza na powierzchni (o zmienionym kształcie – zamiast kwadratowych wysp azotek tworzy większe wyspy o nieregularnym kształcie), wskazując, że utlenieniu uległo głównie metaliczne żelazo (tworząc wyspy z nadstrukturą paskową [153]) oraz podłoże miedziane (praktycznie całe podłoże wykazuje charakterystyczną rekonstrukcję powierzchni [174]). Przy założeniu, że podczas utleniania całe metaliczne żelazo przereagowało w tlenek żelaza, z danych XPS można było określić stechiometrię azotku żelaza jako  $\text{Fe}_{1.3}\text{N}$  przed utlenieniem oraz  $\text{Fe}_2\text{N}$  po ekspozycji na tlen i wygrzaniu w UHV. Tak więc przeprowadzone badania nie tylko wykazały stechiometrię azotku żelaza po wytworzeniu, ale ukazały również sposób na zmienienie tej stechiometrii.

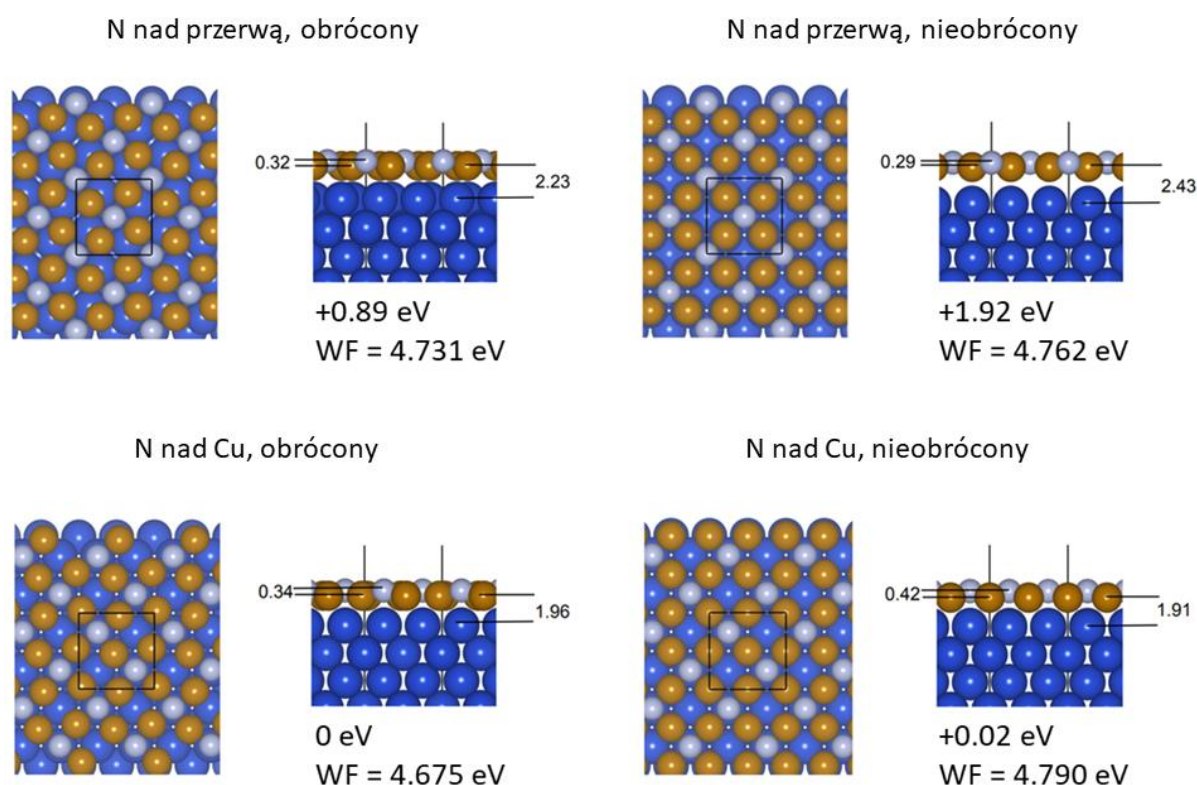


Rys. 3.6 Obraz STM struktury azotku żelaza na Cu(001) po ekspozycji na tlen molekularny i wygrzaniu w warunkach UHV. Parametry skanowania:  $300 \times 300 \text{ nm}^2$ ,  $U_B = +2.0 \text{ V}$ ,  $I_t = 100 \text{ pA}$ .

W celu wyjaśnienia otrzymanych danych, przeprowadzono serię obliczeń DFT dla monowarstwy azotku żelaza na Cu(001). Na początek rozważono kilka możliwych geometrii adsorpcji warstwy azotku żelaza  $\text{Fe}_2\text{N}$  na podłożu Cu uwzględniając:

- położenie atomów azotu w przerwie pomiędzy atomami miedzi bądź nad atomami miedzi;
- obrót sieci żelaza wokół atomów azotu o  $15.8^\circ$  bądź brak obrotu.

Zrelaksowane geometrie, włącznie z różnicą energii całkowitej (w odniesieniu do najstabilniejszej struktury) oraz obliczoną wartością pracy wyjścia, przedstawiono na Rys. 3.7. Najbardziej stabilną konfiguracją okazała się ta z atomami azotu nad atomami miedzi, która charakteryzowała się energią niższą o 0.89 (1.92) eV od obróconej (nieobróconej) struktury z atomami N w przerwach między atomami miedzi. Model ten jest zgodny z obliczeniami zawartymi w pracy innych autorów [107]. Rotacja sieci żelaza obniża energię układu, jest to jednak zmiana zaniedbywalna (0.02 eV). Istotnym wynikiem obliczeń jest to, że niezależnie od geometrii układu praca wyjścia układu o stechiometrii  $\text{Fe}_2\text{N}$  ma zbliżoną wartość pracy wyjścia mieszczącą się w zakresie 4.695–4.790 eV. Wartość to jest znacząco niższa od pracy wyjścia otrzymanej metodą STS-FER dla azotku żelaza o stechiometrii określonej jako  $\text{Fe}_{1.3}\text{N}$ .



Rys. 3.7 Obliczone metodą DFT struktury o stechiometrii  $\text{Fe}_2\text{N}$  zaadsorbowane w różnych konfiguracjach na  $\text{Cu}(001)$ . Dla każdej ze struktur podano różnicę energii całkowitej względem struktury najbardziej stabilnej, a także wartość pracy wyjścia. Kolorem niebieskim oznaczono atomy miedzi, kolorem złotym atomy żelaza, a kolorem srebrnym atomy azotu. Obliczenia: Dr. Tomasz Ossowski.

### 3.3. Modelowanie struktury krystalograficznej azotku żelaza

Przedstawione w poprzednim podrozdziale nieścisłości pomiędzy przyjętym w literaturze modelem strukturalnym, a uzyskanymi wynikami, stały się motywacją do rozpatrzenia innych modeli struktury krystalograficznej monowarstwy azotku żelaza na  $\text{Cu}(001)$ . Przygotowano 32 odmienne modele struktury krystalograficznej, różniące się takimi parametrami jak:

#### I. Stechiometria warstwy

- a. FeN (4 atomy żelaza i 4 atomy azotu wewnątrz komórki elementarnej);
  - b. Fe<sub>1.33</sub>N (4 atomy żelaza i 3 atomy azotu);
  - c. Fe<sub>2</sub>N (4 atomy żelaza i 2 atomy azotu).
- II. Pozycja atomu azotu znajdującego się w warstwie Fe-N (patrz: Rys. 3.7)
- a. nad przerwą pomiędzy atomami miedzi;
  - b. nad atomem miedzi.
- III. Pozycja dodatkowego atomu azotu (dotyczy tylko warstw Fe<sub>1.33</sub>N)
- a. nad przerwą pomiędzy atomami żelaza;
  - b. nad atomem żelaza;
  - c. nad atomem azotu.
- IV. Rotacja atomów żelaza względem atomów azotu (patrz: Rys. 3.7).

Dodatkowo rozważono modele o stechiometrii Fe<sub>1.33</sub>N, w których dodatkowy atom azotu nie znajduje się na wierzchu warstwy azotku, a pomiędzy azotkiem a podłożem.

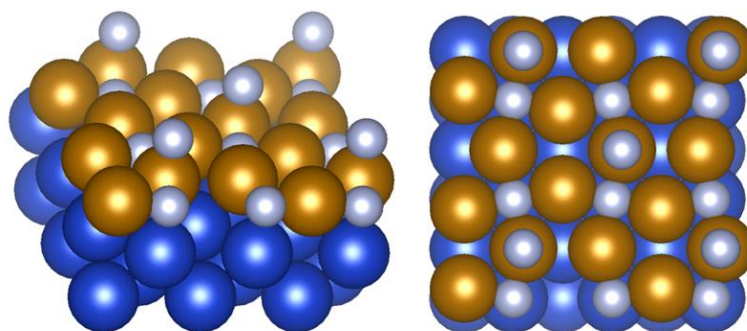
Przygotowane modele strukturalne zostały poddane analizie LEED-IV za pomocą programu AQUALED z wykorzystaniem krzywych intensywności zebranych dla refleksów pochodzących od azotku żelaza na Cu(001) (bez utleniania) jako wejściowych danych eksperymentalnych. Najważniejszym wynikiem dopasowania danych do danego modelu jest opisany wcześniej współczynnik Pendry'ego ( $r$ ): im jest on niższy, tym większa zgodność danych doświadczalnych z modelem struktury (o dobrej zgodności można mówić dla  $r < 0.2$  [205]). Zestawienie współczynników Pendry'ego uzyskanych dla różnych zamodelowanych struktur umieszczono w Tab. 3.1. Pogrubioną czcionką zaznaczono wyniki poniżej 0.2, zaś zielony kontur oznacza najlepszy wynik dla danego refleksu. Komórki ze znakiem „X” oznaczają modele, przy których AQUALED nie był w stanie dokończyć obliczeń. Kolorem niebieskim wyróżniono strukturę wykazującą wyjątkową zgodność z modelem z eksperymentem – jest to struktura o stechiometrii Fe<sub>1.33</sub>N z atomem azotu nad atomem żelaza, analogiczna do uzyskanej metodą DFT konfiguracji o najniższej energii całkowitej przedstawione na Rys. 3.7. Taki model, zaprezentowany na Rys. 3.8, nie tylko byłby w zgodności obserwowaną eksperymentalnie odmienną od ogólnie przyjętej stechiometrię warstwy azotku żelaza, lecz również tłumaczyłby pofalowanie struktury atomowej widoczne na obrazach STM (Rys. 3.1(b)).

Dwa z analizowanych modeli – model przedstawiony na Rys. 3.8 oraz analogiczny modelu z dodatkowym atomem azotu znajdującym się nie nad atomem żelaza, a pod nim (pomiędzy azotkiem a podłożem – wyróżniony czerwonym kolorem w Tab. 3.1). Co prawda drugi model charakteryzuje się gorszymi współczynnikami Pendry'ego niż pierwszy, ale również tłumaczyłby różnicę w obserwowanej stechiometrii azotku i pofalowanie struktury atomowej.

Tab. 3.1 Zestawienie współczynników Pendry'ego uzyskanych poprzez dopasowanie krzywych intensywności refleksów dyfrakcyjnych (1,0), (0,1), (1,1) oraz ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ) monowarstwy azotku żelaza na Cu(001) do różnych modeli strukturalnych.

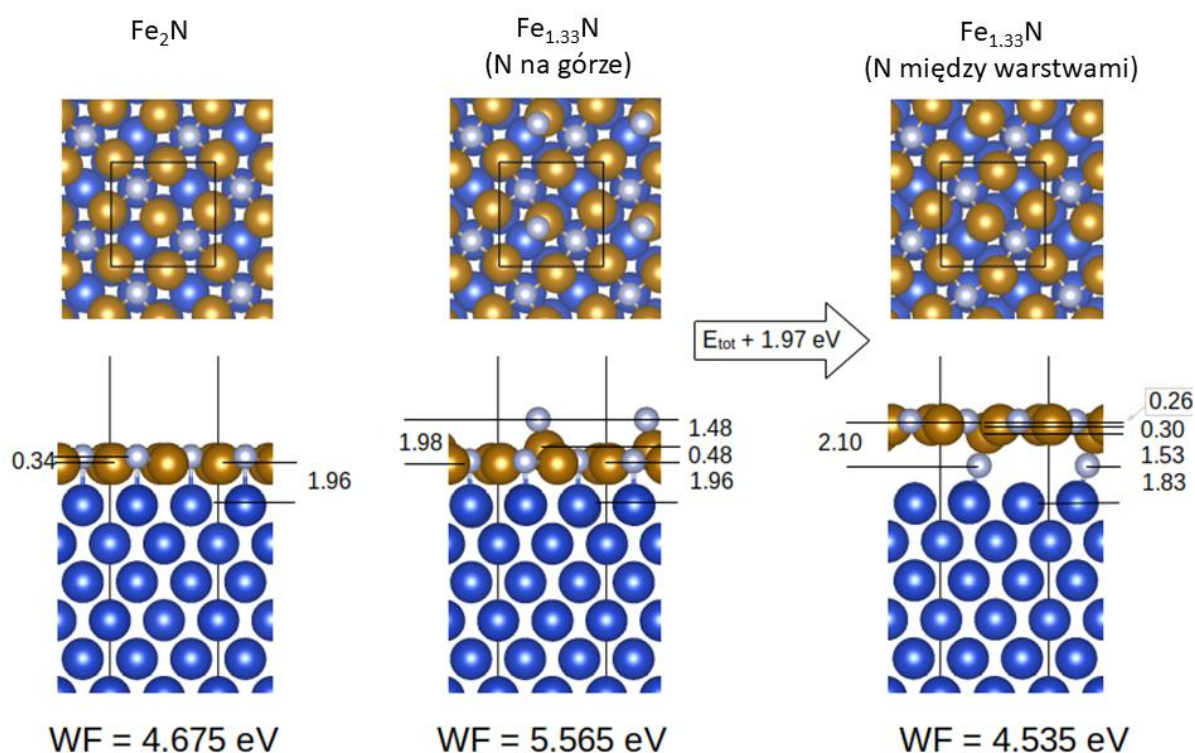
Stechiometria	Pozycja N w warstwie Fe-N	Pozycja dodatkowego N	Rotacja	(1,0)	(0,1)	(1,1)	( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ )	Wyniki z $R_p < 0.2$	Wyniki z $R_p < 0.1$
FeN	przerwa		T	0.4441	0.3921	0.3878	X	0	0
			N	0.3409	0.3474	0.2659	X	0	0
	Cu		T	0.2699	0.3921	0.2395	X	0	0
			N	0.2707	0.3218	0.2461	X	0	0
Fe <sub>1.33</sub> N	przerwa	przerwa	T	0.2585	0.2333	<b>0.1722</b>	<b>0.0559</b>	2	1
			N	0.4419	0.3945	0.4409	0.2014	0	0
		Fe	T	<b>0.1758</b>	0.2385	0.2702	<b>0.0293</b>	2	1
			N	0.2724	0.2744	0.4088	<b>0.1116</b>	1	0
		N	T	0.4785	0.3964	0.4053	<b>0.1602</b>	1	0
			N	0.4403	0.3649	0.3954	<b>0.1346</b>	1	0
	Cu	przerwa	T	<b>0.1389</b>	0.2657	0.2527	<b>0.078</b>	2	1
			N	<b>0.1545</b>	0.307	0.2277	<b>0.1089</b>	2	0
		Fe	T	<b>0.1273</b>	0.2111	<b>0.095</b>	<b>0.0194</b>	<b>3</b>	<b>2</b>
			N	0.269	0.3327	<b>0.1909</b>	<b>0.0377</b>	2	1
		N	T	0.2066	0.3107	0.2662	0.2331	0	0
			N	0.2692	0.305	0.2662	<b>0.0537</b>	1	1
Fe <sub>1.33</sub> N odwr.	przerwa	przerwa	T	0.2573	<b>0.1792</b>	0.3266	<b>0.077</b>	2	1
			N	0.3871	0.324	0.3838	<b>0.1964</b>	1	0
		Fe	T	<b>0.2683</b>	<b>0.2245</b>	<b>0.111</b>	<b>0.0259</b>	<b>2</b>	<b>1</b>
			N	0.3275	0.3637	0.2616	<b>0.1563</b>	1	0
		N	T	0.3993	0.3239	0.5063	0.2496	0	0
			N	0.3859	0.4328	0.4596	0.3344	0	0
	Cu	przerwa	T	0.2634	0.2131	0.2944	<b>0.0179</b>	1	1
			N	0.3138	0.3015	0.3762	<b>0.142</b>	1	0
		Fe	T	0.3187	0.2357	0.2363	<b>0.0944</b>	1	1
			N	0.3724	0.2339	0.2909	<b>0.1072</b>	1	0
		N	T	0.3533	0.2861	0.4309	<b>0.1677</b>	1	0
			N	0.3228	0.4129	0.4744	<b>0.0848</b>	1	1
Fe <sub>2</sub> N	przerwa		T	0.4527	0.4125	0.3835	X	0	0
			N	0.4593	0.3942	0.478	X	0	0
	Cu		T	<b>0.1847</b>	0.4007	<b>0.1878</b>	X	2	0
			N	0.2359	0.3284	<b>0.1774</b>	X	1	0





Rys. 3.8 Model struktury ultracienkiej warstwy azotku żelaza  $\text{Fe}_{1.33}\text{N}/\text{Cu}(001)$  charakteryzujący się najlepszą zgodnością z eksperymentalnymi krzywymi LEED-IV wg. współczynników Pendry'ego. Kolorem niebieskim zaznaczono atomy miedzi, kolorem złotym atomy żelaza, a kolorem srebrnym atomy azotu.

Zrelaksowane struktury, razem z najbardziej stabilną konfiguracją  $\text{Fe}_2\text{N}$ , przedstawiono na Rys. 3.9. Struktura  $\text{Fe}_{1.33}\text{N}$  z dodatkowym atomem azotu nad atomem Fe jest korzystniejsza energetycznie o 1.97 eV od struktury z azotem pomiędzy warstwą azotku i podłożem. Wyznaczone wartości pracy wyjścia dla korzystniejszej energetycznie struktury  $\text{Fe}_{1.33}\text{N}$  i struktury  $\text{Fe}_2\text{N}$  wynoszą odpowiednio 5.565 oraz 4.535 eV. Pierwsza wartość jest niemal identyczna z pracą wyjścia otrzymaną eksperymentalnie (5.57 eV). Prowadzi to do konkluzji, że „czysty” azotek żelaza nie tworzy ogólnie przyjętej struktury  $\text{Fe}_2\text{N}$ , lecz zawiera jeden



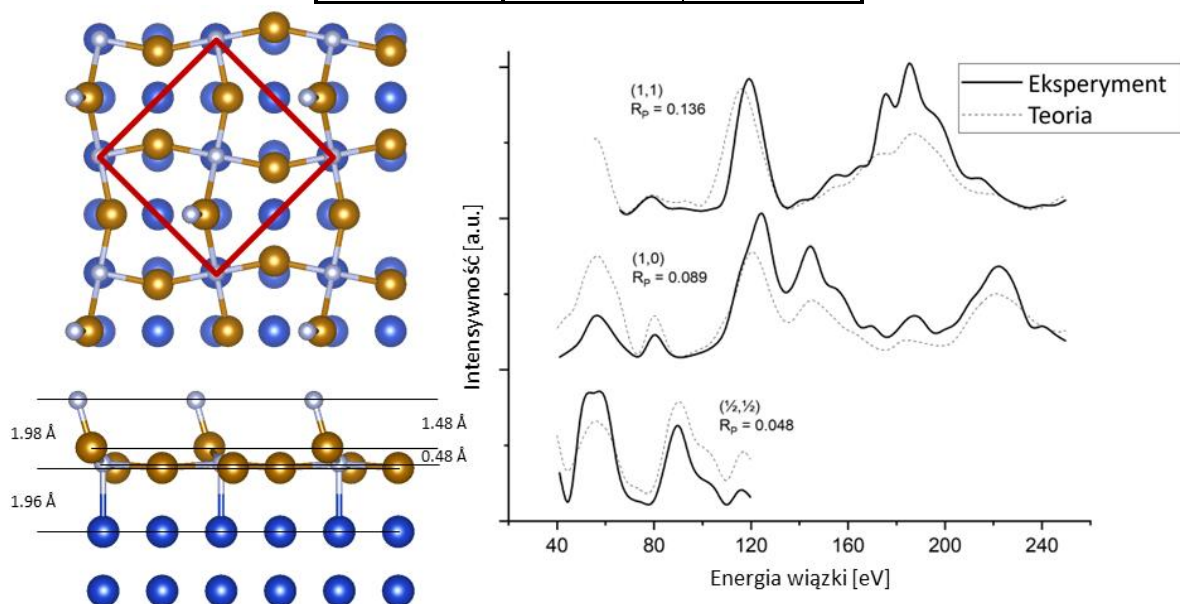
Rys. 3.9 Zrelaksowane geometrie i obliczone numerycznie wartości pracy wyjścia ultracienkich warstw azotków żelaza  $\text{Fe}_2\text{N}$  (najbardziej stabilna konfiguracja z Rys. 3.7) i  $\text{Fe}_{1.33}\text{N}$  na Cu(001). Kolorem niebieskim zaznaczono atomy miedzi, kolorem złotym atomy żelaza, a kolorem srebrnym atomy azotu. Obliczenia: Dr. Tomasz Ossowski.

dodatkowy atom azotu nad atomem żelaza wewnątrz każdej komórki elementarnej, co skutkuje stechiometrią  $\text{Fe}_{1.33}\text{N}$ .

Zrelaksowany metodą DFT model  $\text{Fe}_{1.33}\text{N}$  został poddany dodatkowym obliczeniom LEED-IV. Wyniki tych obliczeń przedstawione są na Rys. 3.10 oraz w Tab. 3.2. Spośród krzywych uzyskanych dla czterech refleksów dyfrakcyjnych, wszystkie charakteryzują się współczynnikiem Pendry'ego poniżej 0.2, zaś dwa refleksy mają  $R_P < 0.1$  (Tab. 3.2). Tak niskie wartości współczynnika Pendry'ego są silnym argumentem za opracowanym modelem struktury  $\text{Fe}_{1.33}\text{N}$ . W przypadku refleksu  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  dla  $\text{Fe}_2\text{N}$ , AQUA-LEED nie był w stanie dokończyć obliczeń.

Tab. 3.2 Współczynniki Pendry'ego otrzymane z obliczeń LEED-IV przeprowadzonych dla najbardziej stabilnych energetycznie struktur  $\text{Fe}_2\text{N}$  oraz  $\text{Fe}_{1.33}\text{N}$ .

Refleks	$\text{Fe}_{1.33}\text{N}$	$\text{Fe}_2\text{N}$
$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	0.048	-
(1,0)	0.089	0.185
(1,1)	0.136	0.188
(0,1)	0.163	0.401



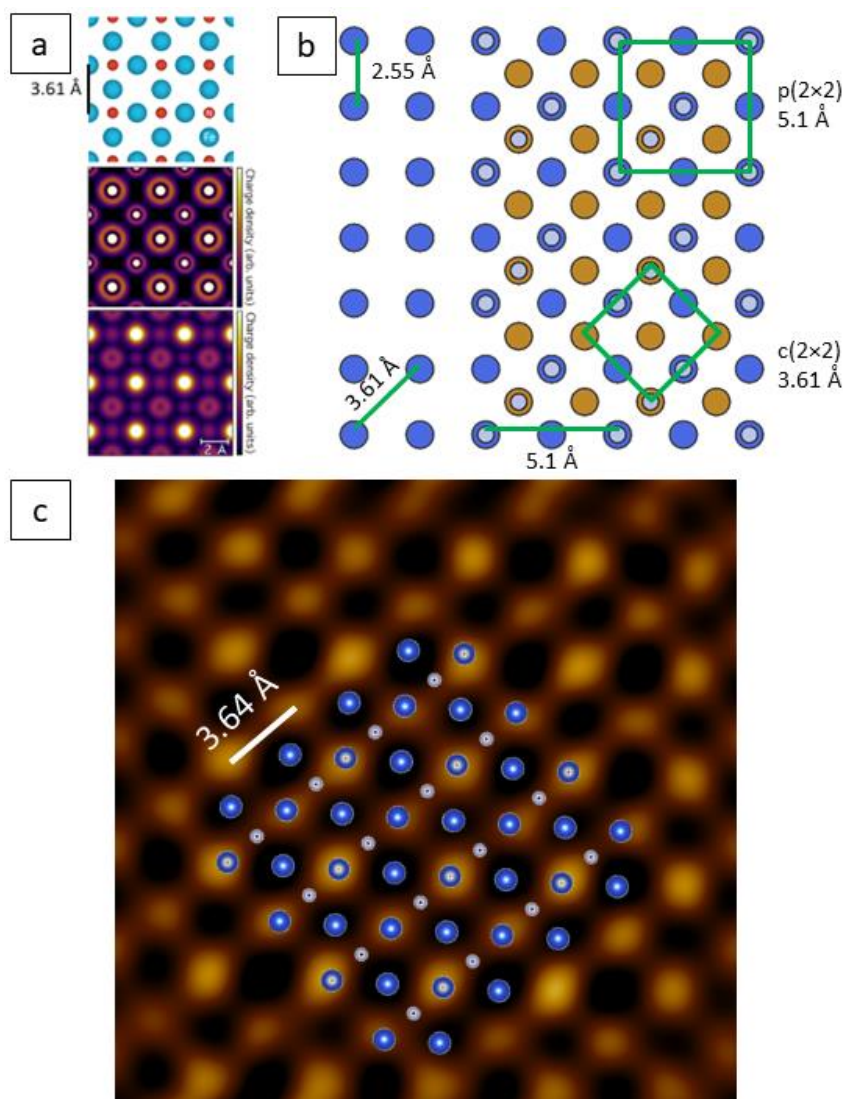
Rys. 3.10 Po lewej: model najbardziej stabilnej energetycznie struktury  $\text{Fe}_{1.33}\text{N}$  otrzymanej metodą DFT. Czerwony kwadrat zaznacza komórkę elementarną  $p4g(2 \times 2)$ . Kolorem niebieskim zaznaczono atomy miedzi, kolorem złotym atomy żelaza, a kolorem srebrnym atomy azotu. Po prawej: krzywe eksperymentalne LEED-IV wraz z dopasowaniami.

### 3.4. Zgodność modelu $\text{Fe}_{1.33}\text{N}$ ze strukturą atomową obserwowaną w STM

Otrzymany model struktury  $\text{Fe}_{1.33}\text{N}$  porównano z obrazem STM struktury atomowej azotku żelaza (Rys. 3.1 (b)). Na Rys. 3.11 (b) przedstawiono model struktury (w celu uproszczenia ilustracji pominięto rotację atomów żelaza) razem z zaznaczonymi odległościami międzyatomowymi oraz komórkami elementarnymi rekonstrukcji powierzchniowych



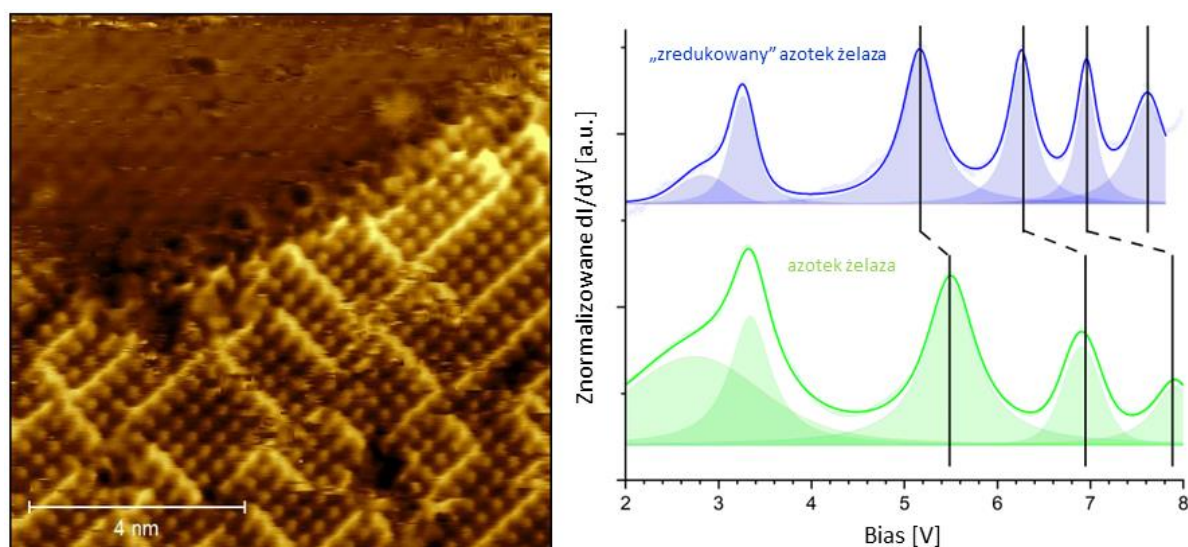
(rekonstrukcja  $p(2 \times 2)$  przeistacza się w  $p4g(2 \times 2)$  poprzez rotację atomów żelaza). Z obrazu tego wynika, że odległość międzyatomowa Fe-Fe w strukturze azotku żelaza powinna wynosić  $\sim 2.55 \text{ \AA}$ , czyli  $\sqrt{2}$  razy mniej niż odległości między jasnymi punktami obserwowane na obrazach STM ( $a=3.64 \pm 0.05 \text{ \AA}$ ). Należy jednak pamiętać, że kontrast na obrazach STM w ścisłym sensie nie obrazuje atomów, lecz gęstość stanów elektronowych. Z symulacji DFT zamieszczonych w [102] wynika, że przy określonych warunkach tunelowania część atomów żelaza traci na intensywności, bądź wręcz zanika (Rys. 3.11 (a)). Przy założeniu, że istotnie na obrazie STM widać co drugi atom żelaza, proponowany model zgadza się z obrazem STM uzyskanym eksperymentalnie. Na Rys. 3.11 (c) przedstawiono odfiltrowany (FFT) obraz STM



Rys. 3.11 (a) Rozkład gęstości ładunku w strukturze  $\text{Fe}_2\text{N}$  z rekonstrukcją  $c(2 \times 2)$  (bez rotacji atomów żelaza). Źródło: [102]. (b) Model struktury azotku żelaza  $\text{Fe}_{1.33}\text{N}$  na powierzchni Cu(001) z zaznaczonymi odległościami międzyatomowymi oraz komórkami elementarnymi rekonstrukcji. W celu uproszczenia modelu pominięto rotację atomów żelaza. Kolorem niebieskim zaznaczono atomy miedzi, kolorem pomarańczowym atomy żelaza, a kolorem srebrnym atomy azotu. (c) Odfiltrowany (FFT) obraz STM z Rys. 3.1 (b) z nałożonym modelem struktury  $\text{Fe}_{1.33}\text{N}$ . Parametry skanowania:  $2.4 \times 2.4 \text{ nm}^2$ ,  $U_B = +2.0 \text{ V}$ ,  $I_T = 100 \text{ pA}$ . Kolorem niebieskim zaznaczono atomy żelaza, zaś kolorem srebrnym atomy azotu.

z Rys. 3.1 (b) włącznie z nałożonym modelem struktury  $\text{Fe}_{1.33}\text{N}$ . W modelu celowo pominięto rotację atomów żelaza, ponieważ – jak wykazano w pracy [102] – rotacja staje się widoczna w obrazach STM dopiero przy znacznie wyższych natężeniach prądu tunelowego, niż te zastosowanych w eksperymencie.

Przeprowadzono również eksperyment STS-FER ze zredukowanym azotkiem żelaza, tj. takim, który został poddany ekspozycji na tlen i wygrzewanie w warunkach UHV (stechiometria  $\text{Fe}_2\text{N}$ ). Obraz STM takiej struktury przedstawiono na Rys. 3.12 – jest to obraz z atomową zdolnością rozdzielczą tej samej próbki, co na Rys. 3.6. Widoczna jest tutaj granica pomiędzy azotkiem żelaza a podłożem miedzi z zaadsorbowanym tlenem. Na Rys. 3.12 po prawej zamieszczono porównanie widma FER otrzymanego dla tak zredukowanego azotku żelaza z widmem azotku zamieszczonego na Rys. 3.4(a). Analiza tego widma wykazała, że praca wyjścia azotku spadła do wartości  $\Phi=5.23$  eV. Chociaż wartość ta nie jest równa pracy wyjścia wyznaczonej metodą DFT dla układu  $\text{Fe}_2\text{N}$ , jest ona niższa, niż w przypadku  $\text{Fe}_{1.33}\text{N}$ . Trzeba jednak zaznaczyć, że wartość pracy wyjścia nie była stała i pomiędzy różnymi wyspami azotku wahała się w granicach 5.17–5.37 eV. Może to wskazywać na odmienny stopień zredukowania lub utleniania różnych wysp azotku. W obu widmach pozycja stanu powierzchniowego przy energii  $\sim 3$  eV nie uległa zmianie, co potwierdziło tezę, że nie jest to rezonans emisji polowej.



Rys. 3.12 Po lewej: Obraz STM monowarstwy azotku żelaza na  $\text{Cu}(001)$  po ekspozycji na tlen i wygrzaniu w warunkach UHV. Parametry skanowania:  $10 \times 10 \text{ nm}^2$ ,  $U_B = +1.5 \text{ B}$ ,  $I_t = 600 \text{ pA}$ . Po prawej: Porównanie widm STS-FER uzyskanych dla azotku żelaza oraz zredukowanego azotku żelaza. Czarne linie łączą rezonanse tego samego rzędu.

### 3.5. Podsumowanie

W badaniach wytworzono monowarstwowe wyspy azotku żelaza na podłożu  $\text{Cu}(001)$  z wykorzystaniem opisanej w literaturze metody preparatyki. Strukturę oraz właściwości elektronowe układu zbadano z wykorzystaniem metod STM/STS, LEED oraz XPS. Badania wykazały, że otrzymany azotek posiada parametry strukturalne zbliżone do tych opisanych w literaturze dla azotku  $\text{Fe}_2\text{N}$ , który odpowiada środkowej płaszczyźnie atomowej komórki

elementarnej azotku żelaza  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. W szczególności, pomiary LEED wskazały na azotową terminację warstwy, która charakteryzuje się wzorem dyfrakcyjnym  $p4g(2 \times 2)$ . Również widmo STS  $dI/dV$  zarejestrowane z otwartą pętlą sprzężenia zwrotnego posiadało kształt zbliżony do widma opublikowanego przez innych autorów. Badania STS-FER ( $dI/dV$  z zamkniętą pętlą sprzężenia zwrotnego) dostarczyły z kolei informacji o wartości pracy wyjścia azotku żelaza wynoszącej 5.57 eV. Analiza ilościowa XPS wykazała, że stechiometria azotku żelaza nie wynosi Fe:N=2, lecz 1.3, zaś obliczenia DFT pokazały, że praca wyjścia azotku żelaza Fe<sub>2</sub>N powinna wynosić 4.675 eV, czyli ~0.9 eV mniej niż otrzymana eksperymentalnie wartość. Powyższe nieścisłości doprowadziły do opracowania nowego modelu strukturalnego azotku żelaza o stechiometrii Fe<sub>1.33</sub>N. Model ten uwzględnia dodatkowe atomy azotu na atomami żelaza struktury Fe<sub>2</sub>N. Praca wyjścia wyznaczona metodą DFT dla tego modelu wynosi 5.565 eV, zaś współczynniki Pendry'ego otrzymane z symulacji krzywych LEED-IV wykazały bardzo dobrą zgodność z danymi eksperymentalnymi. Trzeba jednak podkreślić, że otrzymane wyniki nie zaburzają znacząco wniosków z poprzednich prac, a jedynie odkrywają nowe fakty dotyczące terminacji i stechiometrii monowarstwy azotku żelaza na Cu(001).

## 4. Model utleniania ultracienkiej warstwy azotku żelaza na Cu(001)

Niniejszy rozdział przedstawia wyniki badań dotyczących utleniania azotku żelaza na podłożu Cu(001) – od ekspozycji na niskie ciśnienia parcjale tlenu w temperaturze pokojowej, aż po całkowitą transformację azotku żelaza w tlenek. Pomimo licznych artykułów opisujących związki żelaza, prace opisujące transformację między poszczególnymi związkami, na przykład między azotkami i tlenkami, są nieliczne bądź nieistniejące. Badania tutaj zaprezentowane stanowią porównanie procesu utleniania monowarstwy azotku żelaza z analogicznym procesem utleniania ultracienkiej warstwy metalicznego żelaza na Cu(001).

Rozdział ten można podzielić na pięć zasadniczych podrozdziałów. W podrozdziale 4.1 zamieszczono szczegóły dotyczące preparatyki próbek oraz metodologii pomiarowej. Podrozdział 4.2 przedstawia wyniki badań STM oraz LEED przeprowadzonych dla wytworzonych warstw. Zawarto w nim, poprzez analizę i interpretację otrzymanych obrazów i wzorów dyfrakcyjnych, opis zachodzących w układzie zmian strukturalnych na skutek oddziaływania azotku żelaza z O<sub>2</sub>. W podrozdziale 4.3 przedstawiono z kolei analizę wyników XPS otrzymanych dla badanych struktur. Podrozdział 4.4 skupia się na uzyskanych w trakcie utleniania danych QMS, których celem było poznanie mechanizmów reakcji utleniania. Ostatni podrozdział stanowi krótkie podsumowanie całego Rozdziału.

### 4.1. Szczegóły eksperymentu

Całość badań opisana w niniejszym rozdziale przeprowadzona została w komorze UHV opisanej w rozdziale 2.3. Monokryształ Cu(001) był oczyszczany poprzez wielokrotne cykle bombardowania jonami argonu Ar<sup>+</sup> (99.999% czystości, Linde) przyspieszonymi do energii 1 keV, wygrzewania w tlenie molekularnym (99.999% czystości, Linde) w temperaturze ~800 K oraz w warunkach UHV w temperaturze ~700 K. Czystość i uporządkowanie krystaliczne podłoża potwierdzono metodami STM, LEED oraz XPS.

Metaliczne żelazo było nanoszone z wykorzystaniem naparowywarki EBV wyposażonej w pręt z czystego żelaza (99.995% czystości, Alfa Aesar). W eksperymentach referencyjnych (metaliczne Fe na Cu(001)) naniesiono równowartość pojedynczej monowarstwy atomowej (1 ML) żelaza na podłoże znajdujące się w temperaturze pokojowej. Ultracienkie warstwy azotku żelaza były wytwarzane poprzez bombardowanie podłoża jonami azotu N<sup>+</sup> (99.999% czystości, Linde; energia wiązki jonowej 300 eV, napięcie spowalniające U<sub>R</sub> = 500 V, ciśnienie azotu molekularnej w trakcie procesu P = 1.1×10<sup>-5</sup> mbar), następne naniesienie 1 ML Fe w temperaturze pokojowej oraz wygrzanie układu w warunkach UHV w temperaturze 700 K przez 1 godzinę. Utlenianie warstw prowadzono przy dwóch różnych ciśnieniach parcjalnych O<sub>2</sub>: (I) 1×10<sup>-8</sup> mbar O<sub>2</sub> (27 L) w temperaturze 700 K (oznaczone w dalszej części pracy jako „1sze utlenianie”) oraz (II) 5×10<sup>-8</sup> mbar O<sub>2</sub> (135 L) w identycznej temperaturze (oznaczone jako „2gie utlenianie”). Po każdym etapie powierzchnia próbki była obrazowana za pomocą mikroskopu STM operującego w temperaturze ciekłego azotu (77 K). Wszystkie obrazy otrzymano w trybie stałego prądu z wykorzystaniem sondy z drutu Pt<sub>80</sub>Ir<sub>20</sub>, a następnie przetworzono i przeanalizowano z pomocą aplikacji Gwyddion [223]. Struktura



krystalograficzna została określona metodą LEED, zaś skład chemiczny z wykorzystaniem metody XPS. W badaniach XPS korzystano zarówno ze źródła promieni X Al K $\alpha$  1486.6 eV, jak i Mg K $\alpha$  1253.6 eV (patrz: rozdział 2.2.4.3). Widma zostały zarejestrowane przy energii przejścia wynoszącej 20 eV i skalibrowane na podstawie położenia piku odpowiadającemu przejściu Cu 2p<sub>3/2</sub> (932.7 eV [206]). Do obróbki danych użyto aplikacji CasaXPS [226] oraz OriginLab. Desorpcja związków tlenu i azotu z powierzchni próbki w trakcie utleniania była badana za pomocą różnicowo pompowanego QMS wyposażonego w stożkową osłonę o aperturze 2 mm skierowaną w stronę próbki. Urządzenie rejestrowało symultanicznie ciśnienia parcjale molekularnego tlenu (O<sub>2</sub>, m<sub>c2</sub>=32 u), molekularnego azotu (N<sub>2</sub>, m<sub>c2</sub>=28 u), tlenku azotu (II) (NO, m<sub>c2</sub>=30 u) oraz tlenku azotu (IV) (NO<sub>2</sub>, m<sub>c2</sub>=46 u).

## 4.2. Analiza strukturalna STM oraz LEED

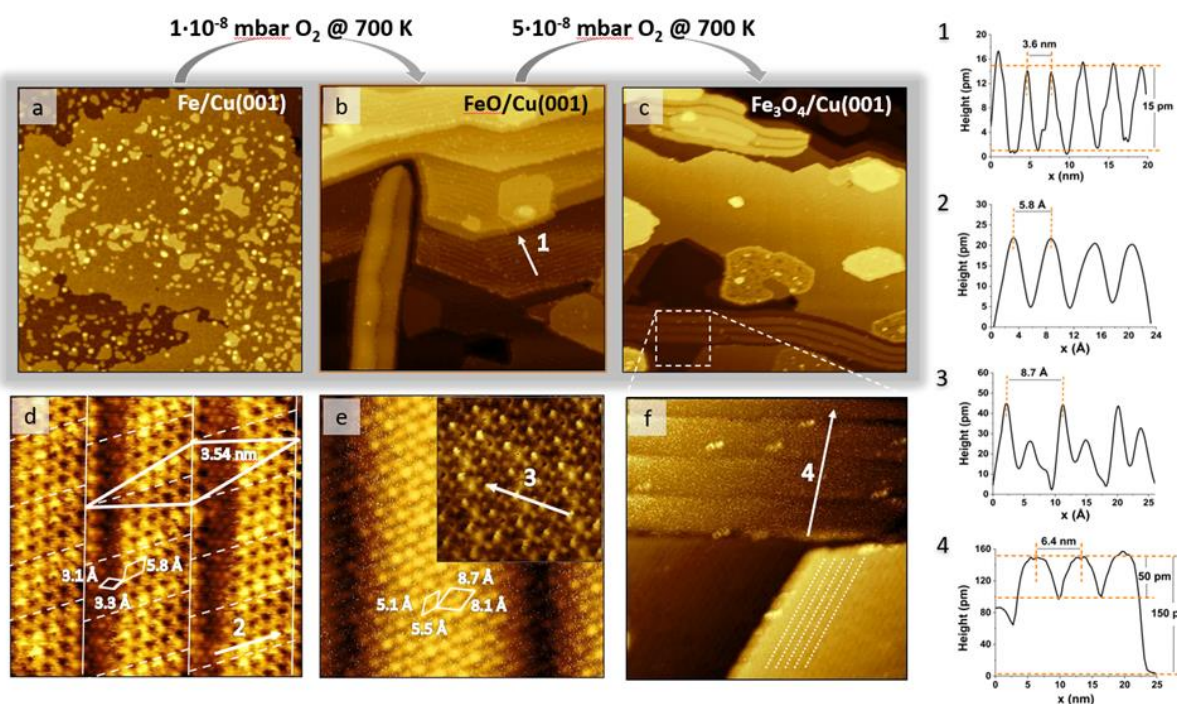
### 4.2.1. Utlenianie metalicznego żelaza na Cu(001)

W ramach pomiarów referencyjnych, zbadano utlenianie pojedynczej monowarstwy metalicznego żelaza na Cu(001). Obrazy STM uzyskane przed i po utlenianiu przedstawiono na Rys. 4.1. Jak wiadomo z literatury, na początkowym etapie wzrostu żelazo tworzy na podłożu Cu(001) wielowarstwowe wyspy zgodnie tzw. mechanizmem wzrostu Volmera-Webera (VW) [246]. Dodatkowo, zespół Alberta Biedermanna pokazał, że dla warstw o grubości poniżej 2 ML żelazo wbudowuje się w powierzchnię miedzi, prawdopodobnie ze względu na niższą energię powierzchniową Cu oraz minimalizację powierzchniowej energii swobodnej żelaza [247]. Obraz ten odpowiada wyspowej strukturze obserwowanej po naparowaniu Fe (Rys. 4.1 (a)). Płaskie obszary pomiędzy wyspami Fe zostały zidentyfikowane jako podłoże Cu, z wysokością stopnia atomowego ~180 pm, która odpowiada odległościom międzywarstwowym w strukturze krystalograficznej miedzi [248].

Następnie, układ Fe/Cu(001) został poddany 1szemu utlenieniu. Obraz STM zarejestrowany po procesie jest przedstawiony na Rys. 4.1 (b). Jak widać na obrazie, utlenione w ten sposób żelazo tworzy warstwę z rekonstrukcją w postaci szeregu wąskich pasków (patrz biała strzałka **1** oraz odpowiadający jej profil powierzchniowy). Średnia szerokość pasków została określona na 3.8 nm. Paski charakteryzowały się też niewielką korugacją wynoszącą 15 pm. Poza warstwą z rekonstrukcją zaobserwowano również kilka pojedynczych, wydłużonych wysp o szerokości pasków od kilku do 20 nm. Po 2gim utlenianiu (Rys. 4.1 (c)) powierzchnia była już zdominowana szerokopaskową strukturą. Obraz pokazujący szczegóły takiej struktury zaprezentowano na Rys. 4.1 (f). Charakteryzuje się ona średnią szerokością pasków 6.4 nm oraz korugacją 50 pm (patrz biała strzałka **4** oraz odpowiadający jej profil powierzchniowy). Warto zaznaczyć, że tarasy wciąż są pokryte warstwą z wąskopaskową rekonstrukcją, lecz posiadającą znacznie mniejszą szerokość pasków (1.2 nm) i korugację (5 pm). Może to być faza przejściowa pomiędzy strukturą z 1szego utleniania a strukturą szerokopasmową. Obie paskowe rekonstrukcje są nadstrukturami typu Moiré powstałymi w wyniku złożenia regularnej struktury podłoża Cu(001) z gęsto-upakowanymi sieciami tlenków żelaza, które rosną w kierunku [111] (lub [0001], w zależności od fazy). Podobne struktury były obserwowane również w przypadku tlenku żelaza wytworzonego na Cu(001) z użyciem wyższych ciśnień O<sub>2</sub> [153]. Orientacja otrzymanych struktur paskowych jest różna, ale w ogólnym przypadku rosną one równoległe do tarasów atomowych podłoża, z odchyleniem  $\pm 3^\circ$ . Badania przeprowadzone

przez zespół Alexeya Koveshnikova [249] wykazały, że utlenianie żelaza na Cu(001) w wyższych temperaturach ( $>800$  K) prowadzi do wzrostu wysp zorientowanych w kierunkach  $[110]$  oraz  $[1\bar{1}0]$ , z kątami  $135^\circ$ – $145^\circ$  w narożnikach wysp. Podobna geometria obserwowana jest wśród wysp obserwowanych w niniejszych badaniach, pomimo niższej temperatury utleniania żelaza.

Na Rys. 4.1 (d,e) przedstawiono obrazy STM uzyskane z rozdzielczością atomową dla wąsko- (d) i szerokopaskowych (e) struktur tlenków żelaza na Cu(001). Na obrazie struktury wąkopaskowej ciągłe linie przedstawiają granice między sąsiednimi paskami, zaś przerywane linie zaznaczają periodyczną strukturę wewnątrz pojedynczego paska. Na obrazie zaznaczona została również komórka elementarna nadstruktury ze stałą sieciową  $3.54$  nm. W zależności od kierunku krystalograficznego, można wyszczególnić dwie romboidalne komórki elementarne: jedną niesymetryczną o stałych sieciowych  $3.1/3.3$  Å i drugą o stałej  $5.8$  Å (obie zaznaczone na obrazie (d), z profilem powierzchniowym drugiej komórki przedstawionym na 2). W zależności od parametrów skanowania struktury szerokopaskowej, można wyodrębnić dwie różne komórki elementarne: dla mniejszych prądów tunelowania pojawia się niesymetryczna struktura o okresie  $5.1/5.5$  Å, zaś przy wyższych prądach widać sieć o periodyczności  $8.1/8.7$  Å (obie zaznaczone na rysunku (e) – szczegóły drugiej struktury we wstawce oraz na profilu powierzchniowym 3).



Rys. 4.1 Obrazy STM (a) 1 ML Fe/Cu(001), (b) tlenków żelaza na Cu(001) otrzymanych po 1szym utlenianiu i (c) tlenków żelaza na Cu(001) otrzymanych po 2gim utlenianiu. Obrazy (d-e) przedstawiają struktury atomowe tlenków żelaza, a (f) zbliżenie na strukturę szerokopaskową z rysunku (c). (1-4) profile powierzchniowe z miejsc zaznaczonych na obrazach (b), (d), (e) oraz (f). Parametry skanowania: (a-c)  $200 \times 200$  nm<sup>2</sup>,  $U_B = +1.0$  V,  $I_t = 100$  pA; (d)  $10 \times 10$  nm<sup>2</sup>,  $U_B = +0.2$  V,  $I_t = 700$  pA; (e)  $10 \times 10$  nm<sup>2</sup>,  $U_B = +1.0$  V,  $I_t = 60$  pA; wstawka w (e)  $5 \times 5$  nm<sup>2</sup>,  $U_B = +0.5$  V,  $I_t = 400$  pA; (f)  $50 \times 50$  nm<sup>2</sup>,  $U_B = +1.0$  V,  $I_t = 100$  pA.



Zestawienie powierzchniowych stałych sieci struktur wąsko- i szerokopaskowej powstałych poprzez utlenianie warstwy metalicznego żelaza na Cu(001) przedstawiono w Tab. 4.1. W przypadku struktury wąskopaskowej, otrzymane stałe sieciowe 3.1/3.3 Å mogą wskazywać na fazę tlenku żelaza FeO(111) ( $a_{\text{FeO}}=3.04$  Å [250]). Podobny period jest również obserwowany w przypadku gęsto-upakowanych płaszczyzn tlenowych w innych fazach tlenku żelaza, takich jak Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111) ( $d_{\text{O-O}}=3.47$  Å [251]) i  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) ( $d_{\text{O-O}}=2.91$  Å [252]). Obserwowana większa stała sieciowa – 5.8 Å – jest z kolei zbliżona do odległości między atomami żelaza na powierzchni tlenku Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111) ( $d_{\text{Fe-Fe}}=5.9$  Å [250]). Jeśli chodzi o strukturę szerokopaskową, stałe sieci 5.1/5.5 Å odpowiadają albo nieco ściśniętej komórce Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111), bądź też rozszerzonej stałej sieci tlenku  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) ( $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3}=5.03$  Å [253]). Większa stała sieciowa 8.1/8.7 Å może pochodzić od rekonstrukcji powierzchniowej, np.  $(\sqrt{2}\times\sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(001), która pojawia się po wydłużonym wygrzewaniu w tlenie ( $a_{(\sqrt{2}\times\sqrt{2})\text{R}45^\circ\text{-Fe}_3\text{O}_4}=8.4$  Å [254]). Różnica pomiędzy otrzymanymi wartościami i wartościami literaturowymi najprawdopodobniej wynika z oddziaływania między warstwą tlenku a miedzianym podłożem, włączając w to naprężenia powierzchniowe i możliwość dyfuzji atomów miedzi w stronę warstwy tlenku.

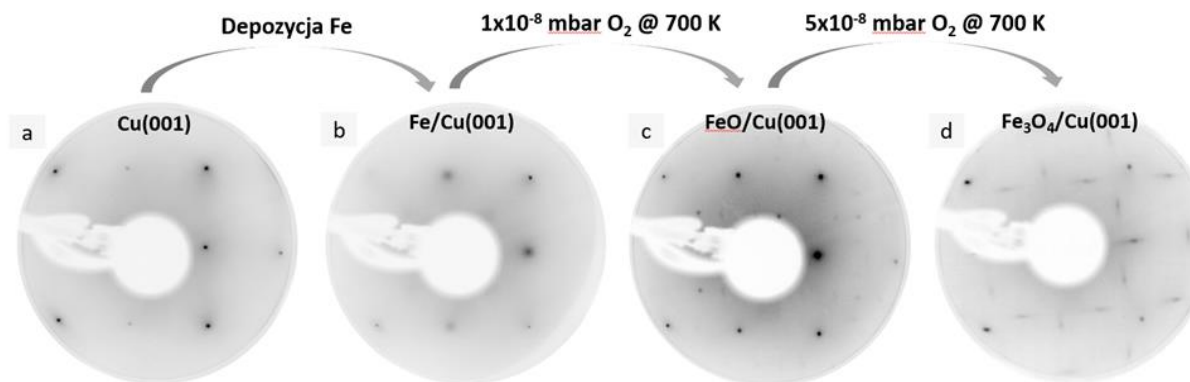
Struktury paskowe otrzymane w przeprowadzonym eksperymencie przypominają te opisane w innych artykułach [153,249], lecz charakteryzują się mniejszymi stałymi sieciowymi. Wyrażna jest też zależność pomiędzy strukturą krystalograficzną rekonstrukcji a warunkami utleniania żelaza (do tej pory nie prowadzono badań dotyczących utleniania przy tak niskim ciśnieniu). Jeevananda Karunamuni w badaniach do swojej rozprawy doktorskiej pokazał, że powstawanie faz Fe<sub>1-x</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lub Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (bądź ich mieszanin) zależy bezpośrednio od ekspozycji na tlen molekularny oraz temperatury podłoża [255]. Możliwe jest więc jednocześnie obserwowanie różnych struktur, co widać na Rys. 4.1.

Tab. 4.1 Zestawienie parametrów strukturalnych tlenków żelaza otrzymanych po utlenianiu ultracienkiej warstwy metalicznego żelaza na Cu(001).

	1sze utlenianie	2gie utlenianie
<b>Stała sieciowa</b>	3.1/3.3 Å 5.8 Å	5.1/5.5 Å 8.1/8.7 Å
<b>Szerokość pasków</b>	3.8 nm (6-20 nm)	6.8 nm
<b>Korugacja pasków</b>	15 pm	50 pm

Rys. 4.2 przedstawia ewolucję wzoru dyfrakcyjnego LEED w kolejnych etapach eksperymentu. Na Rys. 4.2 (a) pokazany jest wzór dyfrakcyjny czystego podłoża Cu(001), składający się z ostrych refleksów tworzących uporządkowanie  $p(1\times 1)$ . Po naniesieniu 1 ML Fe w temperaturze pokojowej poziom tła uległ zwiększeniu, zaś same refleksy stały się rozmyte (Rys. 4.2 (b)). Poddanie układu 1szemu utlenianiu skutkowało powstaniem wzoru LEED przedstawionego na Rys. 4.2 (c). W obrazie dyfrakcyjnym widoczne są dwa dodatkowe zestawy refleksów: (I) refleksy odpowiadające rekonstrukcji  $c(2\times 2)$  (które mogą sugerować częściowe utlenienie podłoża Cu(001) [175,176]) oraz (II) refleksy tworzące kształt ośmiokąta dookoła wiązki pierwotnej, z których każdy składa się z trzech refleksów satelitarnych (w dalszej części pracy ta struktura będzie nazywana „ośmiokątną”). Po 2gim utlenianiu refleksy powstałe po

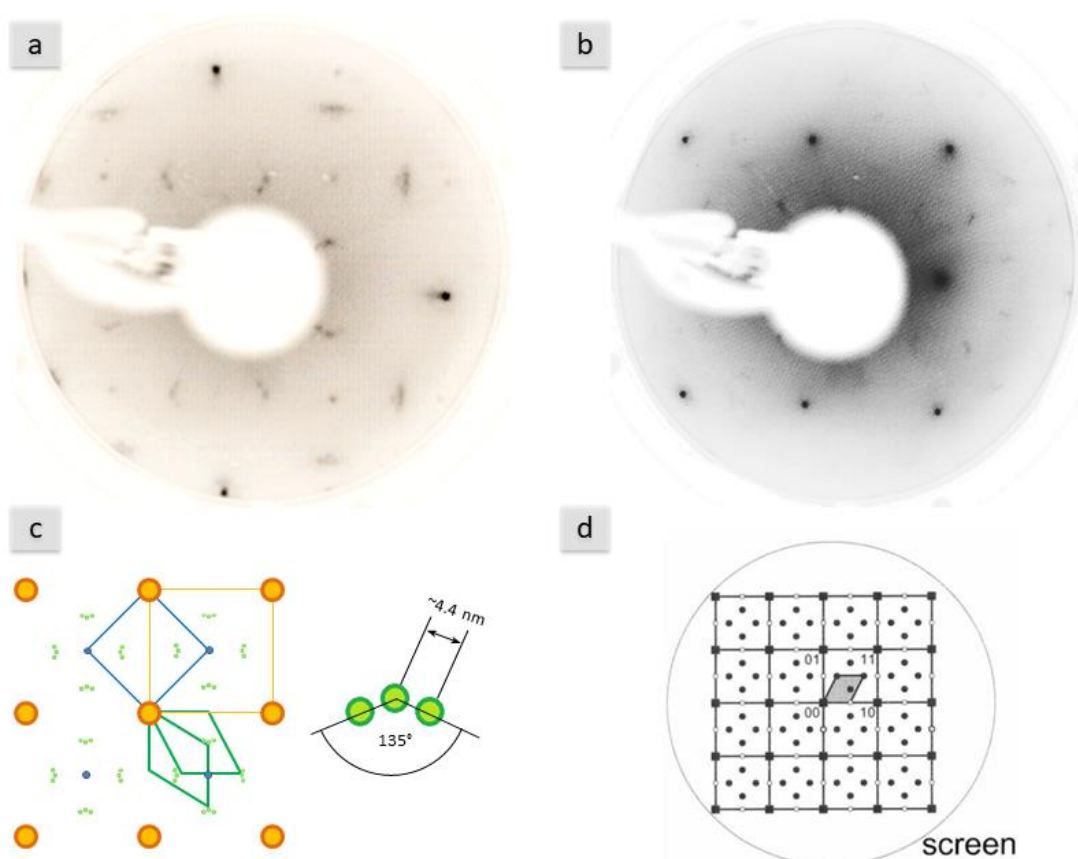
1szym utlenianiu zniknęły (bądź znacząco straciły na intensywności), pojawiły się natomiast dwa zestawy równoległych linii utworzonych z periodycznie pojawiających się refleksów (Rys. 4.2(d); ta rekonstrukcja w dalszej części pracy będzie nazywana „pasmową”). Porównanie wzorów LEED z odpowiadającymi im obrazami STM pokazuje, że rekonstrukcja ośmiokątna pojawia się przy strukturze wąskopaskowej, zaś rekonstrukcja pasmowa odpowiada strukturze szerokopaskowej.



Rys. 4.2 Ewolucja wzoru dyfrakcyjnego LEED podczas kolejnych etapów eksperymentu. Wszystkie wzory zostały otrzymane dla energii wiązki 120 eV. (a) czyste podłoże Cu(001); (b) 1 ML Fe na Cu(001); (c) tlenek żelaza na Cu(001) po 1szym utlenianiu i (d) tlenek żelaza na Cu(001) po 2gim utlenianiu.

Interpretacja rekonstrukcji ośmiokątnej i pasmowej jest nietrywialna. W celu ich lepszego zinterpretowania, analizowano wzory dyfrakcyjne LEED uzyskane dla energii 45 oraz 120 eV. Obrazy uzyskane dla rekonstrukcji ośmiokątnej powstałe po 1szym utlenianiu przedstawiono na Rys. 4.3 (a) (45 eV) oraz Rys. 4.3 (b) (120 eV). Pokazują one, że refleksy tworzące ośmiokątny kształt pojawiają się nie tylko wokół wiązki pierwotnej, ale także każdego refleksu pochodzącego od struktury miedzi  $p(1\times 1)$ . Obserwowany układ można również zinterpretować jako cztery zestawy refleksów tworzących kwadraty wokół pozycji  $c(2\times 2)$ . W literaturze opisano kilka układów, dla których zaobserwowano podobne wzory LEED, m.in. In/Cu(001) [256] czy elektrycznie zredukowany  $\text{SrTiO}_3(001)$  [257]. Najbliższe podobieństwo zaobserwowano do wzorów dyfrakcyjnych powierzchni  $\text{Mo}_{0.95}\text{Re}_{0.05}(001)$  pasywowanej wodorem [258] (schemat wzoru dyfrakcyjnego na Rys. 4.3(d)) oraz cienkiej warstwy platyny na Si(001) [259] (w obu tych przypadkach autorzy sugerują rekonstrukcję  $c(4\times 2)$ ). Brak pełnej sieci refleksów (m.in. refleksów leżących na osiach  $(10)$  oraz  $(\bar{1}0)$ ) tłumaczony jest wygaszeniami systematycznymi (w pracy [258] autorzy dodatkowo twierdzą, że przy kątach padania wiązki elektronowej dalekich od prostopadłego obserwowali całość przestrzeni odwrotnej). W przypadku próbek badanych w ramach niniejszej rozprawy, rekonstrukcja  $c(4\times 2)$  jest widoczna na obrazach STM w ciemnych obszarach paskowych struktur (Rys. 4.1 (d)), zaś druga domena rotacyjna widoczna na obrazach LEED (obie zaznaczone na Rys. 4.3 (c)) pochodzi od wysp tlenku żelaza obróconych o  $90^\circ$ . W przypadku analizowanych wzorów dyfrakcyjnych pojawia się też dodatkowa komplikacja: refleksy odpowiadające za rekonstrukcję  $c(4\times 2)$  nie występują pojedynczo, tylko w grupach po trzy, tworzące kształt przypominający molekułę  $\text{H}_2\text{O}$  (Rys. 4.3 (c)). Sugeruje to dodatkową nadstrukturę Moiré

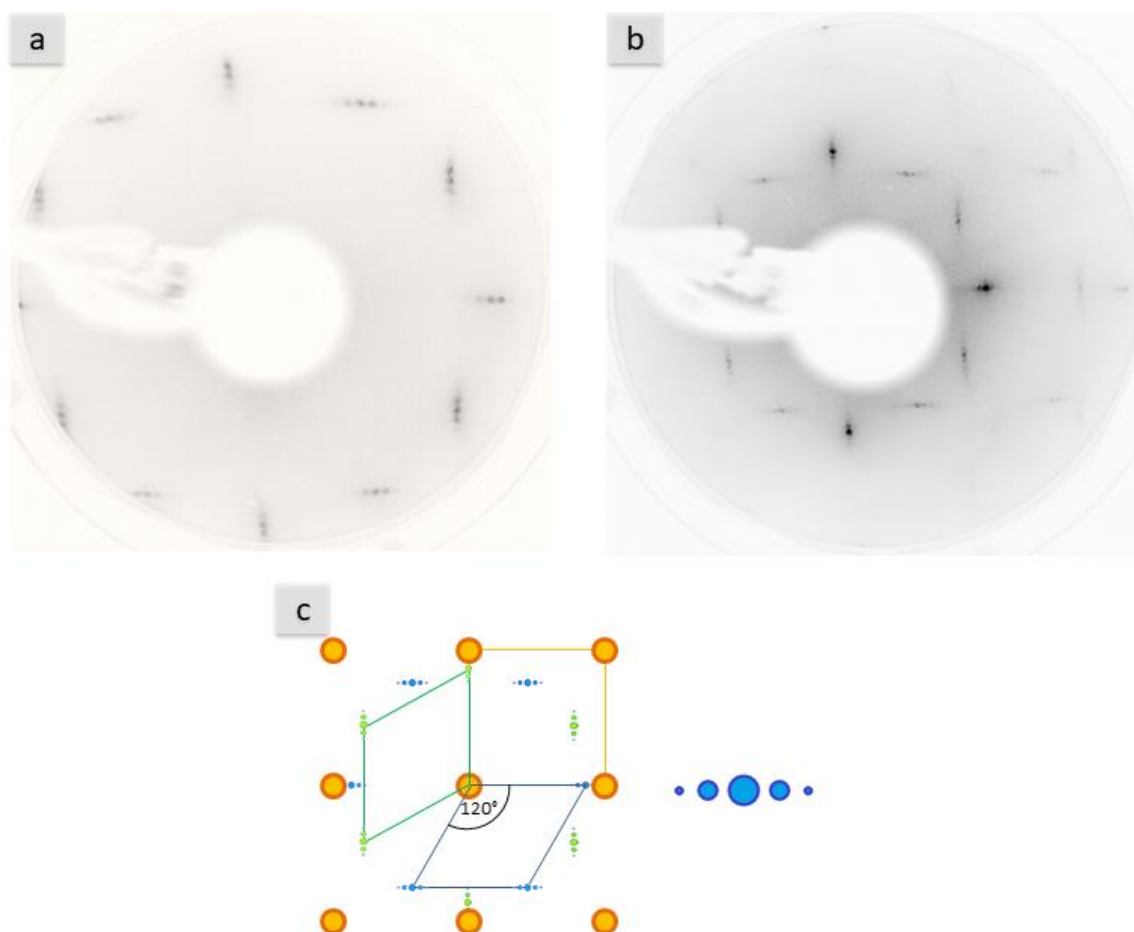
występującą razem z rekonstrukcją. Analiza stałych sieciowych w przestrzeni odwrotnej sugeruje, że ta nadstruktura odpowiada strukturze wąskopaskowej obserwowanej na obrazach STM (Rys. 4.3 (b)), z kątem  $135^\circ$  pasującym do terminacji kątów wysp tlenku. Otrzymana odległość 4.4 nm jest większa od obserwowanej 3.8 nm, co może wynikać z zakrzywienia ekranu LEED bądź ograniczonej rozdzielczości obrazu. Model wzoru dyfrakcyjnego rekonstrukcji ośmiokątnej, razem z geometrią refleksów satelitarnych, zaprezentowano na Rys. 4.3 (c).



Rys. 4.3 (a-b) Wzór dyfrakcyjny LEED rekonstrukcji ośmiokątnej otrzymany po 1szym utlenieniu Fe na Cu(001). Energie wiązki: 45 eV (a) oraz 120 eV (b). (c) Schemat wzoru dyfrakcyjnego przedstawionej struktury: pomarańczowe refleksy odpowiadają refleksom w ułożeniu  $p(1 \times 1)$  pochodzącym od podłoża Cu, niebieskie przedstawiają rekonstrukcję  $c(2 \times 2)$  przypisaną tlenkowi miedzi, zaś zielone przedstawiają dwie domeny rotacyjne  $c(4 \times 2)$  pochodzące od tlenku żelaza. (d) Schemat wzoru LEED dla rekonstrukcji powierzchni  $\text{Mo}_{0.95}\text{Re}_{0.05}(001)$  pasywowanej wodorem, z uwzględnieniem refleksów widocznych (pełne punkty) i wygaszonych (puste okręgi) przy typowej geometrii eksperymentu. Na rysunku zaznaczona została pojedyncza komórka elementarna nadstruktury  $c(4 \times 2)$ . Źródło: [258].

Wzór dyfrakcyjny struktury pasmowej, powstałej po 2gim utlenieniu, jest przedstawiony na Rys. 4.4 (a) i (b) (dla energii wiązki odpowiednio 45 i 120 eV). Na wzór ten składają się dwa zestawy równoległych linii (oba prostopadłe względem siebie), z których każda zawiera szereg okresowo zanikających refleksów. Podobna geometria występuje we wzorach LEED warstw heksagonalnych materiałów wytworzonych na regularnym podłożu, takich jak grafen na folii miedzianej [170], h-BN/Cu(001) [171] czy siarczek molibdenu na folii złotej [172]. Dla układu tlenku żelaza na miedzi, podobny wzór zaobserwowano w pracy [169]

(patrz: rozdział 1.4.2.2). W przypadku analizowanego wzoru, ułożenie refleksów sugeruje obecność dwóch prostopadłych do siebie domen rotacyjnych heksagonalnych wysp na podłożu miedzi, zorientowanych wzdłuż kierunków krystalograficznych  $[110]$  oraz  $[1\bar{1}0]$ .



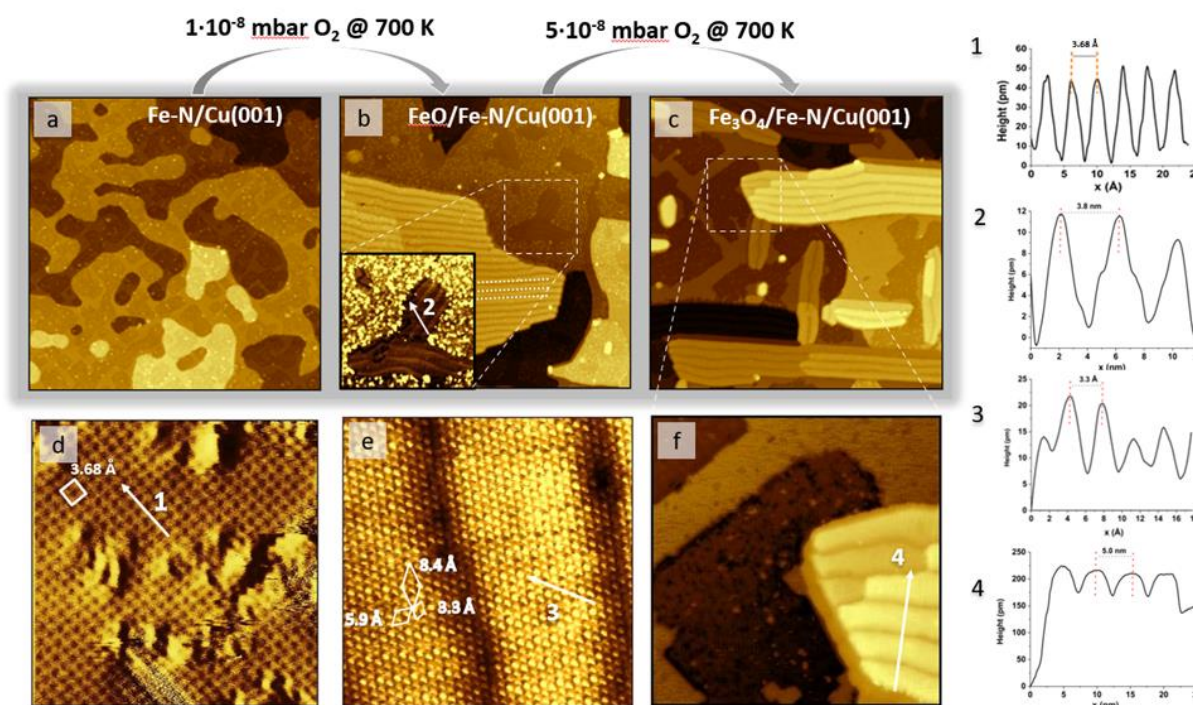
Rys. 4.4 (a-b) Wzór dyfrakcyjny LEED rekonstrukcji pasmowej otrzymany po 2gim utlenieniu Fe na Cu(001). Obrazy uzyskano dla energii wiązki 45 (a) oraz 120 eV (b). (c) Schemat wzoru dyfrakcyjnego przedstawionej struktury: pomarańczowe refleksy odpowiadają podłożu Cu, zaś niebieskie i zielone przedstawiają dwie domeny rotacyjne nadstruktury Moiré, która powstała w wyniku nałożenia gęsto-upakowanej monowarstwy na regularne podłoże.

#### 4.2.2. Utlenianie monowarstwy azotku żelaza na Cu(001)

W kolejnym etapie przeprowadzono eksperyment analogiczny do opisanego w podrozdziale 4.2.1, ale polegający na utlenianiu monowarstwy azotku żelaza na Cu(001) zamiast metalicznego żelaza. Obraz STM otrzymany dla azotku żelaza zaraz po przygotowaniu, z widocznymi charakterystycznymi kwadratowymi i prostokątnymi wyspami osadzonymi w Cu(001), jest pokazany na Rys. 4.5 (a). Wyspy pokrywają ok. 40% powierzchni i są obrócone o  $45^\circ$  względem głównych kierunków krystalograficznych podłoża. Struktura atomowa azotku przedstawiona jest na Rys. 4.5 (d). Wyznaczona z obrazu stała sieci atomowej wynosi  $3.68 \text{ \AA}$  (patrz: profil powierzchniowy 1). Wartość ta jest zgodna ze stałą sieciową cienkiej warstwy  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N ( $a_{\gamma'-\text{Fe}_4\text{N}} = 3.65 \text{ \AA}$  [104]), zaś różnica z wartością podaną w Rozdziale 3.2 wynika z większej ilości naniesionego żelaza. Topografię powierzchni po 1szym utlenianiu przedstawia Rys. 4.5 (b). Na powierzchni w miejscu wysp azotku pojawiły się wyspy



o strukturze zbliżonej do struktury wąskopaskowej obserwowanej w przypadku utlenienia metalicznego żelaza (wstawka na Rys. 4.5 (b)). Szerokość pasków została określona na 3.8 nm, korugacja na 12 pm, a stała sieciowa na 5.8 Å (patrz: profil powierzchniowy 2). Oprócz tego zaobserwowano też obecność większych wysp ze strukturą szerokopaskową, ze średnią szerokością pasków 5.4 nm, korugacją 48 pm i stałą sieciową 3.0/3.3 Å (w zależności od kierunku). Trzeba zaznaczyć, że chociaż na Rys. 4.5 (b) wyspa ta zajmuje duży obszar, to ilość tych wysp na powierzchni była niewielka (na dowolnym obszarze 500×500 nm<sup>2</sup> były co najwyżej trzy takie wyspy).



Rys. 4.5 Obrazy STM (a) monowarstwy azotku żelaza na powierzchni Cu(001), (b) układu po 1szym utlenieniu i (c) układu po 2gim utlenieniu. Wstawka w (b) przedstawia jedną z wysp ze strukturą paskową. Panel (d) przedstawia strukturę atomową azotku żelaza, a (e) rekonstrukcji paskowej obserwowanej po 2gim utlenieniu. Panel (f) pokazuje zbliżenie na rekonstrukcję paskową z obrazu (c). (1-4) Profile powierzchniowe z miejsc zaznaczonych na obrazach (b), (d), (e) oraz (f). Parametry skanowania: (a-c) 200×200 nm<sup>2</sup>,  $U_B = +1.0$  V,  $I_t = 100$  pA; wstawka w (b) 50×50 nm<sup>2</sup>,  $U_B = +1.0$  V,  $I_t = 100$  pA; (d) 10 × 10 nm<sup>2</sup>,  $U_B = +0.5$  V,  $I_t = 700$  pA; (e) 10 × 10 nm<sup>2</sup>,  $U_B = -0.05$  V,  $I_t = 100$  pA; (f) 50 × 50 nm<sup>2</sup>,  $U_B = +1.0$  V,  $I_t = 100$  pA.

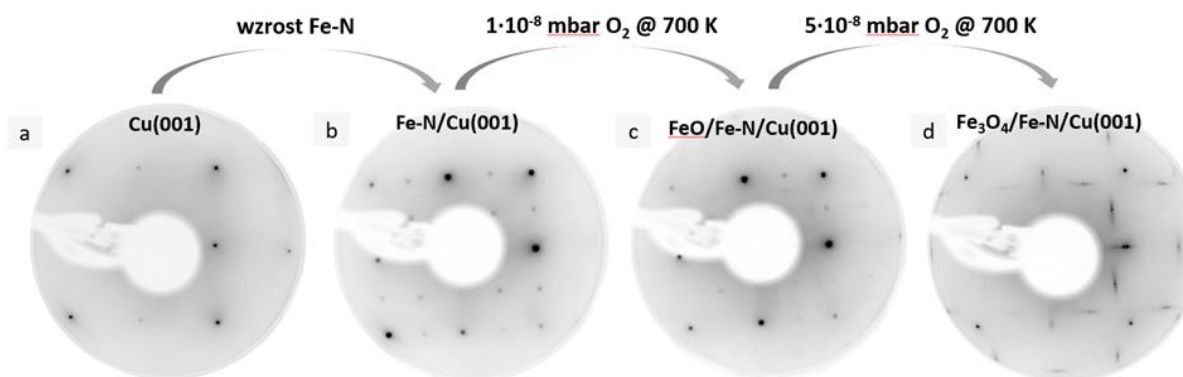
Po 2gim utlenieniu, podobne struktury szerokopaskowe były już obserwowane na całej powierzchni (Rys. 4.5 (c)). Kąt pomiędzy wyspami tlenku i azotku wynosił w przybliżeniu 45°, co pośrednio dowodzi, że tlenek żelaza rośnie równoległe do głównych kierunków krystalograficznych podłoża. Szerokość pasków po 2gim utlenieniu wynosiła 6.2 nm, zaś korugacja struktury 50 pm. Szczegółowy obraz wybranej wielowarstwowej wyspy zaprezentowano na Rys. 4.5 (f). W porównaniu z wyspami tlenku powstałymi w wyniku utleniania metalicznego żelaza, wyspy powstałe poprzez utlenienie azotku żelaza, mimo podobnych warunków utleniania, są większe i występują w większej ilości. Sugeruje to większą podatność azotku żelaza na utlenianie. Obrazy tej struktury uzyskane z atomową rozdzielczością są przedstawione na Rys. 4.5 (e). Można na nich wyróżnić komórki

elementarne o stałych sieciowych 3.3 Å (profil powierzchniowy **3**), 5.9 Å oraz 8.4 Å, co może odpowiadać fazom tlenku żelaza FeO(111), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(111) oraz ( $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ )R45°-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(001). Zestawienie stałych sieciowych struktur powstałych podczas utleniania azotku żelaza zaprezentowano w Tab. 4.2.

Tab. 4.2 Zestawienie stałych sieciowych tlenków żelaza otrzymanych po utlenianiu monowarstwy azotku żelaza na Cu(001).

	1sze utlenianie	2gie utlenianie
<b>Stała sieciowa</b>	3.0/3.3 Å 5.8 Å	3.3 Å 5.9 Å 8.4/8.9 Å
<b>Szerokość pasków</b>	3.8 nm (5.4 nm)	6.2 nm
<b>Korugacja pasków</b>	12 pm	50 pm

Ewolucja wzoru dyfrakcyjnego LEED na różnych etapach eksperymentu jest pokazana na Rys. 4.6. Pierwszy wzór jest identyczny do przedstawionego na Rys. 4.2 (a). Obraz na Rys. 4.6 (b), otrzymany po wytworzeniu monowarstwy azotku żelaza, odpowiada rekonstrukcji p4g(2×2), co jest zgodne z wcześniejszymi badaniami i doniesieniami literaturowymi [94,96,102,104,107,147]. Po 1szym utlenianiu (Rys. 4.6 (c)) refleksy odpowiadające rekonstrukcji p4g(2×2) uległy osłabieniu i pojawiły się refleksy odpowiadające rekonstrukcji pasmowej zbliżonej do tej obserwowanej na Rys. 4.2 (d). Po 2gim utlenianiu (Rys. 4.6 (d)) refleksy od azotku żelaza stały się niezauważalne, natomiast te odpowiadające rekonstrukcji pasmowej uległy znaczącemu wzmocnieniu, skutkując wzorem dyfrakcyjnym niemal identycznym jak zaprezentowany na Rys. 4.2 (d).



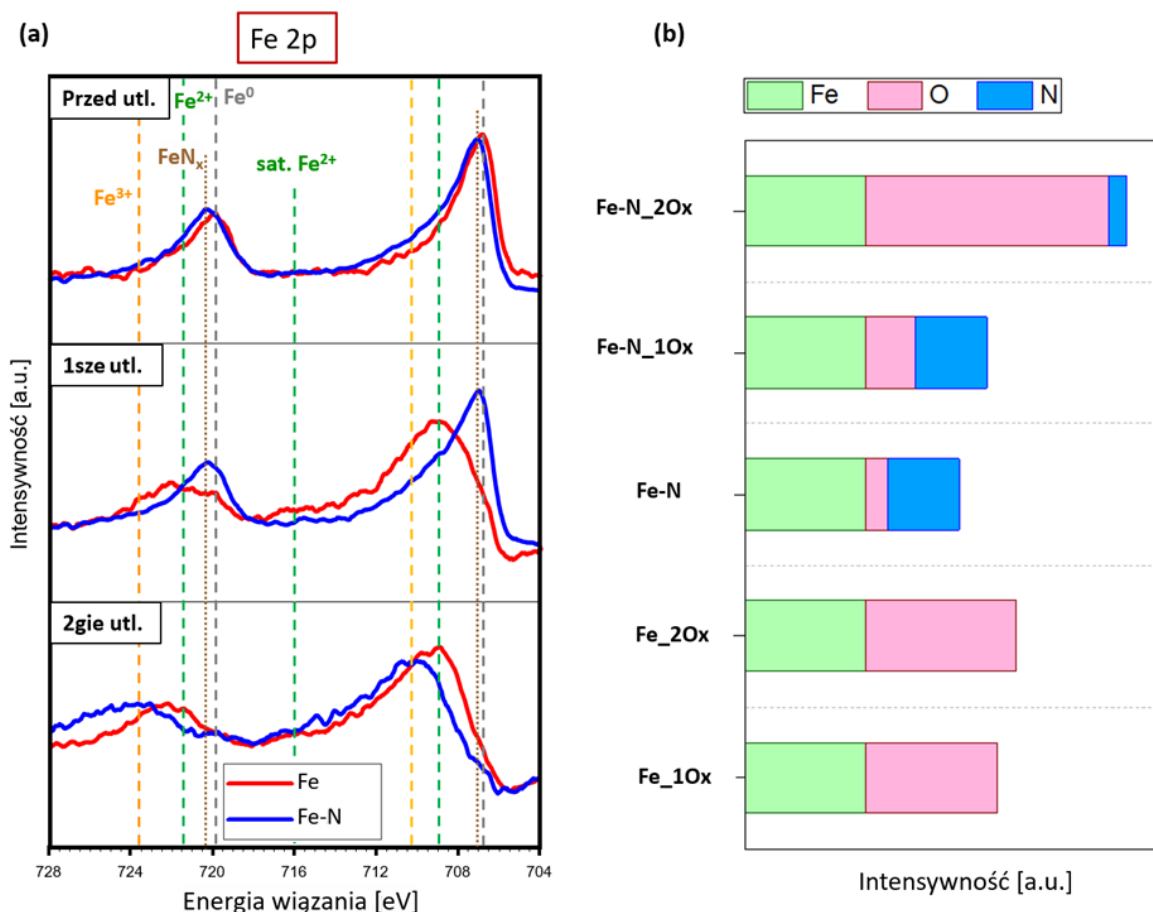
Rys. 4.6 Ewolucja wzoru dyfrakcyjnego LEED na różnych etapach eksperymentu polegającego na utlenianiu monowarstwy azotku żelaza na Cu(001). Wszystkie obrazy zostały otrzymane dla energii wiązki 120 eV. (a) czyste podłoże Cu(001), (b) azotek żelaza na Cu(001), (c) struktura po 1szym utlenianiu i (d) struktura po 2gim utlenianiu.

### 4.3. Analiza struktury chemicznej

W celu uzyskania szczegółowych informacji odnośnie zmian w strukturze chemicznej zachodzących w trakcie utleniania w obu układach, tj. Fe/Cu(001) i monowarstwie azotku żelaza na Cu(001), przeprowadzono badania XPS. Na każdym z etapów eksperymentu



rejestrowano widma Fe 2p, N 1s oraz O 1s, których zestawienie jest zaprezentowane na Rys. 4.7, Rys. 4.8 oraz Rys. 4.9. Widma uzyskane dla próbek metalicznego żelaza i azotku żelaza są opisane odpowiednio jako „Fe” oraz „Fe-N”, widma po 1szym utlenianiu jako „Fe\_1Ox” oraz „Fe-N\_1Ox”, zaś po 2gim utlenianiu jako „Fe\_2Ox” i „Fe-N\_2Ox”. Podczas całego eksperymentu nie zaobserwowano żadnych znaczących zmian w regionie Cu 2p (takich jak pojawienie się dodatkowych komponentów skutkujących zauważalnym poszerzeniem pików). Wszystkie widma zostały skalibrowane na podstawie przejścia metalicznej miedzi Cu 2p<sub>3/2</sub> o energii 932.7 eV [206].



Rys. 4.7 (a) Widma XPS w regionie Fe 2p otrzymane dla metalicznego Fe na Cu(001) oraz monowarstwy azotku żelaza na Cu(001) (na górze), a także obu układów po 1szym (w środku) i 2gim utlenianiu (na dole). Wartości energii wiązania odpowiadające jonom żelaza na różnym stopniu utlenienia, tj. Fe<sup>0</sup>, Fe<sup>2+</sup> i Fe<sup>3+</sup>, są zaznaczone przerywanymi liniami w kolorach szarym, zielonym i pomarańczowym. Przewidywana pozycja komponentu pochodzącego od azotku żelaza zaznaczona jest brązową kropkowaną linią. (b) przedstawia stosunek ilościowy pierwiastków Fe, O oraz N w poszczególnych próbkach wyznaczony na podstawie widm poglądowych (wartości znormalizowane do intensywności żelaza). Pomoc w dopasowaniu widm: Dr. Ying Wang.

W przypadku spektroskopii XPS, analiza sygnału Fe 2p pochodzącego od związków żelaza jest uciążliwa w dopasowaniu ze względu na efekty rozszczepienia multipletowego, piki satelitarne wzbudzone przejściami elektronowymi [260] oraz piki powierzchniowe [215]. Ze względu na powyższe, w widmie Fe 2p przedstawionym na Rys. 4.7 (a) jedynie zaznaczono (przerywanymi liniami) pozycje głównych oczekiwanych dla badanych układów składowych widma: metalicznego żelaza Fe<sup>0</sup> (szary), żelaza na stopniu utlenienia Fe<sup>2+</sup> (zielony) oraz żelaza

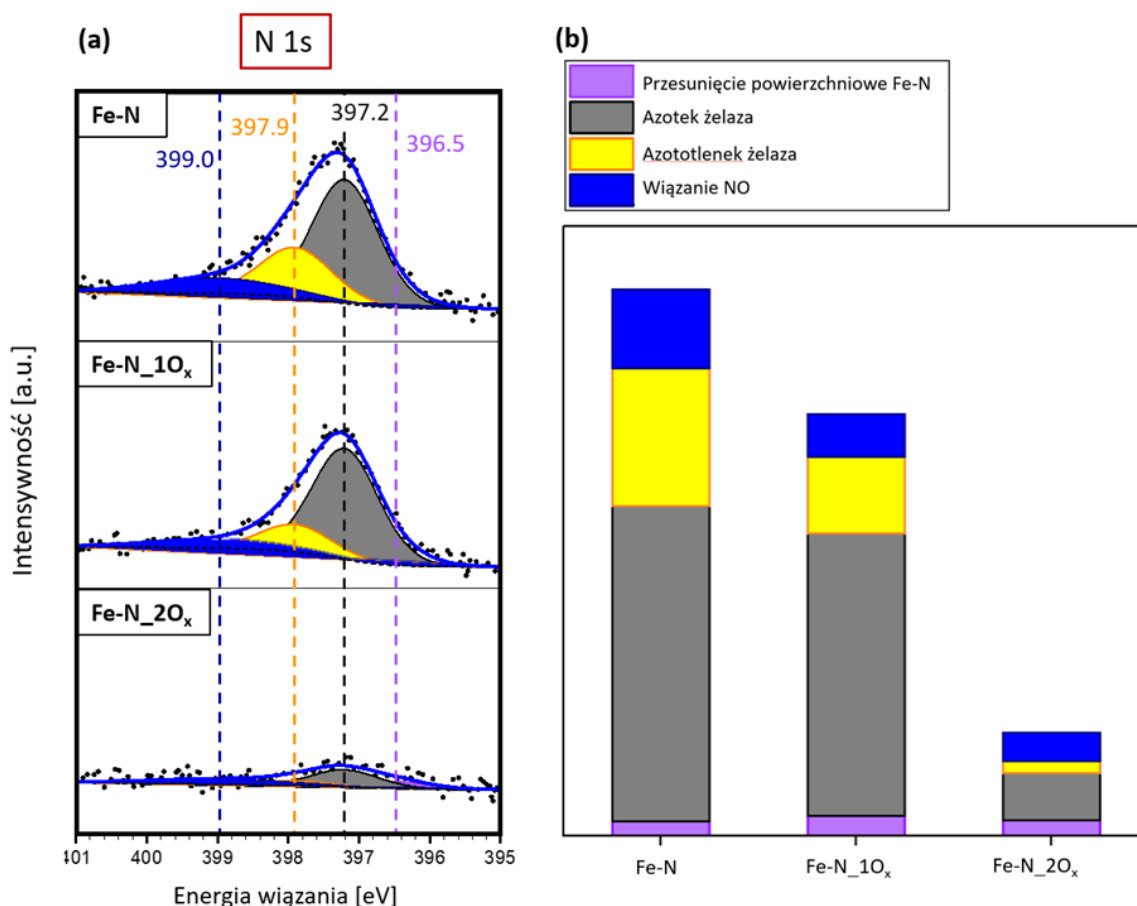
$\text{Fe}^{3+}$  (pomarańczowy). Jak można zauważyć, w widmie Fe/Cu(001) przed utlenianiem można wyróżnić dwie podstawowe składowe: jedną przy energii 706.9 eV oraz drugą przy 719.9 eV. Jest to typowe widmo metalicznego żelaza, z dwoma pikami wynikającymi ze sprzężenia spin-orbita [215,244]. W widmie monowarstwy azotku żelaza składowe te są przesunięte w przybliżeniu o 0.2-0.3 eV w stronę wyższych energii wiązania. Tego typu przesunięcie było obserwowane przez innych autorów także dla grubszych warstw azotku żelaza [244]. Po 1szym utlenieniu różnice między układami stają się znacznie wyraźniejsze. W widmie azotku żelaza można zaobserwować delikatne poszerzenie pików po stronie wysokich energii wiązania, natomiast maksima pików znajdują się w tych samych pozycjach, co przed utlenianiem. Widmo metalicznej warstwy żelaza uległo znacznie wyraźniejszym zmianom, włączając w to przesunięcie maksimów pików w stronę wyższych energii wiązania: do 709.1 eV oraz 722.1 eV. Obserwowane zmiany świadczą o obecności żelaza na stopniach utlenienia  $\text{Fe}^{2+}$  oraz  $\text{Fe}^{3+}$  [244,261]. Po 2gim utlenieniu, widmo Fe 2p układu Fe/Cu(001) uległo zawężeniu, szczególnie od strony niskich energii wiązania. Wynik ten wskazuje na zmniejszony wkład od metalicznego żelaza ( $\text{Fe}^0$ ). Widmo pochodzące od azotku żelaza uległo natomiast poszerzeniu, z przesunięciem maksimów pików w stronę wyższych energii wiązania: do 710.4 eV oraz 723.6 eV. Taka zmiana oznacza pojawianie się w układzie znaczącej ilości jonów  $\text{Fe}^{3+}$  [262,263]. Trzeba zaznaczyć, że stosunkowo duża szerokość sygnału na każdym z widm zarejestrowanych po utlenianiu oznacza obecność atomów żelaza w różnych stanach chemicznych. Poza metalicznym żelazem, azotkiem żelaza oraz różnymi fazami tlenków żelaza, wkład od innych związków żelaza, takich jak np.  $\text{FeOOH}$  czy azototlenek żelaza, może mieć wpływ na kształt linii Fe 2p [215,244,261,263,264]. Taki mieszany charakter jest potwierdzony poprzez brak wyraźnych pików satelitarnych, które są obserwowane dla związków zawierających wyłącznie jony  $\text{Fe}^{2+}$  (przy energiach ok. 716 eV oraz 729 eV) bądź  $\text{Fe}^{3+}$  (energii 719 eV oraz 732 eV).

Rys. 4.7 (b) prezentuje porównanie względnej intensywności sygnałów pochodzących od pierwiastków Fe, N oraz O w próbkach Fe/Cu(001) i  $\text{Fe}_{1.33}\text{N}/\text{Cu}(001)$  po 1szym i 2gim utlenianiu. Wszystkie widma zostały najpierw znormalizowane względem intensywności przejścia miedzi Cu  $2p_{3/2}$ , a linie podzielone przez odpowiadające im współczynniki czułości RSF. Następnie uzyskane wkłady procentowe zostały znormalizowane do sygnału żelaza. Dla układu Fe/Cu(001), po 1szym utlenianiu zaobserwowano pojawienie się znaczącego sygnału od tlenu. Po 2gim utlenianiu zaobserwowano natomiast jedynie nieznaczny wzrost ilości tego pierwiastka w próbce. W przypadku monowarstwy azotku żelaza na Cu(001) efekt był odwrotny, tzn. skład zmienił się nieznacznie po 1szym utlenianiu, za to po 2gim drastycznie wzrósł wkład od tlenu i spadł wkład od azotu. Co więcej, zawartość tlenu w próbce po 2gim utlenianiu była 1.6 razy większa niż dla układu Fe/Cu(001) poddanego takim samym warunkom utleniającym.

Sygnał pochodzący od azotu jest prostszy do interpretacji ze względu na brak pików satelitarnych i pochodzących od rozszczepienia multipletowego. Widmo uzyskane dla monowarstwy azotku żelaza zaraz po przygotowaniu jest zaprezentowane na Rys. 4.8 (a). Widma po 1szym i 2gim utlenieniu przedstawiają odpowiednio Rys. 4.8 (b) i 4.8 (c). Każde z widm udało się dopasować maksymalnie czterema komponentami, które na podstawie danych literaturowych [244,265,266] przypisano:

- azotowi chemicznie związanemu z tlenem ( $\geq 399$  eV);
- azototlenkowi żelaza (397.9 eV);
- azotowi żelaza (397.2 eV);
- nieskoordynowanym atomom azotu (tzw. przesunięcie powierzchniowe, przy 396.5 eV).

W przypadku azotku  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, główny komponent pochodzący od azotu strukturze pojawia się przy energii 398.8 eV [266,267]. Dla grubszych warstw może dojść do przesunięcia pozycji pików N 1s do wartości 396.8 eV, co jest związane z obecnością ładunku jonowego [96]. Na Rys. 4.8 (b) przedstawiono zmiany intensywności poszczególnych składowych w kolejnych etapach eksperymentu. 1sze utlenianie doprowadziło do zmniejszenia intensywności wszystkich komponentów (z wyjątkiem przesunięcia powierzchniowego), natomiast składowa odpowiedzialna za azotek żelaza najmniej straciła na intensywności. Po 2gim utlenianiu sygnał od wszystkich komponentów zmalał, a wkład od wiązania azot-tlen stał się porównywalny z wkładem od azotku żelaza.



Rys. 4.8 (a) widmo XPS N 1s rozłożone na elementy składowe dla czystego Fe-N/Cu(001) (na górze), po 1szym utlenianiu (w środku) oraz po 2gim utlenianiu (na dole). (b) ewolucja intensywności poszczególnych składowych w trakcie eksperymentu. Pomoc w dopasowaniu widm: Dr. Ying Wang.

Widma XPS zarejestrowane w regionie O 1s przedstawia Rys. 4.9 (a). W analizie uwzględniono cztery komponenty składowe widma:

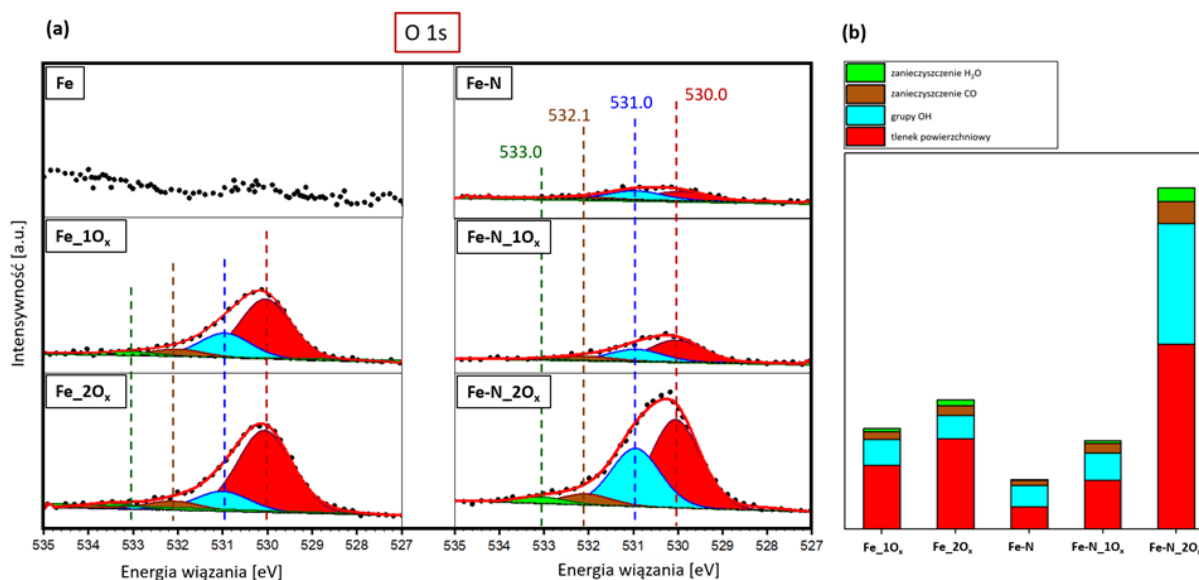
- tlen w strukturze krystalicznej (530.0 eV) [268];
- grupy OH<sup>-</sup> (531.0 eV) [269];

- zaadsorbowane molekuly CO (531.6 eV) [270];
- zaadsorbowane molekuly H<sub>2</sub>O (533.2 eV) [271].

Pierwszy komponent jest bezpośrednio związanym z ekspozycją próbek na tlen molekularny, natomiast pozostałe pochodzą od gazów resztkowych znajdujących się w komorze UHV.

Region O 1s widma XPS przedstawiony jest na Rys. 4.9 (a). W analizie uwzględniono cztery komponenty składowe widma:

- tlen w strukturze krystalicznej (530.0 eV) [268];
- grupy OH<sup>-</sup> (531.0 eV) [269];
- zaadsorbowane molekuly CO (531.6 eV) [270];
- zaadsorbowane molekuly H<sub>2</sub>O (533.2 eV) [271].



Rys. 4.9 (a) Widmo XPS regionu O 1s uzyskane dla układów Fe/Cu(001) oraz Fe<sub>1.33</sub>N/Cu(001) (na górze), próbek po 1szym utlenianiu (w środku) oraz po 2gim utlenianiu (na dole). (b) przedstawia ewolucję intensywności poszczególnych składowych widm na różnych etapach eksperymentu. Pomoc w dopasowaniu widm: Dr. Ying Wang.

W przypadku warstw przed utlenianiem, widmo O 1s uzyskane dla próbki Fe/Cu(001) jest niemal na poziomie tła, zaś w widmie Fe<sub>1.33</sub>N/Cu(001) można już wyróżnić różne komponenty. Po 1szym utlenianiu, intensywność sygnału O 1s w próbce Fe/Cu(001) znacząco wzrosła, zaś dla azotku żelaza wzrost był nieznaczny. Odwrotna zależność zachodzi w przypadku 2giego utleniania. Może to świadczyć o tym, że azotek żelaza wymaga większego potencjału chemicznego niż metaliczne żelazo by ulec utlenieniu. Porównanie intensywności poszczególnych komponentów na kolejnych etapach eksperymentu przedstawia Rys. 4.9 (b). W przypadku metalicznego żelaza, komponent odpowiedzialny za grupę OH<sup>-</sup> traci na intensywności po drugim utlenianiu, natomiast pozostałe ulegają wzmocnieniu na każdym etapie utleniania. Jedną z możliwych interpretacji tego faktu jest zwiększenie ilości tlenku żelaza (więcej tlenu w strukturze krystalicznej) oraz zwiększająca się powierzchnia odsłoniętego podłoża Cu (gdzie może dojść do adsorpcji CO i H<sub>2</sub>O z gazów resztkowych)

[250,272,273]. W przypadku azotku żelaza, wszystkie komponenty zyskują na intensywności na każdym etapie procesu. Po 2gim utlenianiu wkład od grup OH<sup>-</sup> stanowi 35% całkowitego sygnału tlenu (dla porównania, po 2gim utlenianiu ten sam komponent dla widma próbki Fe/Cu(001) stanowi 18% całkowitego sygnału). Może to świadczyć o tym, że tlenek żelaza powstały w wyniku utleniania azotku żelaza rośnie z terminacją powierzchniową, która promuje adsorpcję grup OH<sup>-</sup>.

#### 4.4. Określenie możliwego mechanizmu reakcji utleniania monowarstwy azotku żelaza na Cu(001)

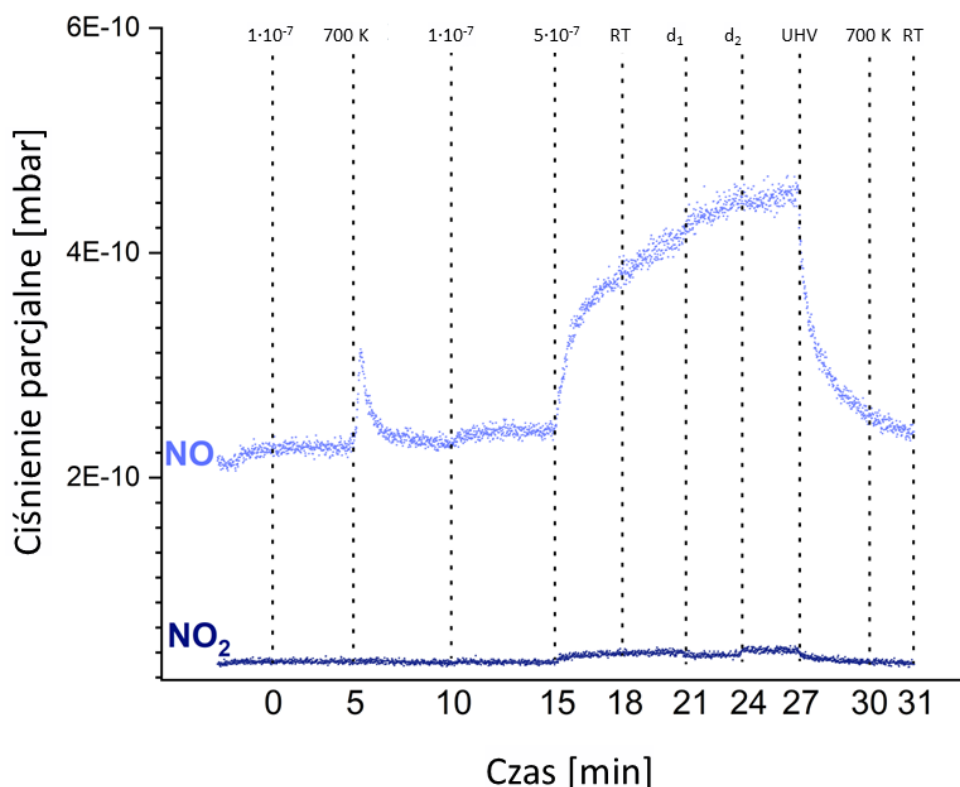
W celu zbadania przebiegu reakcji utleniania monowarstwy azotku żelaza na Cu(001), przeprowadzono eksperyment QMS polegający na analizie molekuł desorbujących z powierzchni próbki w trakcie utleniania azotku w tlenie molekularnym w podwyższonej temperaturze. Eksperyment z użyciem ciśnień podanych w rozdziale 4.1 zakończył się niepowodzeniem – urządzenie nie zarejestrowało żadnych zmian w ciśnieniu parcjale badanych mas cząsteczkowych (prawdopodobnie z uwagi na niewielką ilość molekuł desorbujących w jednostce czasu). W związku z tym, ciśnienie na kolejnych etapach eksperymentu zwiększono dziesięciokrotnie: do odpowiednio  $1 \times 10^{-7}$  mbar oraz  $5 \times 10^{-7}$  mbar. Poszczególne etapy eksperymentu (oraz czas ich rozpoczęcia od początku pomiaru) wyglądały następująco:

- I. wprowadzenie O<sub>2</sub>  $1 \times 10^{-7}$  mbar (0 min);
- II. podniesienie temperatury podłoża do 700 K (5 min);
- III. ustabilizowanie ciśnienia na poziomie  $1 \times 10^{-7}$  mbar (10 min);
- IV. podniesienie ciśnienia tlenu do  $5 \times 10^{-7}$  mbar (15 min);
- V. wyłączenie wygrzewania podłoża (18 min);
- VI. zwiększenie odległości próbka-głowica o 20 mm, oznaczone jako  $d_1$  (21 min);
- VII. powrót do optymalnego dystansu próbka-głowica, oznaczone jako  $d_0$  (24 min);
- VIII. zamknięcie dopływu tlenu (27 min);
- IX. dodatkowe wygrzewanie próbki w 700 K (30 min);
- X. wyłączenie wygrzewania (31 min).

Głównymi spodziewanymi produktami utleniania azotku żelaza były NO, NO<sub>2</sub> oraz N<sub>2</sub>. W żadnym z eksperymentów nie zaobserwowano natomiast desorpcji N<sub>2</sub>. Widmo QMS zarejestrowane dla mas atomowych odpowiadających molekułom NO oraz NO<sub>2</sub> przedstawiono na Rys. 4.10. Pierwsze wprowadzenie tlenu nie spowodowało żadnych znaczących zmian ciśnienia parcjale tlenków azotu. Po podniesieniu temperatury podłoża zarejestrowano gwałtowny skok ciśnienia parcjale NO (wzrost o ~45% względem poziomu startowego). Po kilku minutach poziom sygnału wrócił to stanu początkowego. W tym czasie ciśnienie NO<sub>2</sub> nie wykazywało żadnych zmian. Zwiększenie ciśnienia tlenu do  $5 \times 10^{-7}$  mbar spowodowało wzrost sygnałów pochodzących od obu monitorowanych gazów – może to wynikać ze zwiększonej wydajności reakcji, ale również z podniesienia poziomu tła, szczególnie że obniżenie temperatury nie wpływało na obserwowane ciśnienia parcjale. W celu zweryfikowania źródła wzrostu sygnałów zwiększono dystans głowica-próba o 20 mm, co skutkowało spadkiem ciśnienia parcjale NO<sub>2</sub>, podczas gdy sygnał od NO pozostawał niezmienny. Ponowne



ustawienie odległości w pozycji wyjściowej pokazuje z kolei odwrotną zależność. Powyższe oznacza, że wzrost ciśnienia tlenu prowadzi do syntezy  $\text{NO}_2$  na powierzchni próbki, natomiast wzrost sygnału  $\text{NO}$  najprawdopodobniej związany jest ze wzrostem poziomu tła. Odciecie dopływu tlenu do komory przywróciło poziom sygnałów pochodzących od obu gazów do wartości początkowej, zaś dodatkowe wygrzewanie w 700 K w warunkach UHV nie prowadziło do pojawienia się znaczących zmian w widmach.



Rys. 4.10 Widmo QMS w funkcji czasu podczas utleniania cienkiej warstwy azotku żelaza.

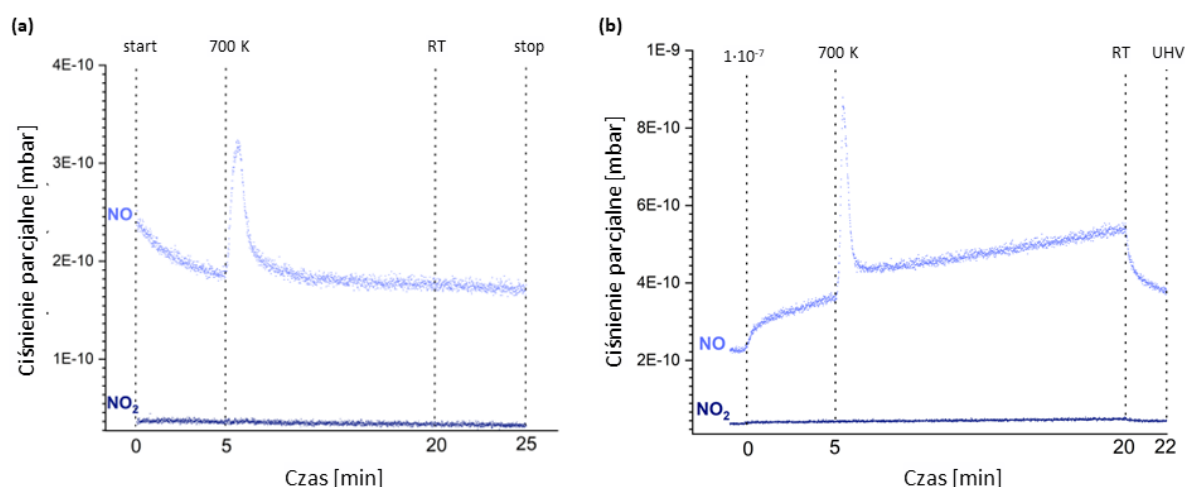
Jak wspomniano wcześniej, badania XPS wykazały dużą ilość grup hydroksylowych na powierzchni azotku żelaza. W celu określenia, czy grupy  $\text{OH}^-$  mają wpływ na syntezę  $\text{NO}$  bądź  $\text{NO}_2$ , przeprowadzono dodatkową serię eksperymentów QMS z wykorzystaniem pary wodnej. Azotek żelaza został najpierw wystawiony na opary  $\text{H}_2\text{O}$  o ciśnieniu  $5 \times 10^{-7}$  mbar (ekspozycja została przeprowadzona w śluzie załadowczej, tak aby uniknąć kontaminacji komory analitycznej), a następnie zostały przeprowadzone pomiary QMS. W pierwszym próbkę została podgrzana do 700 K w warunkach UHV, zaś w drugim wygrzewanie odbywało się przy ciśnieniu  $5 \times 10^{-7}$  mbar  $\text{NO}$  oraz  $10^{-7}$  mbar  $\text{NO}_2$  tlenu molekularnego. Trzeba zaznaczyć, że eksperymenty przeprowadzone zostały na tym samym układzie, tzn. ta sama próbka została wystawiona najpierw na opary wody i wygrzana w warunkach UHV, a następnie wygrzana w tlenie molekularnym.

W obu przypadkach etapy eksperymentu QMS wyglądały następująco:

- I. rozpoczęcie pomiaru (0 min);
- II. podniesienie temperatury podłoża do 700 K (5 min);

- III. wyłączenie wygrzewania podłoża (20 min);
- IV. koniec eksperymentu (22-25 min).

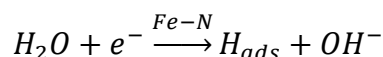
Widma QMS zarejestrowane w trakcie eksperymentów przedstawiono na Rys. 4.11. W obu przypadkach doszło do gwałtownego skoku ciśnienia NO przy podniesieniu temperatury, identycznie jak w przypadku utleniania z wykorzystaniem wyłącznie O<sub>2</sub>. Po ekspozycji na parę wodną ciśnienie osiągnęło 74% wartości bazowej, zaś podczas eksperymentu pod ciśnieniem tlenu wzrost sygnału wyniósł ponad 140%. Oznacza to, że grupy OH<sup>-</sup> nie tylko przyczyniają się do syntezy NO, ale zwiększają też intensywność reakcji z tlenem molekularnym. Może to być związane z „aktywowaniem” układu poprzez tworzenie defektów azotowych przez desorbujące grupy OH<sup>-</sup>. W obu przypadkach NO<sub>2</sub> jest rejestrowane tylko przy zwiększonym ciśnieniu tlenu, sygnał ten nie reaguje natomiast na zmianę temperatury.



Rys. 4.11 Widma QMS w funkcji czasu uzyskane dla monowarstwy azotku żelaza na Cu(001) poddanej ekspozycji na parę wodną. (a) wygrzewanie w UHV; (b) wygrzewanie w O<sub>2</sub>.

Eksperymenty QMS pokazują, że na powierzchni azotku żelaza zachodzi skomplikowana reakcja chemiczna. W przypadku samego tlenu, może ona uwzględniać m.in. dysocjację molekuł O<sub>2</sub> na odkrytych obszarach podłoża Cu(001) i reakcję powstałych atomów z azotem w azotku żelaza lub też bezpośrednią reakcję molekuł O<sub>2</sub> z powierzchnią azotku. W przypadku układu aktywowanego ekspozycją na parę wodną scenariuszy może być więcej. Poniżej przedstawione są przykładowe schematy reakcji.

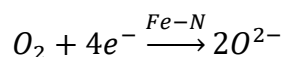
Na początku molekuły wody zaadsorbowane na powierzchni azotku żelaza mogą ulegać tzw. dysocjacji Volmera:



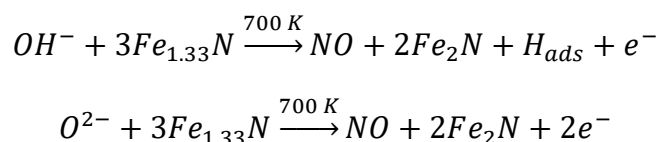
W momencie składania niniejszej rozprawy nie było artykułów opisujących dysocjację wody na powierzchniach azotków żelaza. Istnieją natomiast doniesienia dotyczące dysocjacji molekuł H<sub>2</sub>O na powierzchni azotków innych metali przejściowych, takich jak Co<sub>3</sub>N [274], MoN [275] czy Ni<sub>3</sub>N [276]. W tych przypadkach zaadsorbowany wodór ulatnia się z powierzchni poprzez syntezę wodoru molekularnego. Może się to odbyć albo poprzez tzw. reakcję Volmera-Heyrovskyego (reakcja zaadsorbowanego wodoru z inną molekułą wody)

bądź też reakcję Volmera-Taufela (reakcja między dwoma zaadsorbowanymi atomami wodoru).

Źródłem tlenu, oprócz grup hydroksylowych, może być tlen molekularny zaadsorbowany na powierzchni. Istnieją doniesienia o możliwej dysocjacji tlenu na powierzchni azotku żelaza [24,277,278]. Co więcej, azotek żelaza w tej reakcji wykazuje aktywność katalityczną porównywalną z katalizatorami bazującymi na platynie. Reakcja ta wygląda następująco:

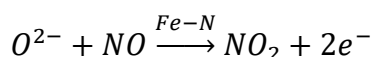


Niezależnie od źródła tlenu, synteza tlenku azotu (II) jest reakcją endotermiczną, co oznacza, że po zwiększeniu temperatury następuje gwałtowne wzmocnienie reakcji. Zakładając, że rozważania dotyczące struktury krystalograficznej azotku żelaza zawarte w Rozdziale 3 są prawidłowe, reakcja syntezy NO wyglądałaby następująco:

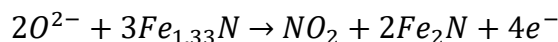


Reakcja ta ma charakter dynamiczny i zachodzi od razu po podniesieniu temperatury (po kilku minutach ciśnienie parcjale NO wraca do poziomu bazowego).

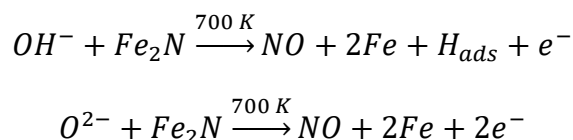
W przeciwieństwie do NO, synteza tlenku azotu (IV) jest niezależna od temperatury i zachodzi wyłącznie przy zwiększonym ciśnieniu tlenu. Możliwe są dwa przebiegi reakcji prowadzące do powstania molekuly NO<sub>2</sub>. Pierwszy uwzględnia dodatkowe utlenienie molekuly tlenku azotu (II) poprzez reakcję z jonem tlenu na powierzchni:



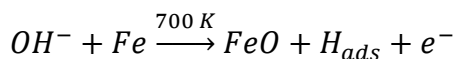
Drugą możliwością jest bezpośrednia reakcja syntezy:

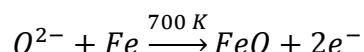


W powyższych równaniach reakcji dochodzi do redukcji azotku żelaza Fe<sub>1.33</sub>N do postaci Fe<sub>2</sub>N. Jak pokazały widma XPS, azotek ten ulega przemianie w tlenek żelaza podczas wygrzewania w tlenie. W związku z tym, można założyć, że proces ten przebiega dwuetapowo: w pierwszym etapie dochodzi do rozkładu azotku żelaza do postaci metalicznego żelaza:



natomiast w drugim metaliczne żelazo ulega utlenieniu:





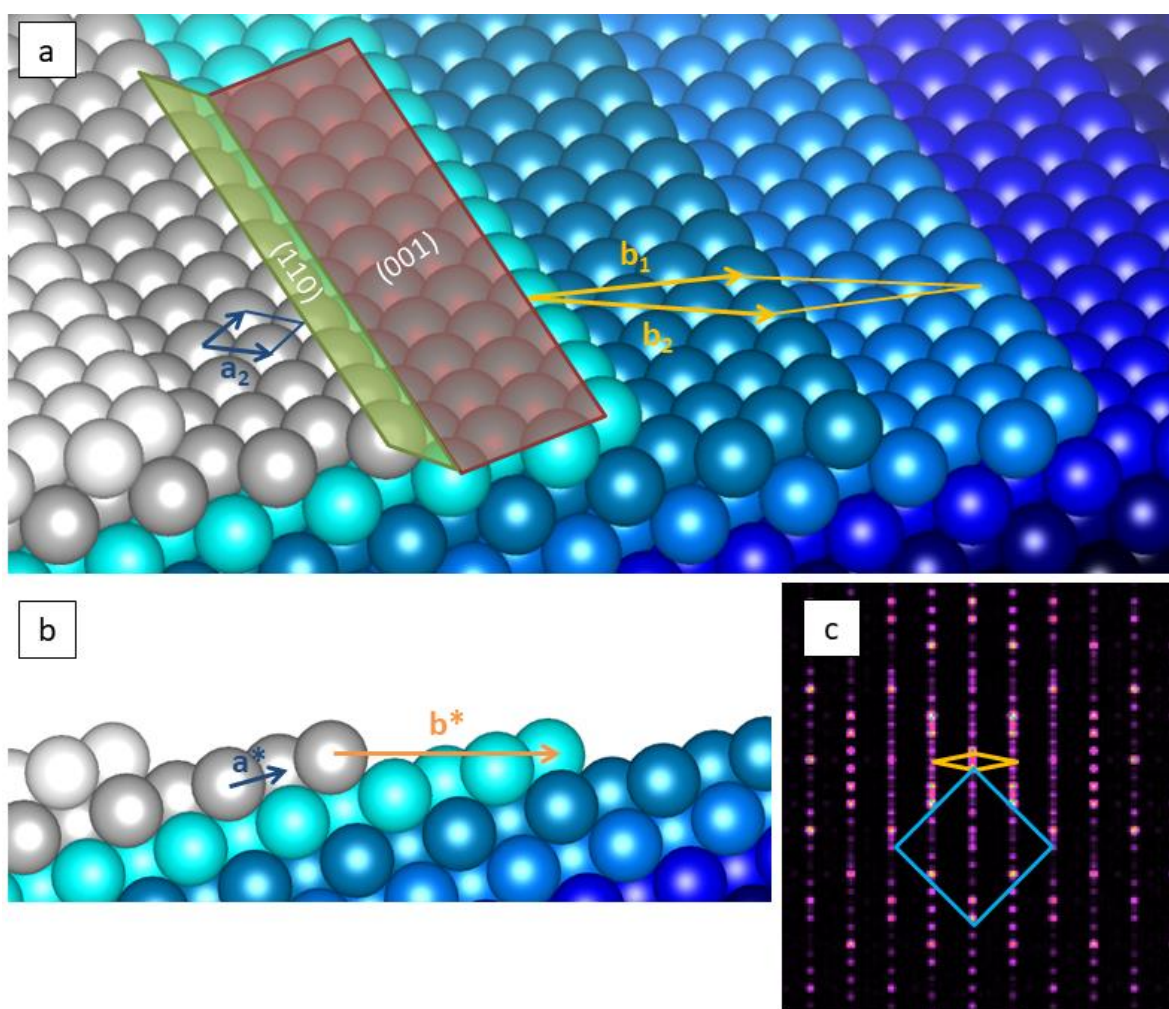
Należy tutaj zaznaczyć, że bezpośrednie utlenienie azotku żelaza do tlenku żelaza nie jest wykluczone na podstawie danych uzyskanych w ramach przeprowadzonych badań.

#### 4.5. Podsumowanie

Niniejszy rozdział przedstawił proces utleniania monowarstwy azotku żelaza na Cu(001) z wykorzystaniem tlenu molekularnego i pary wodnej. Proces ten został porównany z analogicznym procesem przeprowadzonym na ultracienkiej warstwie metalicznego żelaza na tym samym podłożu. W przypadku niewielkiego ciśnienia parcjalego tlenu ( $1 \times 10^{-8}$  mbar) azotek żelaza wykazuje mniejszą aktywność chemiczną niż metaliczne żelazo, natomiast przy wyższym ciśnieniu ( $5 \times 10^{-8}$  mbar) zależność jest odwrotna. Jak wykazały pomiary STM oraz LEED, tlenek powstały podczas utleniania azotku żelaza charakteryzuje się identyczną strukturą krystalograficzną co tlenek żelaza bezpośrednio wytworzony na Cu(001). Transformacja azotku w tlenek objawia się zmianą kształtu widma XPS Fe 2p związaną z pojawieniem się komponentów od strony wysokich wartości energii wiązania, jak również pojawieniem się sygnału O 1s kosztem N 1s. Przeprowadzona seria eksperymentów QMS wykazała, że reakcja utleniania uwzględnia syntezę NO przy podwyższonej temperaturze próbki oraz NO<sub>2</sub>, która jest niezależna od temperatury, ale zachodzi wyłącznie przy podwyższonym ciśnieniu tlenu ( $5 \times 10^{-7}$  mbar). Ekspozycja na parę wodną przed utlenianiem prowadzi do zwiększenia aktywności układu. Wszystkie powyższe wyniki pozwoliły zaproponować kilka modeli reakcji utleniania azotku żelaza.

## 5. Kierunkowy wzrost związków żelaza na wicynalnej powierzchni miedzi: od tlenków do azotków żelaza

Poniższy rozdział przedstawia badania nad strukturą i właściwościami tlenków żelaza na podłożu monokrystalicznym Cu(410). Powierzchnia ta jest powierzchnią wicynalną (zwana także „wysokoindeksową”, od wysokiego indeksu Millera). Składa się ona z wąskich – czteroatomowych – tarasów o strukturze Cu(001) rozdzielonych dwuatomowymi pasmami Cu(110) (patrz: Rys. 5.1 (a)). Badania te są badaniami wstępnymi przed wytworzeniem azotków żelaza w pasków bądź wstęg zamiast wysp lub warstwy. Tego typu układy mogą charakteryzować się dwukrotną anizotropią magnetyczną [279], co może znaleźć potencjalne zastosowania w spintronice.



Rys. 5.1 (a) Model powierzchni Cu(410), z zaznaczonymi tarasami (001) i (011) oraz wektorami  $(1 \times 1)$  dla płaszczyzn (001)  $a_i$  i (410)  $b_i$ . (b) Widok równoległy do powierzchni modelu Cu(410). (c) Dwuwymiarowa FFT powierzchni Cu(410) przedstawiająca przewidywany wzór dyfrakcyjny LEED.

Rzeczywista powierzchnia Cu(410) ulega rekonstrukcji i zamiast struktury składającej się z wąskich tarasów atomowych powstaje pofalowana struktura równoległa do płaszczyzny krystalograficznej. Możliwa jest przemiana tej rekonstrukcji w pożądaną powierzchnię wicynalną, taką jak na Rys. 5.1, poprzez adsorpcję atomów gazów, na przykład tlenu [280–282]. W tym przypadku atomy tlenu wbudowują się pomiędzy atomy miedzi w pierwszym



i trzecim rzędzie, licząc od krawędzi tarasu [283]. Ze względu na konieczność absorpcji tlenu w celu uzyskania takiej struktury jest ona czasami zapisywana w literaturze jako O-Cu(410) albo Cu(410)-O [283–285].

Rozdział ten można podzielić na cztery podrozdziały. W pierwszym umieszczono szczegółowy opis części eksperymentalnej badań. W podrozdziale 5.2 zawarto analizę strukturalną tlenków żelaza wraz ze wzrostem pokrycia, przeprowadzoną za pomocą metod STM oraz LEED. Podrozdział 5.3 zawiera z kolei analizę XPS otrzymanych struktur. Ostatni podrozdział zawiera krótkie podsumowanie otrzymanych wyników oraz przedstawia perspektywy kontynuacji badań.

## 5.1. Szczegóły eksperymentu

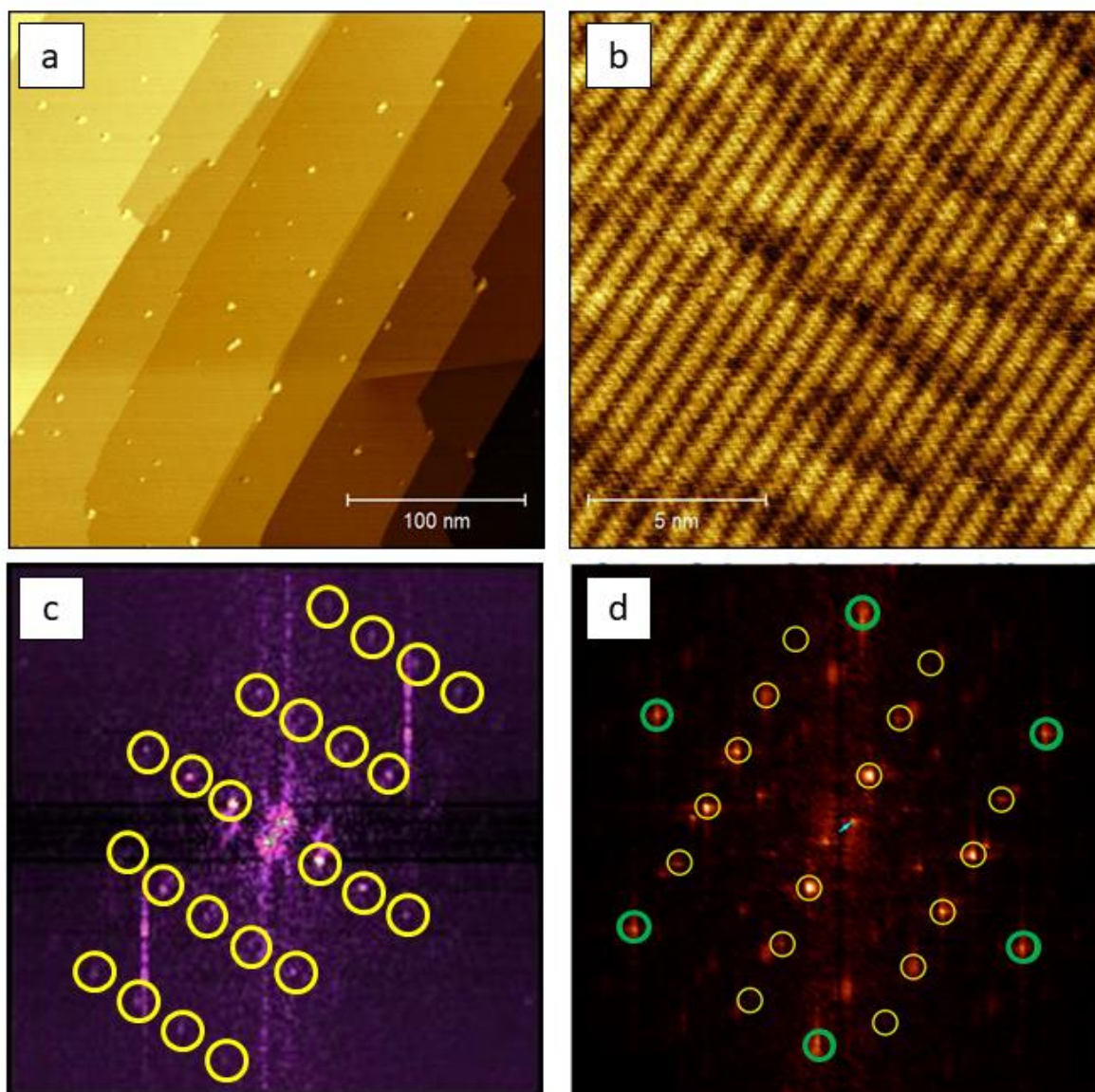
Całość badań opisana w niniejszym rozdziale przeprowadzona została w komorze UHV opisanej w Rozdziale 2.3. Monokryształ Cu(014) (SPL, polerowany do szorstkości  $<0.03\ \mu\text{m}$ , o dokładności orientacji krystalograficznej  $<0.1^\circ$  i czystości 99.9999%) był oczyszczany poprzez wielokrotne cykle bombardowania jonami argonu  $\text{Ar}^+$  (99.999% czystości, Linde) przyspieszonymi do energii 1 keV, wygrzewania w tlenie molekularnym (99.999% czystości, Linde) oraz w warunkach UHV w temperaturze  $\sim 850\ \text{K}$ . Czystość i uporządkowanie krystaliczne podłoża było potwierdzane metodami STM, LEED oraz XPS.

Tlenek żelaza był wytwarzany na podłożu zrekonstruowanym poprzez ekspozycję czystego kryształu na tlen molekularny o ciśnieniu parcjale  $1 \times 10^{-6}\ \text{mbar}$  przy temperaturze podłoża 850 K przez 15 min (doza 1200 L). Wzrost tlenku uwzględniał naparowanie żelaza (99.995% czystości, Alfa Aesar) w temperaturze pokojowej na powierzchnię i następne jego utlenienie poprzez wygrzanie w  $1 \times 10^{-6}\ \text{mbar}\ \text{O}_2$  w temperaturze 850 K przez 15 min. W kolejnych etapach eksperymentu nanoszono odpowiednio 1.3, 2.7 oraz 5.3 ML Fe, które to ilości sumowały się do całkowitych pokryć wynoszących odpowiednio 1.3, 4 oraz 9.3 ML. Badania XPS przeprowadzono dla próbki tlenku żelaza o sumarycznej zawartości 19 ML naniesionego żelaza oraz dla dwóch próbek referencyjnych: Fe naniesionego na czyste podłoże Cu(410) w temperaturze pokojowej oraz zrekonstruowanego kryształu Cu(410) (wygrzanego w  $1 \times 10^{-6}\ \text{mbar}\ \text{O}_2$  w temperaturze 850 K przez 30 min). Struktura wytworzonych układów była badana z wykorzystaniem metod STM, LEED i XPS.

## 5.2. Ewolucja struktury tlenku żelaza

Obraz STM powierzchni Cu(410) po ekspozycji na tlen jest przedstawiony na Rys. 5.2 (a). Topografia przypomina typową strukturę powierzchni monokrystalicznego metalu, z charakterystycznymi tarasami atomowymi. W trakcie zmniejszania obszaru skanowania, Rys. 5.2 (b), można jednak zaobserwować, że tarasy nie są atomowo płaskie, lecz pokryte paskową strukturą. Szerokość tych pasków wynosi  $d=7.6\ \text{\AA}$ , co jest wielkością zbliżoną do geometrycznej szerokości tarasu (001) na powierzchni wicynalnej Cu(410) ( $d=7.45\ \text{\AA}$ ). Rys. 5.2 (c) przedstawia widmo FFT uzyskane poprzez transformatę obrazu przedstawionego na Rys. 5.2 (b). Widmo to jest niemal identyczne do dwuwymiarowego FFT wykonanego dla modelu graficznego tej struktury (Rys. 5.1 (c)). Dla porównania, na Rys. 5.2 (d) zamieszczono

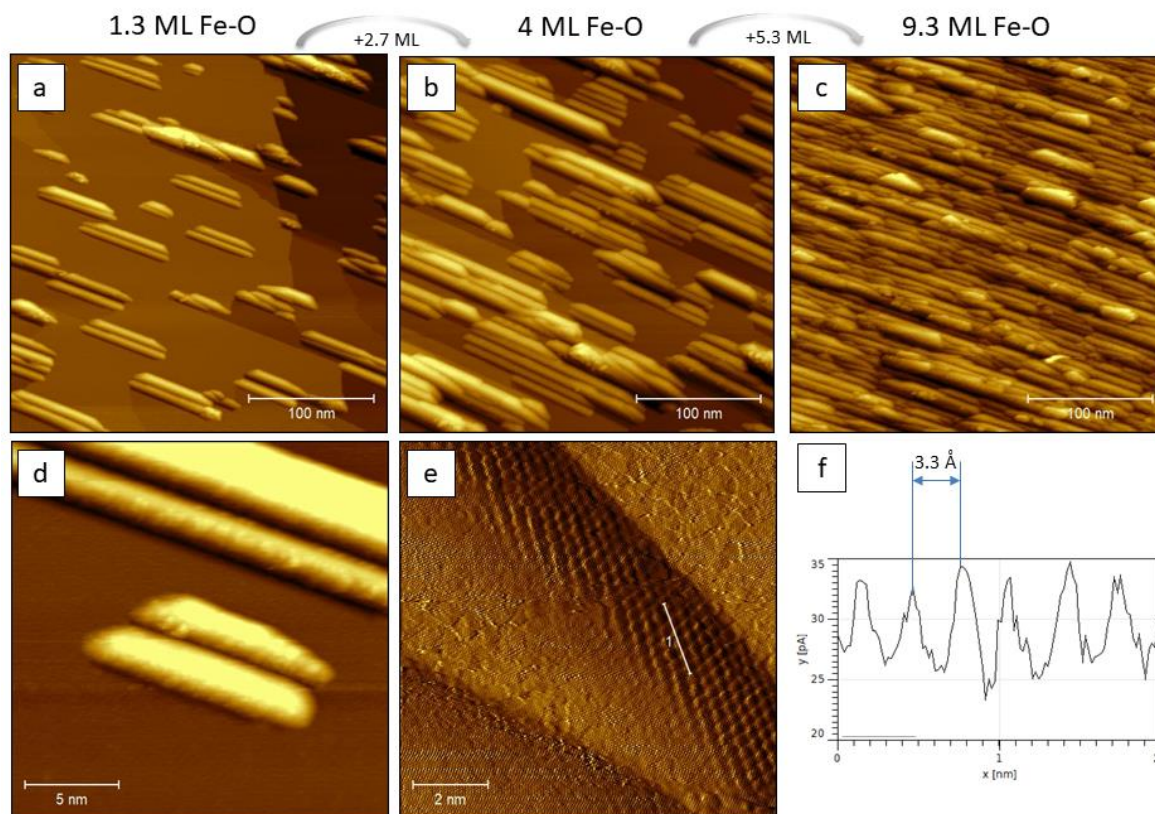
opublikowaną w literaturze transformatę FFT uzyskaną dla grafenu wytworzonego na powierzchni Cu(410) [285].



Rys. 5.2 (a) Obraz STM przedstawiający powierzchnię Cu(410). (b) Obraz STM z rozdzielczością atomową, prezentujący strukturę powierzchni wicynalnej. Parametry skanowania: (a)  $300 \times 300 \text{ nm}^2$ ,  $U_B = -1.0 \text{ V}$ ,  $I_t = 100 \text{ pA}$ ; (b)  $15 \times 15 \text{ nm}^2$ ,  $U_B = -1.0 \text{ V}$ ,  $I_t = 100 \text{ pA}$ . (c) Dwuwymiarowe FFT otrzymane z obrazu (b). Na żółto zaznaczono refleksy pochodzące od powierzchni wicynalnej. (d) Dwuwymiarowe FFT otrzymane dla struktury grafenu na Cu(410). Na żółto zaznaczono refleksy pochodzące od powierzchni wicynalnej, zaś na zielono refleksy pochodzące od grafenu. Źródło: [285].

Na Rys. 5.3 przedstawiono obrazy STM wysp tlenku żelaza wytworzonych na podłożu Cu(410). Obrazy (a-c) pokazują ewolucję strukturalną układu podczas zwiększania pokrycia podłoża tlenkiem. W przeciwieństwie do tlenku żelaza na powierzchni Cu(001) [153], na kryształach Cu(410) nie zaobserwowano powstawania różnych domen rotacyjnych rosnącego materiału, a wszystkie obserwowane wyspy na powierzchni były zorientowane równolegle do siebie. Jest to najprawdopodobniej związane z anizotropową strukturą podłoża, aczkolwiek w momencie składania niniejszej pracy nie posiadano obrazu STM zawierającego jednocześnie

wyspę tlenku żelaza oraz paskową rekonstrukcję podłoża, co czyni jednoznaczne określenie orientacji między wyspami i podłożem niemożliwym. Zaobserwowano jednak, że makroskopowa struktura podłoża uległa częściowej przebudowie, co doprowadziło do pojawienia się krawędzi atomowych biegnących w różnych kierunkach.



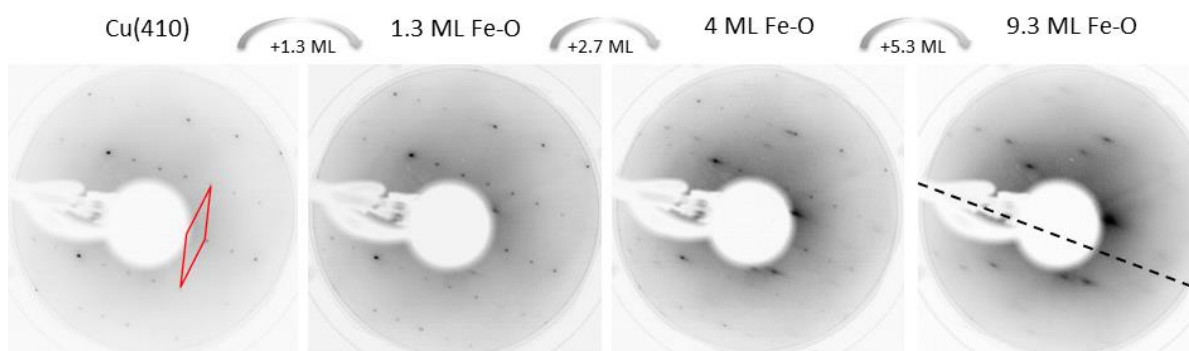
Rys. 5.3 Obrazy STM wysp tlenku żelaza wytworzonych na podłożu Cu(410). (a) 1.3 ML pokrycia; (b) 4 ML pokrycia; (c) 9.3 ML pokrycia. (d) Obraz pojedynczej wyspy tlenku żelaza uzyskany dla pokrycia 1.3 ML. (e) Obraz prądowy wyspy tlenku żelaza z widoczną strukturą atomową, uzyskany dla pokrycia 0.6 ML. (f) Profil powierzchniowy zaznaczony na obrazie (e). Parametry skanowania: (a)  $300 \times 300 \text{ nm}^2$ ,  $U_B = +0.5 \text{ V}$ ,  $I_t = 100 \text{ pA}$ ; (b)  $300 \times 300 \text{ nm}^2$ ,  $U_B = +1.0 \text{ V}$ ,  $I_t = 1 \text{ nA}$ ; (c)  $300 \times 300 \text{ nm}^2$ ,  $U_B = -0.1 \text{ V}$ ,  $I_t = 1 \text{ nA}$ ; (d)  $15 \times 15 \text{ nm}^2$ ,  $U_B = -0.5 \text{ V}$ ,  $I_t = 100 \text{ pA}$ ; (e)  $10 \times 10 \text{ nm}^2$ ,  $U_B = -1.0 \text{ V}$ ,  $I_t = 100 \text{ pA}$ .

Rys. 5.3 (e) przedstawia obraz STM uzyskany z atomową rozdzielczością dla jednej z wysp tlenku żelaza. Można na nim zaobserwować gęsto-upakowaną strukturę atomową, co świadczy o wzroście w kierunku krystalograficznym [111]. Odległości międzyatomowe wynoszą  $3.3 \text{ \AA}$ , co może odpowiadać rozciągniętej sieci tlenku żelaza  $\text{FeO}(111)$  ( $a_{\text{FeO}} = 3.04 \text{ \AA}$  [250]) lub odległościom O-O w płaszczyznach tlenowych tlenku  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$  ( $d_{\text{O-O}} = 3.47 \text{ \AA}$  [251]) lub  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(0001)$  ( $d_{\text{O-O}} = 2.91 \text{ \AA}$  [252]).

Rys. 5.4 przedstawia ewolucję wzoru dyfrakcyjnego LEED wraz ze wzrostem pokrycia tlenku żelaza. Obraz otrzymany dla podłoża O-Cu(410) pokrywa się z oczekiwaną na podstawie transformat FFT (Rys. 5.1 (c) oraz Rys. 5.2 (c)) strukturą powierzchni w sieci odwrotnej. Czerwony romb zaznacza komórkę elementarną rekonstrukcji powierzchniowej. Jak można zauważyć, po wytworzeniu 1.3 ML tlenku żelaza w widmie pojawiły się dodatkowe refleksy niepasujące do wzoru dyfrakcyjnego O-Cu(410), a refleksy pochodzące od podłoża uległy wzmocnieniu. Dalsze zwiększanie pokrycia powodowało stopniowy zanik refleksów



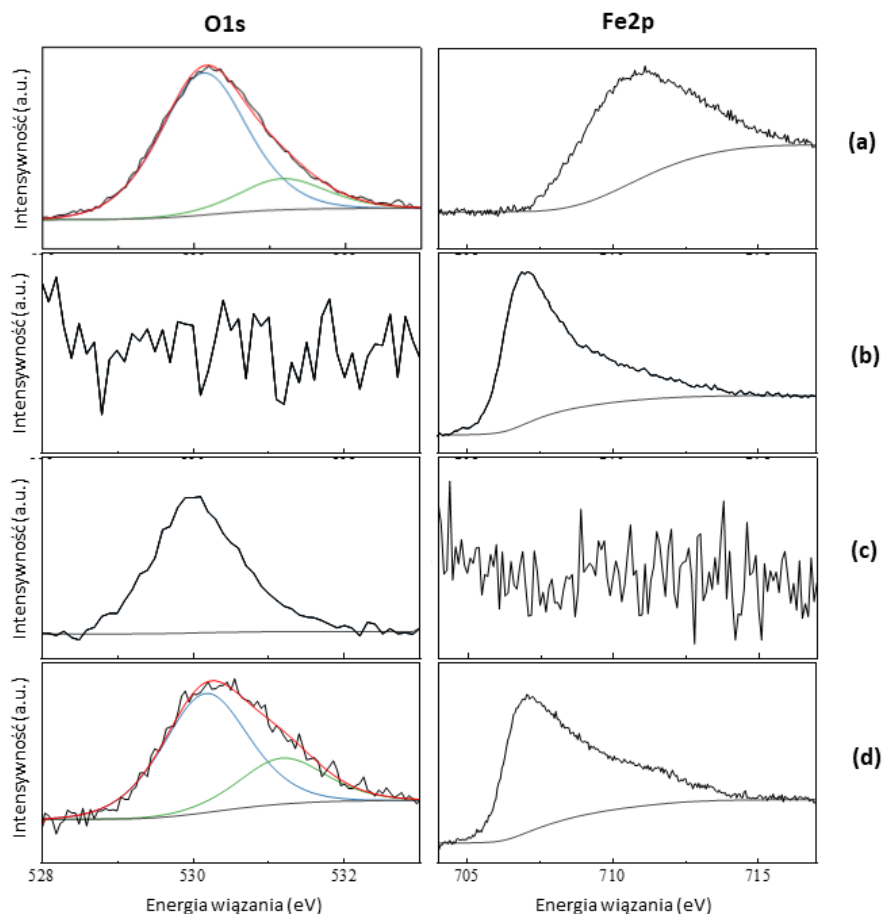
pochodzących od podłoża, wzrost intensywności tła oraz pojawienie się kolejnych refleksów dyfrakcyjnych. Dla pokrycia wynoszącego 9.3 ML refleksy O-Cu(410) całkowicie zanikły, zaś pozostałe refleksy nie tworzyły żadnego identyfikowalnego wzoru dyfrakcyjnego. Jedynym elementem symetrii tego wzoru jest oś symetrii, biegnąca wzdłuż osi przestrzeni odwrotnej (0k).



Rys. 5.4 Ewolucja wzoru dyfrakcyjnego LEED wraz ze wzrostem pokrycia tlenku żelaza na Cu(410).

### 5.3. Analiza chemiczna XPS

Widma XPS próbki tlenku żelaza otrzymanej poprzez naparowanie 19 ML Fe i utlenienie, zmierzone w regionach O 1s oraz Fe 2p<sub>3/2</sub>, są przedstawione na Rys. 5.5 (a). Widma uzyskane dla próbek referencyjnych – metalicznego żelaza na podłożu Cu(410), kryształu wygrzanego w tlenie molekularnym oraz żelaza naparowanego na utlenione podłoże – zamieszczono na Rys. 5.5(b-d). Linia Fe 2p<sub>3/2</sub> metalicznego żelaza (Rys. 5.5 (b)) posiada asymetryczny kształt z maksimum przy energii wiązania 707.0 eV. Kształt taki jest charakterystyczny dla widma żelaza [215]. Dla tej próbki nie zaobserwowano obecności tlenu. Druga próbka referencyjna (Rys. 5.5 (c)) nie zawierała żelaza, a jej linia O 1s mogła być dopasowana pojedynczym pikiem przy energii 530.0 eV. Pozycja ta jest typowa dla tlenków metali przejściowych, a pik pochodzi od powierzchniowego tlenku miedzi [174]. Widmo Fe 2p<sub>3/2</sub> po naniesieniu żelaza na utlenione podłoże Cu(410) (Rys. 5.5 (d)) zawiera wybrzuszenie po stronie wysokich energii wiązania, wskazujące na częściową obecność utlenionego żelaza [215]. Zarejestrowany dla tej próbki region O 1s może być interpretowany jako suma dwóch składowych: jednej przy energii wiązania 530.1 eV, pochodzącej od tlenku żelaza bądź miedzi [174], oraz drugiej przy energii 531.2 eV, która najprawdopodobniej pochodzi od zaadsorbowanego tlenu bądź zjonizowanego tlenu w defektach powierzchniowych [286]. Po utlenieniu metalicznego żelaza (Rys. 5.5 (a)) całe widmo Fe 2p<sub>3/2</sub> uległo przesunięciu, z maksimum wypadającym przy energii wiązania 710.7 eV. Pozycja ta wskazuje na obecność tlenku żelaza Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [215,287].



Rys. 5.5 Widma XPS dla regionów O 1s oraz Fe 2p<sub>3/2</sub> zarejestrowane dla (a) tlenku żelaza wytworzonego na O-Cu(410), (b) metaliczne żelaza naniesionego na Cu(410), (c) kryształu Cu(410) wygrzanego w tlenie molekularnym oraz (d) metalicznego żelaza naniesionego na utlenione podłoże Cu(410).

#### 5.4. Podsumowanie

W niniejszym rozdziale przedstawiono wzrost tlenku żelaza na podłożu Cu(410), którego powierzchnia ma charakter wycynalny i składa się z naprzemiennie ułożonych 4-atomowych tarasów Cu(001) oraz 2-atomowych ścian Cu(110). Jak wykazano, tlenek żelaza rośnie w postaci wydłużonych, równoległe do siebie ułożonych, wysp fazy Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Jest to wzrost odmienny od wzrostu tlenków żelaza na podłożu Cu(001), w przypadku którego obserwuje się powstawanie domen rotacyjnych. Kierunkowy wzrost tlenku żelaza na Cu(410) jest najprawdopodobniej związany z anizotropią strukturalną podłoża. Przeprowadzone badania stanowią pierwszy krok w kierunku wytworzenia azotku żelaza w podobnej postaci, co może mieć przełożenie na jego anizotropię magnetyczną. Istnieją doniesienia literaturowe o możliwości wytworzenia wąskotarasowej struktury Cu(410) z użyciem azotu zamiast tlenu [288,289]. Tego typu podłoże zdaje się być idealne do wzrostu azotków żelaza (podjęte próby wytworzenia azotku żelaza na podłożu zrekonstruowanym tlenem skutkowały wiązaniem się żelaza z tlenem zamiast z azotem).



## 6. Podsumowanie

Azotki żelaza tworzą grupę materiałów o unikatowych i obiecujących pod kątem potencjalnych zastosowań właściwościach, m.in. uporządkowaniu magnetycznym (ferro- lub antyferromagnetycznym) oraz bardzo dobrym przewodnictwem elektrycznym (w przypadku niektórych faz). Co istotne, składają się one z ogólnie dostępnych na Ziemi pierwiastków. Pomimo tych zalet, grupa ta nie została przebadana tak intensywnie, jak chociażby tlenki żelaza. Jest to częściowo związane z niewystępowaniem azotków żelaza w przyrodzie, skomplikowaną syntezą poszczególnych faz i problemami z ich stabilnością. Z punktu widzenia aplikacji w spintronice, szczególnie interesujące są ultracienkie warstwy azotków wytworzone na podłożach monokrystalicznych. Niniejsza rozprawa przedstawia nowe informacje odnośnie właściwości ultracienkich warstw azotków żelaza na podłożu miedzi Cu(001), ze szczególnym uwzględnieniem struktury krystalograficznej, wartości pracy wyjścia i oddziaływań z tlenem molekularnym i parą wodną. Układy oparte na miedzi są szeroko wykorzystywane w elektronice, a struktura podłoża Cu(001) promuje epitaksjalny wzrost ferromagnetycznego i przewodzącego elektrycznie azotku żelaza  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N.

Pierwszy rozdział zawiera ogólne informacje o azotkach żelaza. Przedstawia opis poszczególnych faz, wliczając fazy wysokociśnieniowe oraz fazy przewidziane teoretycznie. Opisane zostały w nim także metody wytwarzania azotków żelaza w postaci cienkowarstwowej, z rozróżnieniem na metody PVD oraz CVD. W kolejnej części przedstawia wybrane właściwości azotków żelaza, ze szczególnym uwzględnieniem właściwości magnetycznych – które decydują o unikatowości tych materiałów – oraz elektronowych, które można uznać za źródło właściwości magnetycznych. Rozdział ten, za wyjątkiem podrozdziału 1.4.2, stanowi streszczenie opublikowanej pracy przeglądowej o cienkich warstwach azotków żelaza:

Wojciechowski P., Lewandowski M., „Iron Nitride Thin Films: Growth, Structure, and Properties”, *Crystal Growth & Design* 22 (2022), 4618-4639

Drugi rozdział zawiera opis metod badawczych wykorzystanych w pracy: skaningowej mikroskopii tunelowej (STM), skaningowej spektroskopii tunelowej (STS), dyfrakcji elektronów niskiej energii (LEED), rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS) oraz kwadropolowej spektrometrii mas (QMS). Opis uwzględnia krótką historię wspomnianych metod oraz przedstawia ich podstawy teoretyczne. Na końcu rozdziału zawarto opis aparatury badawczej, przy użyciu której otrzymano wszystkie wyniki zaprezentowane w niniejszej rozprawie.

W trzecim rozdziale przedstawiono wyniki badań nad strukturą krystalograficzną monowarstwy azotku żelaza na podłożu Cu(001). Wyspy azotku były wytworzone poprzez bombardowanie podłoża jonami azotu, naparowanie 0.5 monowarstwy żelaza oraz wygrzanie układu w warunkach ultra-wysokiej próżni (UHV) w temperaturze 700 K. Uzyskane dane w zakresie topografii powierzchni oraz struktury elektronowej pokrywały się z doniesieniami literaturowymi. Wyznaczona wartość pracy wyjścia azotku żelaza wyniosła 5.57 eV. Ze względu na brak podobnych pomiarów, wartości tej nie można była porównać

z wcześniejszymi doniesieniami, natomiast przeprowadzone przez współpracującego z naszą grupą badawczą teoretyka obliczenia metodą teorii gęstości funkcjonału (DFT) wykazały, że praca wyjścia monowarstwy azotku o ogólnie przyjętej w literaturze strukturze powinna wynosić  $\sim 0.9$  eV mniej. Co więcej, przeprowadzona analiza XPS wykazała, że stechiometria wytworzonej warstwy nie wynosi  $\text{Fe:N}=2$ , lecz  $\text{Fe:N}=1.3$ . Oznacza to większą ilość azotu przypadającego na każdy atom żelaza. W celu określenia właściwej struktury przeprowadzono serię symulacji i obliczeń DFT oraz LEED-IV, które zaowocowały stworzeniem modelu monowarstwy azotku żelaza  $\text{Fe}_{1.33}\text{N}$ . W modelu tym wewnątrz każdej komórki elementarnej azotku znajduje się jeden dodatkowy atom azotu nad atomem żelaza. Według obliczeń DFT, praca wyjścia takiego układu wynosi 5.565 eV, co jest w bardzo dobrej zgodności z wynikiem otrzymanym eksperymentalnie. Model ten dobrze tłumaczy fakty doświadczalne, takie jak odmienna stechiometria układu, czy niewielkie pofalowanie struktury atomowej obserwowane na obrazach mikroskopii STM. W badaniach podjęto również próbę redukcji azotku poprzez ekspozycję na tlen molekularny oraz następne wygrzanie w temperaturze 700 K w warunkach UHV. Chociaż praca wyjścia tak zredukowanego azotku żelaza nie osiągnęła wartości wyznaczonej metodą DFT, to udało się ją obniżyć do poziomu 5.23 eV, co może świadczyć o przynajmniej częściowej redukcji  $\text{Fe}_{1.33}\text{N}$  w kierunku  $\text{Fe}_2\text{N}$  (np. z terminacją tlenową). Część wyników zaprezentowanych w tym rozdziale została zamieszczona w pracy:

Wojciechowski P., Andrzejewska W., Dobrotvorska M. V., Wang Y., Miłosz Z., Ossowski T., Lewandowski M., „Structure of monolayer iron nitride islands on Cu(001) revisited”(2023)

która na etapie składania rozprawy była po recenzjach.

Czwarty rozdział przedstawia badania nad oddziaływaniem azotków żelaza z tlenem molekularnym i parą wodną. Były one motywowane unikatowymi właściwościami katalitycznymi żelaza i jego związków, ale dostarczają również cennych informacji z punktu widzenia stabilności azotków żelaza. W ramach przeprowadzonych eksperymentów porównano proces utleniania ultracienkich warstw metalicznego żelaza i azotku żelaza, obu wytworzonych na tym samym podłożu poddanych działaniu tych samych warunków utleniających (poza ekspozycją na parę wodną). Warstwa metalicznego żelaza została wytworzona poprzez naniesienie 1 monowarstwy Fe w warunkach UHV, zaś warstwa azotku żelaza metodą identyczną jak w poprzednim rozdziale, z wyjątkiem większej ilości naniesionego żelaza (1 monowarstwa). Obie próbki najpierw były utlenione poprzez wygrzewanie w temperaturze 700 K przy ciśnieniu parcjale  $\text{O}_2$  wynoszącym  $1 \times 10^{-8}$  mbar, a następnie przy ciśnieniu  $5 \times 10^{-8}$  mbar. Badania strukturalne przeprowadzone metodami STM oraz LEED potwierdziły powstanie tlenku żelaza w obu przypadkach. Analiza chemiczna XPS wykazała, że w przypadku niższego ciśnienia proces utleniania zachodził gwałtowniej dla metalicznego żelaza, natomiast struktura azotku żelaza zmieniła się nieznacznie. Po utlenieniu przy wyższym ciśnieniu  $\text{O}_2$  warstwa metalicznego żelaza uległa nieznacznemu dalszemu utlenieniu, zaś warstwa azotku żelaza uległa prawie całkowitej przemianie w tlenki żelaza. Pomimo, iż istnieją badania dotyczące struktury i właściwości zarówno azotków żelaza, jak i tlenków żelaza, prace na temat transformacji jednych związków w drugie są nieliczne bądź wręcz nieistniejące. W celu określenia mechanizmu reakcji przeprowadzono badania

z wykorzystaniem QMS. Eksperymenty te zostały wykonane z użyciem wyższych ciśnień tlenu:  $1 \times 10^{-7}$  mbar oraz  $5 \times 10^{-7}$  mbar, ponieważ przy niższych ciśnieniach sygnał QMS był zbyt niski. Badania wykazały syntezę NO w przypadku utleniania w podwyższonej temperaturze i NO<sub>2</sub> dla wyższego ciśnienia O<sub>2</sub>. Co więcej, obecność grup hydroksylowych OH<sup>-</sup> po ekspozycji na parę wodną podwyższa dynamikę reakcji z tlenem molekularnym. Wszystkie powyższe dane umożliwiły zaproponowanie możliwych przebiegów reakcji utleniania azotku żelaza Fe<sub>1.33</sub>N, uwzględniającego reakcję z tlenem molekularnym, z grupami OH<sup>-</sup>, redukcję do Fe<sub>2</sub>N oraz redukcję do tlenku żelaza. Część wyników zawartych w tym rozdziale zostanie zamieszczona w pracy:

Andrzejewska W., Wojciechowski P., Wang Y., Synoradzki K., Miłosz Z.,  
Lewandowski M., „Iron nitride-to-oxide transformation on Cu(001)”

W chwili składania niniejszej rozprawy manuskrypt tej pracy był przygotowywany do wysłania do recenzji.

W piątym rozdziale umieszczono wyniki dotyczące właściwości tlenków żelaza wytworzonych na wycinalnej powierzchni Cu(410). Powierzchnia taka, składająca się z naprzemiennie ułożonych wąskich, 4-atomowych tarasów Cu(001) przedzielonych 2-atomowymi ścianami Cu(110), wydaje się być idealna do jednokierunkowego wzrostu warstw azotków żelaza. Przeprowadzone badania wykazały, że tlenek żelaza rośnie na tym podłożu w postaci wydłużonych wysp fazy magnetytu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Nie zaobserwowano natomiast domen rotacyjnych charakterystycznych dla tlenku żelaza na podłożu Cu(001). Wyniki zaprezentowane w niniejszym rozdziale stanowią badania wstępne przed wytworzeniem na tym samym podłożu azotku żelaza. Oczekuje się, że anizotropia kryształu może mieć przełożenie na strukturę i anizotropię magnetyczną azotku. Otrzymanie wąskotarasowej struktury podłoża wymaga jednak adsorpcji gazów, z których najczęściej spotykanym w literaturze jest tlen, który blokuje wzrost warstwy azotku żelaza.

Postęp naukowy jest procesem ciągłym i w niemal każdej dziedzinie można coś poprawić, uściślić czy wzbogacić o nową wiedzę. Także w przypadku badań zawartych w niniejszej rozprawie można zaproponować kolejne eksperymenty, bazujące na tych już przeprowadzonych i zakończonych. W przypadku badań nad strukturą azotku żelaza Fe<sub>1.33</sub>N interesujące byłyby badania nad kontrolowaną redukcją stechiometrii w kierunku Fe<sub>2</sub>N. Osiągnięcie tej ostatniej struktury, potwierdzona pomiarem stechiometrii i pracy wyjścia, byłoby solidnym dowodem poprawności modelu Fe<sub>1.33</sub>N. Odnośnie badań nad procesem utleniania azotków żelaza, eksperymentem uzupełniającym luki w modelu byłyby mikroskopia elektronów niskiej energii (ang. *low energy electron microscopy*, LEEM), która umożliwia obserwację procesów zachodzących na powierzchni w dużym powiększeniu i w trakcie trwania procesu utleniania. Pozwoliłoby to np. na określenie, czy azotek żelaza zmienia się bezpośrednio w tlenek żelaza, czy też proces ten zachodzi dwuetapowo: azotek żelaza – metaliczne żelazo – tlenek żelaza. W drugim przypadku można by zbadać możliwość zatrzymania reakcji na etapie metalicznego żelaza, co otworzyłoby drogę do dalszych procesów. W przypadku badań nad związkami żelaza na podłożu wycinalnym Cu(410), wielkim krokiem naprzód byłoby otrzymanie rekonstrukcji wąskotarasowej przy użyciu azotu

zamiast tlenu. Istnieją doniesienia o możliwości osiągnięcia tego celu – powtórzenie tego eksperymentu otworzyłoby drogę do kierunkowego wzrostu azotków żelaza. Wymienione pomysły dotyczą tylko badań bezpośrednio związanych z eksperymentami opisanymi w niniejszej rozprawie, pomijając np. badania właściwości magnetycznych ultracienkich warstw azotków żelaza o różnej stechiometrii.

## Bibliografia

- [1] National Nanotechnology Initiative, (n.d.). <https://www.nano.gov/> (accessed November 7, 2022).
- [2] J.P. Koppes, A.R. Muza, E.A. Stach, C.H. Handwerker, Comment on “size-dependent melting properties of small tin particles: Nanocalorimetric measurements,” *Phys. Rev. Lett.* 104 (2010) 189601. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVLETT.104.189601/FIGURES/1/MEDIUM>.
- [3] S.A. Makhlof, M.A. Kassem, M.A. Abdel-Rahim, Particle size-dependent electrical properties of nanocrystalline NiO, *J. Mater. Sci.* 2009 4413. 44 (2009) 3438–3444. <https://doi.org/10.1007/S10853-009-3457-0>.
- [4] C.T. Campbell, Z. Mao, Chemical Potential of Metal Atoms in Supported Nanoparticles: Dependence upon Particle Size and Support, *ACS Catal.* 7 (2017) 8460–8466. [https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.7B03090/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CS-2017-03090Q\\_0004.GIF](https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.7B03090/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CS-2017-03090Q_0004.GIF).
- [5] G.R. Bhimanapati, Z. Lin, V. Meunier, Y. Jung, J. Cha, S. Das, D. Xiao, Y. Son, M.S. Strano, V.R. Cooper, L. Liang, S.G. Louie, E. Ringe, W. Zhou, S.S. Kim, R.R. Naik, B.G. Sumpter, H. Terrones, F. Xia, Y. Wang, J. Zhu, D. Akinwande, N. Alem, J.A. Schuller, R.E. Schaak, M. Terrones, J.A. Robinson, Recent Advances in Two-Dimensional Materials beyond Graphene, *ACS Nano.* 9 (2015) 11509–11539. [https://doi.org/10.1021/ACSNANO.5B05556/ASSET/IMAGES/MEDIUM/NN-2015-055569\\_0014.GIF](https://doi.org/10.1021/ACSNANO.5B05556/ASSET/IMAGES/MEDIUM/NN-2015-055569_0014.GIF).
- [6] Z. Tang, H. Ni, B. Lu, M. Zheng, Y.A. Huang, S.G. Lu, M. Tang, J. Gao, Thickness dependence of magnetic anisotropy and domains in amorphous Co<sub>40</sub>Fe<sub>40</sub>B<sub>20</sub> thin films grown on PET flexible substrates, *J. Magn. Magn. Mater.* 426 (2017) 444–449. <https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2016.11.122>.
- [7] Q. Wang, W. Zhang, Z. Zhang, Y. Sun, Y. Xing, Y. Wang, L. Wang, X. Ma, Q.K. Xue, J. Wang, Thickness dependence of superconductivity and superconductor–insulator transition in ultrathin FeSe films on SrTiO<sub>3</sub>(001) substrate, *2D Mater.* 2 (2015) 044012. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/2/4/044012>.
- [8] S.D. Brotherton, Introduction to thin film transistors: Physics and technology of TFTs, *Introd. to Thin Film Transistors Phys. Technol. TFTs.* 9783319000022 (2013) 1–488. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-00002-2/COVER>.
- [9] Y. Wang, S.R. Kavanagh, I. Burgués-Ceballos, A. Walsh, D. Scanlon, G. Konstantatos, Cation disorder engineering yields AgBiS<sub>2</sub> nanocrystals with enhanced optical absorption for efficient ultrathin solar cells, *Nat. Photonics* 2022 163. 16 (2022) 235–241. <https://doi.org/10.1038/s41566-021-00950-4>.
- [10] A. Datta, H. Choi, X. Li, V. Prabakaran Elanjeitsenni, K. Senthil Vadivu, B.M. Prasanth, A review on thin films, conducting polymers as sensor devices, *Mater. Res. Express.* 9 (2022) 022001. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/AC4AA1>.
- [11] J.-S. Chen, S. Chao, J.-S. Kao, G.-R. Lai, W.-H. Wang, Substrate-dependent optical absorption characteristics of titanium dioxide thin films, *Appl. Opt.* 36 (1997) 4403–4408. <https://doi.org/10.1364/AO.36.004403>.
- [12] R.N. Goyal, D. Kaur, A.K. Pandey, Substrate dependent structural and magnetic properties of pulsed laser deposited Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films, *J. Nanosci Nanotechnol.* 12 (2010) 8018–25. <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.3004>.
- [13] J.M. Phillips, Substrate Selection for Thin-Film Growth, *MRS Bull.* 20 (1995) 35–39. <https://doi.org/10.1557/S0883769400044651>.
- [14] S.J. Rezvani, A. Perali, M. Fretto, N. De Leo, L. Flammia, M. Milošević, S. Nannarone, N. Pinto, Substrate-Induced Proximity Effect in Superconducting Niobium Nanofilms, *Condens. Matter* 2019, Vol. 4, Page 4. 4 (2018) 4. <https://doi.org/10.3390/CONDMAT4010004>.
- [15] Y. Song, Z. Chen, Q. Zhang, H. Xu, X. Lou, X. Chen, X. Xu, X. Zhu, R. Tao, T. Yu, H. Ru, Y. Wang, T. Zhang, J. Guo, L. Gu, Y. Xie, R. Peng, D. Feng, High temperature superconductivity at FeSe/LaFeO<sub>3</sub> interface, *Nat. Commun.* 2021 121. 12 (2021) 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-26201-2>.



- [16] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat. Mater.* 2007 63. 6 (2007) 183–191. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>.
- [17] A. Summerfield, A. Kozikov, T.S. Cheng, A. Davies, Y.J. Cho, A.N. Khlobystov, C.J. Mellor, C.T. Foxon, K. Watanabe, T. Taniguchi, L. Eaves, K.S. Novoselov, S. V. Novikov, P.H. Beton, Moiré-Modulated Conductance of Hexagonal Boron Nitride Tunnel Barriers, *Nano Lett.* 18 (2018) 4241–4246. [https://doi.org/10.1021/ACS.NANOLETT.8B01223/ASSET/IMAGES/LARGE/NL-2018-01223U\\_0005.JPEG](https://doi.org/10.1021/ACS.NANOLETT.8B01223/ASSET/IMAGES/LARGE/NL-2018-01223U_0005.JPEG).
- [18] G.Z. Magda, J. Pető, G. Dobrik, C. Hwang, L.P. Biró, L. Tapasztó, Exfoliation of large-area transition metal chalcogenide single layers, *Sci. Reports* 2015 51. 5 (2015) 1–5. <https://doi.org/10.1038/srep14714>.
- [19] A.W. Machlet, Hardening or treatment of steel, iron, &c, US1092925A, 1907.
- [20] L.A. Dobrzański, *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo : materiały inżynierskie z podstawami projektowania materiałowego*, (2002).
- [21] Y. Sugita, K. Mitsuoka, M. Komuro, H. Hoshiya, Y. Kozono, M. Hanazono, Giant magnetic moment and other magnetic properties of epitaxially grown Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> single-crystal films (invited), *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 5977–5982. <https://doi.org/10.1063/1.350067>.
- [22] Y. Jiang, M. Al Mehedi, E. Fu, Y. Wang, L.F. Allard, J.P. Wang, Synthesis of Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> compound Free-Standing Foils with 20 MGOe Magnetic Energy Product by Nitrogen Ion-Implantation, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep25436>.
- [23] R. Akram, M.A. Ud Din, S.U. Dar, A. Arshad, W. Liu, Z. Wu, D. Wu, From a ureidopyrimidinone containing organic precursor to excavated iron-nitrogen codoped hierarchical mesoporous carbon (Ex-FeN-MC) as an efficient bifunctional electrocatalyst, *Nanoscale.* 10 (2018) 5658–5666. <https://doi.org/10.1039/c7nr09373j>.
- [24] T. Varga, L. Vásárhelyi, G. Ballai, H. Haspel, A. Oszkó, Á. Kukovecz, Z. Kónya, Noble-Metal-Free Iron Nitride/Nitrogen-Doped Graphene Composite for the Oxygen Reduction Reaction, *ACS Omega.* 4 (2019) 130–139. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02646>.
- [25] Y. Komasaki, M. Tsunoda, S. Isogami, M. Takahashi, 75% inverse magnetoresistance at room temperature in Fe<sub>4</sub> N/MgO/CoFeB magnetic tunnel junctions fabricated on Cu underlayer, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 07C928. <https://doi.org/10.1063/1.3072827>.
- [26] C. Navío, J. Alvarez, M.J. Capitan, J. Camarero, R. Miranda, Thermal stability of Cu and Fe nitrides and their applications for writing locally spin valves, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 263112. <https://doi.org/10.1063/1.3159630>.
- [27] V.F. Buchwald, H.P. Nielsen, Roaldite, a new nitride in iron meteorites, *Proc. Lunar Planet. Sci.* 12B. (1981) 1343–1348.
- [28] S. Minobe, Y. Nakajima, K. Hirose, Y. Ohishi, Stability and compressibility of a new iron-nitride β-Fe<sub>7</sub>N<sub>3</sub> to core pressures, *Geophys. Res. Lett.* 42 (2015) 5206–5211. <https://doi.org/10.1002/2015GL064496>.
- [29] K.D. Litasov, A. Shatskiy, D.S. Ponomarev, P.N. Gavryushkin, Equations of state of iron nitrides ε-Fe<sub>3</sub>N<sub>x</sub> and γ-Fe<sub>4</sub>N<sub>y</sub> to 30 GPa and 1200 K and implication for nitrogen in the Earth’s core, *J. Geophys. Res. Solid Earth.* 122 (2017) 3574–3584. <https://doi.org/10.1002/2017JB014059>.
- [30] F. Kaminsky, R. Wirth, Nitrides and carbonitrides from the lowermost mantle and their importance in the search for Earth’s “lost” nitrogen, *Am. Mineral.* 102 (2017) 1667–1676. <https://doi.org/10.2138/am-2017-6101>.
- [31] N. Sagatov, P.N. Gavryushkin, T.M. Inerbaev, K.D. Litasov, New high-pressure phases of Fe<sub>7</sub>N<sub>3</sub> and Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> stable at Earth’s core conditions: evidences for carbon-nitrogen isomorphism in Fe-compounds, *RSC Adv.* 9 (2019) 3577–3581. <https://doi.org/10.1039/c8ra09942a>.
- [32] G.J. Fowler, XXIX.—Iron nitride, *J. Chem. Soc. Trans.* 79 (1901) 285–299. <https://doi.org/10.1039/CT9017900285>.

- [33] A. Fry, Process for hardening steel alloys, US1487554A, 1921.
- [34] D. Pye, Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing, ASM International, 2003.
- [35] G. Hägg, X-ray Studies on the "Nitrides" of Iron, *Nature*. 121 (1928) 826–827. <https://doi.org/10.1038/121826a0>.
- [36] G. Hägg, X-Ray Studies on the Nitrides of Iron, *Nature*. 122 (1928) 314. <https://doi.org/10.1038/122314b0>.
- [37] G. Hägg, X-ray Studies on the Nitrides of Iron, *Nature*. 122 (1929) 962. <https://doi.org/10.1038/122962a0>.
- [38] G. Hägg, The Iron-Nitrogen System, *Nov. Acta Regiae Soc. Sci. Ups.* 7 (1929) 6–22.
- [39] K.H. Jack, Binary and ternary interstitial alloys I. The iron-nitrogen system: the structures of Fe<sub>4</sub>N and Fe<sub>2</sub>N, *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* 195 (1948) 34–40. <https://doi.org/10.1098/rspa.1948.0100>.
- [40] K.H. Jack, The iron-nitrogen system: the preparation and the crystal structures of nitrogen-austenite(  $\gamma$  ) and nitrogen-martensite(  $\alpha'$  ), *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* 208 (1951) 200–215. <https://doi.org/10.1098/rspa.1951.0154>.
- [41] K.H. Jack, The occurrence and the crystal structure of  $\alpha''$ -iron nitride; a new type of interstitial alloy formed during the tempering of nitrogen-martensite, *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* 208 (1951) 216–224. <https://doi.org/10.1098/rspa.1951.0155>.
- [42] K.H. Jack, The Iron-Nitrogen System: The Crystal Structures of  $\epsilon$ -Phase Iron Nitrides, 1952.
- [43] H. Okamoto, The C-Fe (carbon-iron) system, *J. Phase Equilibria*. 13 (1992) 543–565. <https://doi.org/10.1007/BF02665767>.
- [44] H. Okamoto, The Fe-P (iron-phosphorus) system, *Bull. Alloy Phase Diagrams*. 11 (1990) 404–412. <https://doi.org/10.1007/BF02843320>.
- [45] P.E. Busby, M.E. Warga, C. Wells, Diffusion and Solubility of Boron in Iron and Steel, *JOM*. 5 (1953) 1463–1468. <https://doi.org/10.1007/BF03397637>.
- [46] H. Nakagawa, S. Nasu, H. Fujii, M. Takahashi, F. Kanamaru, <sup>57</sup>Fe Mössbauer study of FeN<sub>x</sub> (x=0.25–0.91) alloys, *Hyperfine Interact.* 69 (1992) 455–458. <https://doi.org/10.1007/BF02401863>.
- [47] K. Suzuki, H. Morita, T. Kaneko, H. Yoshida, H. Fujimori, Crystal structure and magnetic properties of the compound FeN, *J. Alloys Compd.* 201 (1993) 11–16. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(93\)90854-G](https://doi.org/10.1016/0925-8388(93)90854-G).
- [48] Y. Kong, Electronic structure and magnetism of equiatomic FeN, *J. Phys. Condens. Matter*. 12 (2000) 4161–4173. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/18/302>.
- [49] P. Lukashev, W.R.L. Lambrecht, First-principles study of the preference for zinc-blende or rocksalt structures in FeN and CoN, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 70 (2004) 1–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.245205>.
- [50] J.S. Chen, C. Yu, H. Lu, Phase stability, magnetism, elastic properties and hardness of binary iron nitrides from first principles, *J. Alloys Compd.* 625 (2015) 224–230. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.130>.
- [51] H. Shimizu, M. Shirai, N. Suzuki, Theoretical Investigation of Magnetic Structure and Hyperfine Field of NaCl-Type FeN, *J. Phys. Soc. Japan*. 67 (1998) 922–926. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.67.922>.
- [52] A. Houari, S.F. Matar, M.A. Belkhir, M. Nakhl, Structural stability and magnetism of FeN from first principles, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 75 (2007) 064420. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.064420>.
- [53] M. Gupta, N. Pandey, Niti, V.R. Reddy, D.M. Phase, K. Schlage, H.-C. Wille, A. Gupta, In-situ growth of iron mononitride thin films studied using x-ray absorption spectroscopy and nuclear resonant scattering,

- Hyperfine Interact. 2019 2401. 240 (2019) 1–17. <https://doi.org/10.1007/S10751-019-1633-4>.
- [54] N. Pandey, M. Gupta, D.M. Phase, A. Gupta, In situ N K-edge XANES study of iron, cobalt and nickel nitride thin films, *Urn:Issn:1600-5775*. 28 (2021) 1504–1510. <https://doi.org/10.1107/S1600577521006822>.
- [55] A. Osawa, S. Iwazumi, III. X-ray Investigation of Iron and Nitrogen Alloys, *Zeitschrift Für Krist. - Cryst. Mater.* 69 (1929). <https://doi.org/10.1524/zkri.1929.69.1.26>.
- [56] J.C. Wood, A.J. Nozik, Direction of the magnetic easy axis in  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, *Phys. Rev. B.* 4 (1971) 2224–2228. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.4.2224>.
- [57] W.P. Clark, S. Steinberg, R. Dronskowski, C. McCammon, I. Kupenko, M. Bykov, L. Dubrovinsky, L.G. Akselrud, U. Schwarz, R. Niewa, High-Pressure NiAs-Type Modification of FeN, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 56 (2017) 7302–7306. <https://doi.org/10.1002/anie.201702440>.
- [58] D. Laniel, A. Dewaele, G. Garbarino, High Pressure and High Temperature Synthesis of the Iron Pernitride FeN<sub>2</sub>, *Inorg. Chem.* 57 (2018) 6245–6251. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b03272>.
- [59] M. Bykov, E. Bykova, G. Aprilis, K. Glazyrin, E. Koemets, I. Chuvashova, I. Kupenko, C. McCammon, M. Mezouar, V. Prakapenka, H.P. Liermann, F. Tasnádi, A. V. Ponomareva, I.A. Abrikosov, N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, Fe-N system at high pressure reveals a compound featuring polymeric nitrogen chains, *Nat. Commun.* 9 (2018) 2756. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05143-2>.
- [60] W.Y. Ching, Y.N. Xu, P. Rulis, Structure and properties of spinel Fe<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and comparison to zinc blende FeN, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 2904–2906. <https://doi.org/10.1063/1.1473691>.
- [61] A. Houari, S.F. Matar, M.A. Belkhir, Ab initio investigation of the electronic structure and the magnetic trends within equiatomic FeN, *J. Magn. Magn. Mater.* 312 (2007) 298–304. <https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2006.10.610>.
- [62] L. Wu, R. Tian, B. Wan, H. Liu, N. Gong, P. Chen, T. Shen, Y. Yao, H. Gou, F. Gao, Prediction of Stable Iron Nitrides at Ambient and High Pressures with Progressive Formation of New Polynitrogen Species, (2018). <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02972>.
- [63] M.A.Z. Vasconcellos, R. Hinrichs, A.M.H. de Andrade, J.B.M. da Cunha, I.J.R. Baumvol, Phase characterization of iron-nitride formed by reactive pulsed magnetron sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 392 (2020) 125753. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2020.125753>.
- [64] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011) 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.
- [65] J.M.D. Coey, Magnetism and magnetic materials, *Magn. Magn. Mater.* 9780521816144 (2010) 1–617. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511845000>.
- [66] D. Gölden, Magnetokristalline Anisotropie von Eisen-Dünnschichten mit interstitiellem Stickstoff und Bor, *Technische Universität Darmstadt*, 2018. <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de> (accessed March 28, 2022).
- [67] S. Kurian, N.S. Gajbhiye, Low temperature and in-field Mössbauer spectroscopic studies of  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N particles synthesized from iron-citrate complex, *Chem. Phys. Lett.* 493 (2010) 299–303. <https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2010.05.044>.
- [68] M. Mekata, H. Yoshimura, H. Takaki, Magnetic Study on Hexagonal Nitrides of 3d Transition Metals, *J. Phys. Soc. Japan.* 33 (1972) 62–69. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.33.62>.
- [69] H. Naganuma, Y. Endo, R. Nakatani, Y. Kawamura, M. Yamamoto, Magnetic properties of weak itinerant ferromagnetic  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N film, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 5 (2004) 83–87. <https://doi.org/10.1016/j.stam.2003.10.008>.
- [70] Q. Qi, K. O'Donnell, E. Touchais, J.M.D. Coey, Mössbauer spectra and magnetic properties of iron nitrides, *Hyperfine Interact.* 94 (1994) 2067–2073. <https://doi.org/10.1007/BF02063741>.

- [71] M. Kano, T. Nakagawa, T.A. Yamamoto, M. Katsura, Magnetism, crystal structure and nitrogen content near the  $\epsilon$ - $\zeta$  phase boundary of iron nitrides, *J. Alloys Compd.* 327 (2001) 43–46. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01560-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01560-2).
- [72] M. Gupta, A. Gupta, P. Bhattacharya, P. Misra, L.M. Kukreja, Study of iron nitride thin films deposited by pulsed laser deposition, in: *J. Alloys Compd.*, 2001: pp. 265–269. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01316-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01316-0).
- [73] L. Zhang, T. Ma, Z. Ahmad, T. Yuan, C. Lu, Y. Xu, M. Yan, Low temperature pulsed laser deposition of textured  $\gamma'$ -Fe 4N films on Si (1 0 0), *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 5075–5078. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.196>.
- [74] N. Wang, K.M. Ulmer, A.P. Constant, J.W. Anderegg, J.E. Snyder, Observation of the phase formation in Fe–N films deposited by reactive pulsed laser deposition, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 21 (2003) 1734–1738. <https://doi.org/10.1116/1.1598972>.
- [75] R. Usui, Y. Yamada, Y. Kobayashi, Mössbauer study of iron nitride films produced by pulsed laser deposition, *Hyperfine Interact.* 205 (2012) 13–16. <https://doi.org/10.1007/s10751-011-0473-7>.
- [76] T. Hattori, T. Iimori, T. Miyamachi, F. Komori, Lattice distortion of square iron nitride monolayers induced by changing symmetry of substrate, *Phys. Rev. Mater.* 2 (2018) 044003.
- [77] S. Isogami, M. Tsunoda, Y. Komasaki, A. Sakuma, M. Takahasi, Inverse current-induced magnetization switching in magnetic tunnel junctions with Fe4N free layer, *Appl. Phys. Express.* 3 (2010) 103002. <https://doi.org/10.1143/APEX.3.103002>.
- [78] W.Q. Khan, Q. Wang, X. Jin, G. Yasin, Corrosion, optical and magnetic properties of flexible iron nitride nano thin films deposited on polymer substrate, *Phys. B Condens. Matter.* 524 (2017) 71–80. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.08.067>.
- [79] K. Ito, K. Okamoto, K. Harada, T. Sanai, K. Toko, S. Ueda, Y. Imai, T. Okuda, K. Miyamoto, A. Kimura, T. Suemasu, Negative spin polarization at the Fermi level in Fe 4N epitaxial films by spin-resolved photoelectron spectroscopy, *J. Appl. Phys.* 112 (2012) 013911. <https://doi.org/10.1063/1.4733327>.
- [80] S. Atiq, M. Saleem, S.M. Ramay, S.A. Siddiqi, M.S. Anwar, S.C. Shin, Enhanced magnetic moment of epitaxial  $\gamma'$ -Fe 4N films at low temperature, *J. Korean Phys. Soc.* 60 (2012) 1745–1748. <https://doi.org/10.3938/jkps.60.1745>.
- [81] E.Z. Frątczak, J.E. Prieto, M.E. Moneta, Growth and characterization of epitaxial iron-nitride thin films, *J. Alloys Compd.* 586 (2014) 375–379. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.200>.
- [82] M. Gupta, A. Gupta, S.M. Chaudhari, D.M. Phase, V. Ganesan, M. V. Rama Rao, T. Shripathi, B.A. Dasannacharya, Microstructural study of iron nitride thin films deposited by ion beam sputtering, *Vacuum.* 60 (2001) 395–399. [https://doi.org/10.1016/s0042-207x\(00\)00148-2](https://doi.org/10.1016/s0042-207x(00)00148-2).
- [83] Niti, M. Gupta, Seema, N. Pandey, V.R. Reddy, I. Sergueev, H.C. Wille, A. Gupta, Structural and magnetic properties of FeN thin films grown on TiN, *Phys. B Condens. Matter.* 572 (2019) 94–97. <https://doi.org/10.1016/J.PHYSB.2019.07.040>.
- [84] G.K. Li, Y. Liu, R. Bin Zhao, J.J. Shen, S. Wang, P.J. Shan, C.M. Zhen, D.L. Hou, Crystallographic phases and magnetic properties of iron nitride films, *Thin Solid Films.* 589 (2015) 22–26. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.04.080>.
- [85] X. Li, M.S. Osofsky, K.L. Jensen, H. Li, J.-P. Wang, Deposition and spin polarization study of Fe 4 N thin films with (111) orientation, *AIP Adv.* 7 (2017) 95001. <https://doi.org/10.1063/1.4991963>.
- [86] D.M. Zhang, L.Y. Yuan, D.W. Zhao, G.K. Li, L. Ma, C.M. Zhen, D.L. Hou, Continuously regulating the nitrogen concentration x of  $\epsilon$ -Fe 3-x N ( $0 \leq x < 1$ ) epitaxial films, *Thin Solid Films.* 677 (2019) 90–94. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.03.022>.
- [87] N. Ji, V. Lauter, X. Zhang, H. Ambaye, J.P. Wang, Strain induced giant magnetism in epitaxial Fe16N2 thin film, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 072411. <https://doi.org/10.1063/1.4792706>.

- 
- [88] D.M. Borsa, S. Grachev, C. Presura, D.O. Boerma, Growth and properties of Cu<sub>3</sub>N films and Cu<sub>3</sub>N/  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N bilayers, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 1823–1825. <https://doi.org/10.1063/1.1459116>.
  - [89] L.Y. Yuan, L. Ma, W. He, H.Y. Wu, Y. Bin Sun, C. Wen, G.K. Li, C.M. Zhen, J.J. Shen, J.J. Zhao, Y. Lu, D.L. Hou, Continuous phase evolution of iron nitride epitaxial films based on structural commonality, *J. Alloys Compd.* 789 (2019) 730–735. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2019.03.123>.
  - [90] S. Grachev, D.M. Borsa, S. Vongtragool, D.O. Boerma, The growth of epitaxial iron nitrides by gas flow assisted MBE, *Surf. Sci.* 482–485 (2001) 802–808. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(00\)01084-0](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(00)01084-0).
  - [91] D.M. Borsa, S.Y. Grachev, D.O. Boerma, J.W.J. Kerssemakers, High-quality epitaxial iron nitride films grown by gas-assisted molecular-beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 994–996. <https://doi.org/10.1063/1.1392980>.
  - [92] D.O. Boerma, S.Y. Grachev, D.M. Borsa, R. Miranda, J.M. Gallego, Relating surface structure and growth mode of  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, in: *Surf. Rev. Lett.*, 2003: pp. 405–411. <https://doi.org/10.1142/s0218625x03005116>.
  - [93] J.M. Gallego, S.Y. Grachev, M.C.G. Passeggi, F. Sacharowitz, D. Ecija, R. Miranda, D.O. Boerma, Self-assembled magnetic nitride dots on Cu(100) surfaces, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 69 (2004) 121404. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.121404>.
  - [94] C. Navio, J. Alvarez, M.J. Capitan, D. Ecija, J.M. Gallego, F. Yndurain, R. Miranda, Electronic structure of ultrathin  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N (100) films epitaxially grown on Cu(100), *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 75 (2007) 125422. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.125422>.
  - [95] D. Ecija, E. Jimenez, J. Camarero, J.M. Gallego, J. Vogel, N. Mikuszeit, N. Sacristán, R. Miranda, Magnetisation reversal of epitaxial films of  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N on Cu(1 0 0), *J. Magn. Magn. Mater.* 316 (2007) 321–324. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.02.187>.
  - [96] C. Navio, J. Alvarez, M.J. Capitan, F. Yndurain, R. Miranda, Nonmagnetic  $\gamma''$ -FeN thin films epitaxially grown on Cu(001): Electronic structure and thermal stability, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 78 (2008) 155417. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.155417>.
  - [97] Y.F. Navío C., Capitán M. J., Álvarez J, Miranda R., Formation of a non-magnetic metallic iron nitride layer on bcc Fe(100), *New J. Phys.* 12 (2010) 073004.
  - [98] J.M. Gallego, S.Y. Grachev, D.M. Borsa, D.O. Boerma, D. Écija, R. Miranda, Mechanisms of epitaxial growth and magnetic properties of  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N(100) films on Cu(100), *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 70 (2004) 115417. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.115417>.
  - [99] D.M. Borsa, D.O. Boerma, Phase identification of iron nitrides and iron oxy-nitrides with Mössbauer spectroscopy, *Hyperfine Interact.* 151–152 (2003) 31–48. <https://doi.org/10.1023/B:HYPE.0000020403.64670.02>.
  - [100] Y. Sugita, H. Takahashi, M. Komuro, K. Mitsuoka, A. Sakuma, Magnetic and Mössbauer studies of single-crystal Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> and Fe-N martensite films epitaxially grown by molecular beam epitaxy (invited), *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 6637–6641. <https://doi.org/10.1063/1.358157>.
  - [101] Y. Sugita, H. Takahashi, M. Komuro, M. Igarashi, R. Imura, T. Kambe, Magnetic and electrical properties of single-phase, single-crystal Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> films epitaxially grown by molecular beam epitaxy (invited), *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 5576. <https://doi.org/10.1063/1.362246>.
  - [102] Y. Takahashi, T. Miyamachi, K. Ienaga, N. Kawamura, A. Ernst, F. Komori, Orbital Selectivity in Scanning Tunneling Microscopy: Distance-Dependent Tunneling Process Observed in Iron Nitride, *Phys. Rev. Lett.* 116 (2016) 056802. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.056802>.
  - [103] S. Higashikozono, K. Ito, F. Takata, T. Gushi, K. Toko, T. Suemasu, Highly oriented epitaxial ( $\alpha''+\alpha'$ )-Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> films on  $\alpha$ -Fe(001) buffered MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(001) substrates and their magnetization, *J. Cryst. Growth.* 468 (2017) 691–695. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.11.048>.
  - [104] J.M. Gallego, D.O. Boerma, R. Miranda, F. Ynduráin, 1D lattice distortions as the origin of the (2×2)<sub>p4gm</sub> reconstruction in  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N(100): A magnetism-induced surface reconstruction, *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005)



136102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.136102>.
- [105] D. Eciija, E. Jiménez, N. Mikuszeit, N. Sacristán, J. Camarero, J.M. Gallego, J. Vogel, R. Miranda, Symmetry breaking effects in epitaxial magnetic thin films: Nonsymmetric reversal and butterfly remanence behavior, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 77 (2008) 024426. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.024426>.
  - [106] C. Navio, M.J. Capitán, J. Alvarez, R. Miranda, F. Yndurain, Formation of a non-magnetic metallic iron nitride layer on bcc Fe(100), *New J. Phys.* 12 (2010) 073004. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/12/7/073004>.
  - [107] Y. Takahashi, T. Miyamachi, S. Nakashima, N. Kawamura, Y. Takagi, M. Uozumi, V.N. Antonov, T. Yokoyama, A. Ernst, F. Komori, Thickness-dependent electronic and magnetic properties of  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N atomic layers on Cu(001), *Phys. Rev. B.* 95 (2017) 224417. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.224417>.
  - [108] K. Ienaga, T. Miyamachi, Y. Takahashi, N. Kawamura, F. Komori, Enhanced periodic modulation of electronic states in a hexagonal iron-nitride monolayer on Cu(001) via interfacial interaction, *Phys. Rev. B.* 96 (2017) 085439. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.085439>.
  - [109] T. Hattori, T. Miyamachi, T. Yokoyama, F. Komori, Electronic and magnetic properties of the Fe<sub>2</sub>N monolayer film tuned by substrate symmetry, *J. Phys. Condens. Matter.* 31 (2019) 255001. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab0fbc>.
  - [110] M. Yamada, K. Ienaga, Y. Takahashi, T. Miyamachi, F. Komori, Hexagonal iron nitride monolayer on Cu(001): zigzag-line-in-trough alignment, *Surf. Sci.* 700 (2020) 121679. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2020.121679>.
  - [111] T. Hattori, N. Kawamura, T. Iimori, T. Miyamachi, F. Komori, Subatomic Distortion of Surface Monolayer Lattice Visualized by Moiré Pattern, *Nano Lett.* 21 (2021) 2406–2411. <https://doi.org/10.1021/ACS.NANOLETT.0C04408>.
  - [112] Y. Saito, H. Tanaka, K. Fujita, Hexagonal iron nitride thin films prepared by plasma reaction, *J. Mater. Sci. Lett.* 5 (1986) 1166–1168. <https://doi.org/10.1007/BF01742235>.
  - [113] T.P. Fehlner, M.M. Amini, W.F. Stickle Perkin-Elmer, E. Praire, A. Pringle, G.J. Long, F.P. Fehlner, Preparation of an Iron Nitride Film from a Molecular Tetrairon Nitrido Cluster, 1990.
  - [114] H. Funakubo, N. Kieda, M. Kato, N. Mizutani, T. Tatsuno, Deposition characteristics and properties of iron nitride films by CVD using organometallic compound, *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 5303–5312. <https://doi.org/10.1007/BF00580165>.
  - [115] S.L. Roberson, D. Finello, A.D. Banks, R.F. Davis, Growth of Fe<sub>3</sub>N films via chemical vapor deposition of iron acetylacetonate and anhydrous ammonia, *Thin Solid Films.* 326 (1998) 47–50. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)00571-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)00571-9).
  - [116] N. Takahashi, Y. Toda, T. Nakamura, Preparation of FeN thin films by chemical vapor deposition using a chloride source, *Mater. Lett.* 42 (2000) 380–382. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(99\)00214-1](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(99)00214-1).
  - [117] N. Takahashi, Y. Toda, A. Ishibashi, T. Nakamura, Growth mechanism of FeN films by means of an atmospheric pressure halide chemical vapor deposition, *Mater. Chem. Phys.* 65 (2000) 113–116. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00224-8](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00224-8).
  - [118] T. Takahashi, N. Takahashi, N. Tamura, T. Nakamura, M. Yoshioka, W. Inami, Y. Kawata, Growth of Fe<sub>4</sub>N epitaxial layers displaying anomalous light reflectivity modulated by an external magnetic field, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 3154–3157. <https://doi.org/10.1039/b103465k>.
  - [119] J. Zheng, R. Yang, W. Chen, L. Xie, X. Li, C. Chen, Iron nitride thin films deposited by chloride assisted plasma enhanced chemical vapour deposition: facile stoichiometry control and mechanism study, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 185209. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/18/185209>.
  - [120] A.N. Cloud, L.M. Davis, G.S. Girolami, J.R. Abelson, Low-temperature CVD of iron, cobalt, and nickel nitride thin films from bis(di(tert-butyl)amido)metal(II) precursors and ammonia, *J. Vac. Sci. Technol.*

- A Vacuum, Surfaces, Film. 32 (2014) 020606. <https://doi.org/10.1116/1.4865903>.
- [121] A. Kafizas, C.J. Carmalt, I.P. Parkin, CVD and precursor chemistry of transition metal nitrides, *Coord. Chem. Rev.* 257 (2013) 2073–2119. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.12.004>.
- [122] L. Du, W. Huang, Y. Zhang, X. Liu, Y. Ding, The first atomic layer deposition process for Fe<sub>x</sub>N films, *Chem. Commun.* 55 (2019) 1943–1946. <https://doi.org/10.1039/c8cc10175b>.
- [123] W. Zhou, L.J. Qu, Q.M. Zhang, D.S. Wang, Interaction and charge transfer in the iron nitride Fe<sub>4</sub>N, *Phys. Rev. B.* 40 (1989) 6393–6397. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.6393>.
- [124] W.Y. Lai, Q.Q. Zheng, W.Y. Hu, The giant magnetic moment and electronic correlation effect in ferromagnetic nitride Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, *J. Phys. Condens. Matter.* 18 (1994) L259–L264. <https://doi.org/10.1088/0953-8984>.
- [125] J. He, Y. Zhou, W. Lai, C.Y. Pan, Electronic structure and enhancement of magnetic moments in the ferromagnetic nitride Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, *Phys. Rev. B.* 52 (1995) 6193–6196. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.6193>.
- [126] A. Sakuma, Electronic and magnetic structure of iron nitride, Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (invited), *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 5570. <https://doi.org/10.1063/1.362245>.
- [127] S. Kokado, N. Fujima, K. Harigaya, H. Shimizu, A. Sakuma, Spin polarized transport of iron nitride Fe<sub>4</sub>N: Analysis using a combination of first principles calculation and model calculation, in: *Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.*, 2006: pp. 3303–3306. <https://doi.org/10.1002/pssc.200567118>.
- [128] D. Li, J. Wook Roh, K. Jin Jeon, Y. Song Gu, W. Lee, First principles calculations of the magnetic properties of Fe-N systems, *Phys. Stat. Sol.* (2008) 1–5. <https://doi.org/10.1002/pssb.200844090>.
- [129] S.D. Gupta, S.K. Gupta, P.K. Jha, Structural, electronic and dynamical stability of heavy metal iron pernitride: a spin polarized first-principles study, *Eur. Phys. J. B.* 86 (2013) 8.
- [130] A. V. Gil Rebaza, J. Desimoni, E.L. Peltzer y Blancá, Study of the magnetic and electronic properties of the Fe<sub>4</sub>N with pressure, *Phys. B Condens. Matter.* 404 (2009) 2872–2875. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.06.130>.
- [131] Z. Zhao, K. Bao, D. Duan, F. Tian, B. Liu, T. Cui, Effects of magnetic ordering and electron correlations on the stability of FeN, *RSC Adv.* 5 (2015) 31270–31274. <https://doi.org/10.1039/c5ra02657a>.
- [132] C.A. Kuhnen, R.S. de Figueiredo, V. Drago, E.Z. da Silva, Mössbauer studies and electronic structure of γ'-Fe<sub>4</sub>N, *J. Magn. Magn. Mater.* 111 (1992) 95–104. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(92\)91062-X](https://doi.org/10.1016/0304-8853(92)91062-X).
- [133] J.M.D. Coey, P.A.I. Smith, Magnetic nitrides, *J. Magn. Magn. Mater.* 200 (1999) 405–424. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00429-1](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00429-1).
- [134] D. Jaeger, J. Patscheider, A complete and self-consistent evaluation of XPS spectra of TiN, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 185 (2012) 523–534. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2012.10.011>.
- [135] W. Zhao, F.J. DiSalvo, Direct access to macroporous chromium nitride and chromium titanium nitride with inverse opal structure, *Chem. Commun.* 51 (2015) 4876–4879. <https://doi.org/10.1039/c4cc09564b>.
- [136] L. Šiller, L. Alves, A.C. Brieva, Y. V. Butenko, M.R.C. Hunt, Gold nitride: Preparation and properties, *Top. Catal.* 52 (2009) 1604–1610. <https://doi.org/10.1007/s11244-009-9281-6>.
- [137] C.P. Thao, T.T.A. Tuan, D.-H. Kuo, W.-C. Ke, T.T.V.S. Na, Reactively Sputtered Sb-GaN Films and its Hetero-Junction Diode: The Exploration of the n-to-p Transition, *Coatings.* 10 (2020) 210. <https://doi.org/10.3390/coatings10030210>.
- [138] C. Ortiz, G. Dumpich, A.H. Morrish, Epitaxial Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> films grown by sputtering, *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 2737–2739. <https://doi.org/10.1063/1.112552>.
- [139] T.K. Kim, M. Takahashi, New magnetic material having ultrahigh magnetic moment, *Appl. Phys. Lett.* 20 (1972) 492–494. <https://doi.org/10.1063/1.1654030>.

- [140] J.Q. Xiao, C.L. Chien, Radio frequency reactive sputtered iron nitrides using ammonia gas: Structure and magnetic properties, *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 384–386. <https://doi.org/10.1063/1.111155>.
- [141] S.K. Chen, S. Jin, G.W. Kammlott, T.H. Tiefel, D.W. Johnson, E.M. Gyorgy, Synthesis and magnetic properties of Fe<sub>4</sub>N and (Fe, Ni)<sub>4</sub>N sheets, *J. Magn. Magn. Mater.* 110 (1992) 65–72. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(92\)90013-E](https://doi.org/10.1016/0304-8853(92)90013-E).
- [142] X. Zhang, N. Ji, V. Lauter, H. Ambaye, J.P. Wang, Strain effect of multilayer FeN structure on GaAs substrate, in: *J. Appl. Phys.*, 2013: p. 17E149. <https://doi.org/10.1063/1.4800086>.
- [143] B. Yu, L. Lin, B. Ma, Z.Z. Zhang, Q.Y. Jin, J.P. Wang, Fabrication and physical properties of [Fe/Fe<sub>4</sub>N]N multilayers with high saturation magnetization, *AIP Adv.* 6 (2016) 056108. <https://doi.org/10.1063/1.4943241>.
- [144] Y. Yamada, R. Usui, Y. Kobayashi, Mössbauer study of gamma<sup>57</sup>-iron nitride film, *Hyperfine Interact.* 219 (2013) 13–17. <https://doi.org/10.1007/s10751-012-0664-x>.
- [145] Niti, Seema, M. Gupta, In-situ RHEED analysis of reactively sputtered epitaxial FeN thin films, *J. Cryst. Growth.* 560–561 (2021) 126049. <https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2021.126049>.
- [146] W. Lin, J. Pak, D.C. Ingram, A.R. Smith, Molecular beam epitaxial growth of zinc-blende FeN(1 1 1) on wurtzite GaN(0 0 0 1), *J. Alloys Compd.* 463 (2008) 257–262. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2007.10.029>.
- [147] Y. Takagi, K. Isami, I. Yamamoto, T. Nakagawa, T. Yokoyama, Structure and magnetic properties of iron nitride thin films on Cu(001), *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 81 (2010) 035422. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.035422>.
- [148] C.D. Ruggiero, T. Choi, J.A. Gupta, Tunneling spectroscopy of ultrathin insulating films: CuN on Cu(100), *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 253106. <https://doi.org/10.1063/1.2825595>.
- [149] T. Choi, C.D. Ruggiero, J.A. Gupta, Incommensurability and atomic structure of c(2×2) N/Cu (100): A scanning tunneling microscopy study, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 78 (2008) 035430. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.78.035430>/FIGURES/3/MEDIUM.
- [150] T. Choi, C.D. Ruggiero, J.A. Gupta, Tunneling spectroscopy of ultrathin insulating Cu<sub>2</sub>N films, and single Co adatoms, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct. Process. Meas. Phenom.* 27 (2009) 887. <https://doi.org/10.1116/1.3010720>.
- [151] Z. Kosturkiewicz, *Metody Krystalografii*, I, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań, 2001.
- [152] Document search - Web of Science Core Collection, (n.d.). <https://www.webofscience.com/> (accessed December 19, 2022).
- [153] J. Karunamuni, R.L. Kurtz, R.L. Stockbauer, Growth of iron oxide on Cu(001) at elevated temperature, *Surf. Sci.* 442 (1999) 223–238. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(99\)00921-8](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(99)00921-8).
- [154] T. Detzel, N. Memmel, T. Fauster, Growth of ultrathin iron films on Cu(001): an ion-scattering spectroscopy study, *Surf. Sci.* 293 (1993) 227–238. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(93\)90316-C](https://doi.org/10.1016/0039-6028(93)90316-C).
- [155] W.A. Jesser, J.W. Matthews, Pseudomorphic growth of iron on hot copper, *Philos. Mag.* 17 (1968) 595–602. <https://doi.org/10.1080/14786436808217745>.
- [156] G.H. Olsen, W.A. Jesser, The effect of applied stress on the f.c.c.-b.c.c. transformation in thin iron films, *Acta Metall.* 19 (1971) 1299–1302. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(71\)90065-4](https://doi.org/10.1016/0001-6160(71)90065-4).
- [157] M. Kato, S. Fukase, A. Sato, T. Mori, f.c.c. to b.c.c. transformation in thin iron films deposited onto copper single crystals, *Acta Metall.* 34 (1986) 1179–1188. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(86\)90004-0](https://doi.org/10.1016/0001-6160(86)90004-0).
- [158] J. Thomassen, F. May, B. Feldmann, M. Wuttig, H. Ibach, Magnetic live surface layers in Fe/Cu(100), *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992) 3831. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.69.3831>.
- [159] T. Asada, S. Blügel, Total Energy Spectra of Complete Sets of Magnetic States for fcc-Fe Films on

- Cu(100), Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 507. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.507>.
- [160] R.E. Camley, D. Li, Theoretical Calculation of Magnetic Properties of Ultrathin Fe Films on Cu(100), Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 4709. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.4709>.
- [161] D. Qian, X.F. Jin, J. Barthel, M. Klaua, J. Kirschner, Spin-Density Wave in Ultrathin Fe Films on Cu(100), Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 227204. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.227204>.
- [162] J. Miyawaki, A. Chainani, Y. Takata, M. Mulazzi, M. Oura, Y. Senba, H. Ohashi, S. Shin, Out-of-plane nesting driven spin spiral in ultrathin Fe/Cu(001) films, Phys. Rev. Lett. 104 (2010) 066407. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVLETT.104.066407/FIGURES/3/MEDIUM>.
- [163] J. V. Barth, D.E. Fowler, Quantitative structural analysis of fcc Fe(2×1) on Cu(001): A medium-energy ion-scattering study, Phys. Rev. B. 52 (1995) 1528. <https://doi.org/10.1103/physrevb.52.1528>.
- [164] A. Biedermann, R. Tscheliessnig, M. Schmid, P. Varga, Crystallographic Structure of Ultrathin Fe Films on Cu(100), Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 086103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.086103>.
- [165] A. Biedermann, R. Tscheliessnig, C. Klein, M. Schmid, P. Varga, Reconstruction of the clean and H covered “magnetic live surface layer” of Fe films grown on Cu(1 0 0), Surf. Sci. 563 (2004) 110–126. <https://doi.org/10.1016/J.SUSC.2004.06.150>.
- [166] G. Kurdjumow, G. Sachs, Über den Mechanismus der Stahlhärtung, Zeitschrift Für Phys. 64 (1930) 325–343. <https://doi.org/10.1007/BF01397346/METRICS>.
- [167] Z. Nishiyama, X-ray investigation of the mechanism of the transformation from face centered cubic lattice to body centered cubic, Sci. Rep. Tohoku Univ. 23 (1934) 637-. <https://cir.nii.ac.jp/crid/1570854175128630400> (accessed December 20, 2022).
- [168] G. Wassermann, Über den Mechanismus der  $\alpha \rightarrow \gamma$  Umwandlung des Eisens, Mitteilungen Aus Dem Kaiser Wilhelm Inst. Für Eisenforsch. 17 (1935) 149–155.
- [169] G. Li, X. Yu, C.J. Weststrate, P. Ren, J. Xu, Q. Xu, Y. Yang, Y. Li, J.W. Niemantsverdriet, X. Wen, J. Zhu, Role of Interfaces in the Thermal Reduction Process of the FeO/Cu<sub>2</sub>O/Cu(100) Surface, J. Phys. Chem. C. 125 (2021) 20863–20869. [https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.1C05527/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JP1C05527\\_M001.GIF](https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.1C05527/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JP1C05527_M001.GIF).
- [170] L. Liu, J. Park, D.A. Siegel, K.F. McCarty, K.W. Clark, W. Deng, L. Basile, J.C. Idrobo, A.P. Li, G. Gu, Heteroepitaxial growth of two-dimensional hexagonal boron nitride templated by graphene edges, Science (80-. ). 343 (2014) 163–167. <https://doi.org/10.1126/science.1246137>.
- [171] L. Liu, D.A. Siegel, W. Chen, P. Liu, J. Guo, G. Duscher, C. Zhao, H. Wang, W. Wang, X. Bai, K.F. McCarty, Z. Zhang, G. Gu, Unusual role of epilayer-substrate interactions in determining orientational relations in van der Waals epitaxy, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 111 (2014) 16670–16675. <https://doi.org/10.1073/pnas.1405613111>.
- [172] J. Shi, Y. Yang, Y. Zhang, D. Ma, W. Wei, Q. Ji, Y. Zhang, X. Song, T. Gao, C. Li, X. Bao, Z. Liu, Q. Fu, Y. Zhang, Monolayer MoS<sub>2</sub> growth on au foils and on-site domain boundary imaging, Adv. Funct. Mater. 25 (2015) 842–849. <https://doi.org/10.1002/adfm.201403659>.
- [173] J.C. Wang, M. Yeadon, B. Kolasa, J.M. Gibson, The Limited Role of Surface Defects as Nucleation Sites for Cu<sub>2</sub>O on Cu(001), J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 2103. <https://doi.org/10.1149/1.1391898>.
- [174] Y. Li, H. Chen, W. Wang, W. Huang, Y. Ning, Q. Liu, Y. Cui, Y. Han, Z. Liu, F. Yang, X. Bao, Crystal-plane-dependent redox reaction on Cu surfaces, Nano Res. 13 (2020) 1677–1685. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-2791-z>.
- [175] T. Fujita, Y. Okawa, Y. Matsumoto, K. ichi Tanaka, Phase boundaries of nanometer scale c(2 × 2)-O domains on the Cu(100) surface, Phys. Rev. B. Condens. Matter. 54 (1996) 2167–2174. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.54.2167>.
- [176] K.I. Tanaka, T. Fujita, Y. Okawa, Oxygen induced order–disorder restructuring of a Cu(100) surface, Surf. Sci. 401 (1998) L407–L412. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(97\)01011-X](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(97)01011-X).

- [177] A. Jiang, M. Qi, J. Xiao, Preparation, structure, properties, and application of copper nitride (Cu<sub>3</sub>N) thin films: A review, *J. Mater. Sci. Technol.* 34 (2018) 1467–1473. <https://doi.org/10.1016/J.JMST.2018.02.025>.
- [178] M. Yamada, S.Y. Ohno, Y. Iwasaki, K. Yagyu, K. Nakatsuji, F. Komori, Boundaries between square-shaped, nitrogen-adsorbed islands on Cu(001): Two relief mechanisms of the stress induced by atomic adsorbates, *Surf. Sci.* 604 (2010) 1961–1971. <https://doi.org/10.1016/J.SUSC.2010.08.005>.
- [179] M. Yamada, K. Yagyu, S. Ohno, T. Iimori, K. Nakatsuji, F. Komori, Local (111)-like reconstruction on highly-compressed Cu(001) regions, *Surf. Sci.* 721 (2022) 122063. <https://doi.org/10.1016/J.SUSC.2022.122063>.
- [180] G. Binnig, H. Rohrer, Scanning tunneling microscope, US4343993, 1982. <https://doi.org/10.1063/1.1139508>.
- [181] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel,  $7 \times 7$  Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 120. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.120>.
- [182] G. Binnig, H. Rohrer, Scanning tunneling microscopy—from birth to adolescence, *Rev. Mod. Phys.* 59 (1987) 615. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.59.615>.
- [183] Structural and Surface Characterization - [LEED] | IMEM-CNR, (n.d.). <https://www.imem.cnr.it/en/AdR/6/306/Structural-and-Surface-Characterization/LEED> (accessed December 22, 2022).
- [184] H. Guo, Y. Wang, S. Du, H.J. Gao, High-resolution scanning tunneling microscopy imaging of Si(1 1 1)- $7 \times 7$  structure and intrinsic molecular states, *J. Phys. Condens. Matter.* 26 (2014) 394001. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/39/394001>.
- [185] C.J. Chen, Introduction to Scanning Tunneling Microscopy, *Introd. to Scanning Tunneling Microsc. Second Ed.* 9780199211500 (2007) 1–432. <https://doi.org/10.1093/ACPROF:OSO/9780199211500.001.0001>.
- [186] I. Giaever, Electron Tunneling Between Two Superconductors, *Phys. Rev. Lett.* 5 (1960) 464. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.5.464>.
- [187] G. Binnig, K.H. Frank, H. Fuchs, N. Garcia, B. Reihl, H. Rohrer, F. Salvan, A.R. Williams, Tunneling Spectroscopy and Inverse Photoemission: Image and Field States, *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985) 991. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.55.991>.
- [188] R.M. Feenstra, J.A. Stroscio, A.P. Fein, Tunneling spectroscopy of the Si(111) $2 \times 1$  surface, *Surf. Sci.* 181 (1987) 295–306. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(87\)90170-1](https://doi.org/10.1016/0039-6028(87)90170-1).
- [189] M. Garnica, D. Stradi, S. Barja, F. Calleja, C. Díaz, M. Alcamí, N. Martín, A.L. Vázquez De Parga, F. Martín, R. Miranda, Long-range magnetic order in a purely organic 2D layer adsorbed on epitaxial graphene, *Nat. Phys.* 2013 96. 9 (2013) 368–374. <https://doi.org/10.1038/nphys2610>.
- [190] Y. Yayon, X. Lu, M.F. Crommie, Bimodal electronic structure of isolated Co atoms on Pt(111), *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 73 (2006) 155401. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.73.155401/FIGURES/4/MEDIUM>.
- [191] J. Bardeen, Tunnelling from a Many-Particle Point of View, *Phys. Rev. Lett.* 6 (1961) 57. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.6.57>.
- [192] SR830 DSP Lock-In Amplifier Manual, 1993. [www.thinkSRS.com](http://www.thinkSRS.com).
- [193] K.H. Gundlach, Zur berechnung des tunnelstroms durch eine trapezförmige potentialstufe, *Solid. State. Electron.* 9 (1966) 949–957. [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(66\)90071-2](https://doi.org/10.1016/0038-1101(66)90071-2).
- [194] H.C. Ploigt, C. Brun, M. Pivetta, F. Patthey, W.D. Schneider, Local work function changes determined by field emission resonances: NaCl/Ag (100), *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 76 (2007) 195404. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.76.195404/FIGURES/5/MEDIUM>.



- [195] C. Pauly, M. Grob, M. Pezzotta, M. Pratzer, M. Morgenstern, Gundlach oscillations and Coulomb blockade of Co nanoislands on MgO/Mo(100) investigated by scanning tunneling spectroscopy at 300 K, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 81 (2010) 125446. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.81.125446/FIGURES/3/MEDIUM>.
- [196] R.H. Fowler, L. Nordheim, Electron Emission in Intense Electric Fields, *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* 119 (1928) 173–181.
- [197] O.Y. Kolesnychenko, Y.A. Kolesnichenko, O.I. Shklyarevskii, H. Van Kempen, Field-emission resonance measurements with mechanically controlled break junctions, *Phys. B Condens. Matter.* 291 (2000) 246–255. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(99\)02884-7](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(99)02884-7).
- [198] C.L. Lin, S.M. Lu, W.B. Su, H.T. Shih, B.F. Wu, Y.D. Yao, C.S. Chang, T.T. Tsong, Manifestation of work function difference in high order gundlach oscillation, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 216103. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVLETT.99.216103/FIGURES/4/MEDIUM>.
- [199] C. Davisson, L.H. Germer, The Scattering of Electrons by a Single Crystal of Nickel, *Nat.* 1927 1192998. 119 (1927) 558–560. <https://doi.org/10.1038/119558a0>.
- [200] R.E. Schlier, H.E. Farnsworth, Low-Energy Electron Diffraction Investigation of Chemisorbed Gases on the (100) Faces of Copper and Nickel Single Crystals, *J. Appl. Phys.* 25 (2004) 1333. <https://doi.org/10.1063/1.1721555>.
- [201] M.P. Seah, W.A. Dench, Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids, *Surf. Interface Anal.* 1 (1979) 2–11. <https://doi.org/10.1002/SIA.740010103>.
- [202] M.A. Van Hove, W.H. Weinberg, C.-M. Chan, Low-Energy Electron Diffraction, 6 (1986). <https://doi.org/10.1007/978-3-642-82721-1>.
- [203] W. Braun, G. Held, The exclusive use of integer-order spots for LEED-IV structure analysis of adsorption systems:  $p(2 \times 2)$ -O on  $Ni\{111\}$ , *Surf. Sci.* 594 (2005) 203–211. <https://doi.org/10.1016/J.SUSC.2005.07.024>.
- [204] A. Barbieri, M.A. van Hove, private communication, (n.d.). <http://www.icts.hkbu.edu.hk/vanhove/>.
- [205] J.B. Pendry, Reliability factors for LEED calculations, *J. Phys. C Solid State Phys.* 13 (1980) 937. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/13/5/024>.
- [206] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [207] M.C. Biesinger, Accessing the robustness of adventitious carbon for charge referencing (correction) purposes in XPS analysis: Insights from a multi-user facility data review, *Appl. Surf. Sci.* 597 (2022) 153681. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2022.153681>.
- [208] P.D. Innes, On the velocity of the cathode particles emitted by various metals under the influence of Röntgen rays, and its bearing on the theory of atomic disintegration, *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character.* 79 (1907) 442–462. <https://doi.org/10.1098/RSPA.1907.0056>.
- [209] K. Siegbahn, K. Edvarson,  $\beta$ -Ray spectroscopy in the precision range of 1 : 105, *Nucl. Phys.* 1 (1956) 137–159. [https://doi.org/10.1016/S0029-5582\(56\)80022-9](https://doi.org/10.1016/S0029-5582(56)80022-9).
- [210] K. Siegbahn, *ELECTRON SPECTROSCOPY FOR ATOMS, MOLECULES AND CONDENSED MATTER*, Nobel Lect. (1981).
- [211] A. Thompson, D. Attwood, E. Gullikson, M. Howells, K.-J. Kim, J. Kirz, J. Kortright, I. Lindau, Y. Liu, P. Pianetta, A. Robinson, J. Scofield, J. Underwood, G. Williams, H. Winick, *X-ray Data Booklet*, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, 2009. <https://xdb.lbl.gov/>.
- [212] G.R. Khan, Crystallographic, structural and compositional parameters of Cu–ZnO nanocrystallites, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 126 (2020). <https://doi.org/10.1007/S00339-020-03480-Y>.

- [213] EA15 Hemispherical Energy Analyser, PreVac Sp. z o. O. (n.d.). <https://www.prevac.eu/en/2,offer/37,instruments/285,prevac-ea15-hemispherical-energy-analyser.html>.
- [214] C. Tusche, Y.J. Chen, C.M. Schneider, J. Kirschner, Imaging properties of hemispherical electrostatic energy analyzers for high resolution momentum microscopy, *Ultramicroscopy*. 206 (2019) 112815. <https://doi.org/10.1016/J.ULTRAMIC.2019.112815>.
- [215] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2717–2730. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2010.10.051>.
- [216] J.J. Thomson, LIV. Positive rays, *Philos. Mag.* 16 (1908) 657–691. <https://doi.org/10.1080/14786441008636543>.
- [217] F.W. Aston, The Constitution of the Elements, *Nature*. 104 (1919) 393. <https://doi.org/10.1038/104393b0>.
- [218] P. Wolfgangr, H. Steinwedel, Apparatus for separating charged particles of different specific charges, US2939952A, 1960.
- [219] W. Paul, ELECTROMAGNETIC TRAPS FOR CHARGED AND NEUTRAL PARTICLES, Nobel Lect. (1989).
- [220] J.H. Gross, Mass Spectrometry, (2017). <https://doi.org/10.1007/978-3-319-54398-7>.
- [221] Vacuum Diagnosis with an RGA, Stanford Res. Syst. (2022). [www.thinkSRS.com](http://www.thinkSRS.com).
- [222] Residual Gas Analysers, Stanford Res. Syst. (2022). [www.thinkSRS.com](http://www.thinkSRS.com).
- [223] D. Nečas, P. Klapetek, Gwyddion: An open-source software for SPM data analysis, *Cent. Eur. J. Phys.* 10 (2012) 181–188. <https://doi.org/10.2478/s11534-011-0096-2>.
- [224] J. Lachnitt, AQuaLEED [software], private communication, (n.d.). <https://physics.mff.cuni.cz/kfpp/povrchy/software>.
- [225] J.I. Flege, J. Lachnitt, D. Mazur, P. Sutter, J. Falta, Role of RuO<sub>2</sub>(100) in surface oxidation and CO oxidation catalysis on Ru(0001), *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2015) 213–219. <https://doi.org/10.1039/C5CP05807D>.
- [226] Casa Software Ltd., Copyright © 2005, (n.d.). <http://www.casaxps.com/> (accessed June 2, 2021).
- [227] C.D. Wagner, L.E. Davis, M. V. Zeller, J.A. Taylor, R.H. Raymond, L.H. Gale, Empirical atomic sensitivity factors for quantitative analysis by electron spectroscopy for chemical analysis, *Surf. Interface Anal.* 3 (1981) 211–225. <https://doi.org/10.1002/sia.740030506>.
- [228] C.D. Wagner, Sensitivity factors for XPS analysis of surface atoms, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*. 32 (1983) 99–102. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(83\)85087-7](https://doi.org/10.1016/0368-2048(83)85087-7).
- [229] C.J. Powell, A. Jablonski, NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database, (2010). <https://doi.org/10.18434/T48C78>.
- [230] M. V. Dobrotvorska, private communication, (2023).
- [231] G. Kresse, J. Hafner, *Ab initio* molecular dynamics for open-shell transition metals, *Phys. Rev. B*. 48 (1993) 13115. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.13115>.
- [232] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set, *Phys. Rev. B*. 54 (1996) 11169. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
- [233] G. Kresse, J. Furthmüller, Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996) 15–50. [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0).
- [234] P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B*. 50 (1994) 17953.

- <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>.
- [235] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B.* 59 (1999) 1758. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>.
  - [236] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
  - [237] M.E. Straumanis, L.S. Yu, Lattice parameters, densities, expansion coefficients and perfection of structure of Cu and of Cu–In  $\alpha$  phase, *Acta Crystallogr. Sect. A.* 25 (1969) 676–682. <https://doi.org/10.1107/S0567739469001549>.
  - [238] P.O. Gartland, S. Berge, B.J. Slagsvold, Photoelectric Work Function of a Copper Single Crystal for the (100), (110), (111), and (112) Faces, *Phys. Rev. Lett.* 28 (1972) 738. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.28.738>.
  - [239] A.E. Schach von Wittenau, Z. Hussain, L.Q. Wang, Z.Q. Huang, Z.G. Ji, D.A. Shirley, Reevaluation of the  $p(2\times 2)$ /Cu(001) structure using angle-resolved photoemission extended fine-structure spectroscopy, *Phys. Rev. B.* 45 (1992) 13614. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13614>.
  - [240] D. Sander, Z. Tian, J. Kirschner, Cantilever measurements of surface stress, surface reconstruction, film stress and magnetoelastic stress of monolayers, *Sensors.* 8 (2008) 4466–4486. <https://doi.org/10.3390/S8074466>.
  - [241] T. Wiell, J.E. Klepeis, P. Bennich, O. Björneholm, N. Wassdahl, A. Nilsson, Local aspects of the adsorbate-substrate chemical bond in N/Cu(100) and O/Cu(100), *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 58 (1998) 1655–1664. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.1655>.
  - [242] B. Borca, C. Castenmiller, M. Tsvetanowa, K. Soththewes, A.N. Rudenko, H.J.W. Zandvliet, Image potential states of germanene, *2D Mater.* 7 (2020) 035021. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/ab96cf>.
  - [243] C.L. Fu, A.J. Freeman, Electronic and magnetic properties of the fcc Fe(001) thin films: Fe/Cu(001) and Cu/Fe/Cu(001), *Phys. Rev. B.* 35 (1987) 925–932. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.35.925>.
  - [244] E.C. Mattson, D.J. Michalak, J.F. Veyan, Y.J. Chabal, Cobalt and iron segregation and nitride formation from nitrogen plasma treatment of CoFeB surfaces, *J. Chem. Phys.* 146 (2016) 052805. <https://doi.org/10.1063/1.4964679>.
  - [245] A. Osonkie, V. Lee, A. Oyelade, M. Mrozek-McCourt, P. Chukwuneny, T.D. Golden, T.R. Cundari, J.A. Kelber, Chemical and electronic structures of cobalt oxynitride films deposited by  $\text{NH}_3$  vs.  $\text{N}_2$  plasma: theory vs. experiment, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 24640–24648. <https://doi.org/10.1039/D0CP04168H>.
  - [246] M.T. Kief, W.F. Egelhoff, Growth and structure of Fe and Co thin films on Cu(111), Cu(100), and Cu(110): A comprehensive study of metastable film growth, *Phys. Rev. B.* 47 (1993) 10785–10814. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.10785>.
  - [247] A. Biedermann, R. Tscheliessnig, M. Schmid, P. Varga, Local atomic structure of ultra-thin Fe films grown on Cu(100), *Appl. Phys. A.* 78 (2004) 807–816. <https://doi.org/10.1007/s00339-003-2435-7>.
  - [248] T. Siahaan, O. Kurnosikov, H.J.M. Swagten, B. Koopmans, Direct epitaxial growth of subsurface Co nanoclusters, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 90 (2014) 165419. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.165419>.
  - [249] A.N. Koveshnikov, R.H. Madjoe, J. Karunamuni, R.L. Stockbauer, R.L. Kurtz, Oxidized ultrathin Fe films on Cu(001), *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 5929–5931. <https://doi.org/10.1063/1.372570>.
  - [250] W. Weiss, W. Ranke, Surface chemistry and catalysis on well-defined epitaxial iron-oxide layers, *Prog. Surf. Sci.* 70 (2002) 1–151. [https://doi.org/10.1016/S0079-6816\(01\)00056-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6816(01)00056-9).
  - [251] J. Noh, O.I. Osman, S.G. Aziz, P. Winget, J.L. Brédas, Magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (111) Surfaces: Impact of Defects on Structure, Stability, and Electronic Properties, *Chem. Mater.* 27 (2015) 5856–5867. [https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMMATER.5B02885/SUPPL\\_FILE/CM5B02885\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMMATER.5B02885/SUPPL_FILE/CM5B02885_SI_001.PDF).

- [252] G. Ketteler, W. Weiss, W. Ranke, Surface structures of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) phases determined by LEED crystallography, *Surf. Rev. Lett.* 08 (2012) 661–683. <https://doi.org/10.1142/S0218625X01001610>.
- [253] L.W. Finger, R.M. Hazen, Crystal structure and isothermal compression of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to 50 kbars, *J. Appl. Phys.* 51 (1980) 5362. <https://doi.org/10.1063/1.327451>.
- [254] B. Stanka, W. Hebenstreit, U. Diebold, S.A. Chambers, Surface reconstruction of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(001), *Surf. Sci.* 448 (2000) 49–63. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(99\)01182-6](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(99)01182-6).
- [255] J. Karunamuni, Ultrathin Iron Oxide Films on Cu(100), Louisiana State University, 1999. [https://doi.org/10.31390/gradschool\\_disstheses.7048](https://doi.org/10.31390/gradschool_disstheses.7048).
- [256] T. Nakagawa, S. Mitsushima, H. Okuyama, M. Nishijima, T. Aruga, Evolution of geometric and electronic structure in ultrathin In films on Cu(001), *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 66 (2002) 1–18. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.085402>.
- [257] R. Shimizu, K. Iwaya, T. Ohsawa, S. Shiraki, T. Hasegawa, T. Hashizume, T. Hitosugi, Effect of oxygen deficiency on SrTiO<sub>3</sub>(001) surface reconstructions, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 231901. <https://doi.org/10.1063/1.4730409>.
- [258] L. Hammer, M. Kottcke, W. Weiß, A. Wimmer, D.M. Zehner, K. Heinz, Hydrogen on Mo<sub>x</sub>Re<sub>1-x</sub>(100) - The impact of alloying on the adsorption structure, *Surf. Sci.* 401 (1998) 455–468. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(98\)00052-1](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00052-1).
- [259] H. Itoh, S. Narui, A. Sayama, T. Ichinokawa, Low-energy electron diffraction and scanning-tunneling-microscopy studies of the Pt/Si(001) surface, *Phys. Rev. B.* 45 (n.d.) 15–1992.
- [260] N.D. Lang, Apparent barrier height in scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. B.* 37 (1988) 10395–10398. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.10395>.
- [261] T. Yamashita, P. Hayes, Analysis of XPS spectra of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions in oxide materials, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2441–2449. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2007.09.063>.
- [262] A.P. Grosvenor, B.A. Kobe, M.C. Biesinger, N.S. McIntyre, Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds, *Surf. Interface Anal.* 36 (2004) 1564–1574. <https://doi.org/10.1002/SIA.1984>.
- [263] P. Li, E.Y. Jiang, H.L. Bai, Fabrication of ultrathin epitaxial  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films by reactive sputtering, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 44 (2011) 075003. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/7/075003>.
- [264] F. Jiménez-Villacorta, Y. Huttel, A. Muñoz-Martín, C. Ballesteros, E. Román, C. Prieto, Core-shell nanocrystalline structures in oxidized iron thin films prepared by sputtering at very low temperatures, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 113914. <https://doi.org/10.1063/1.2737389>.
- [265] E.C. Mattson, D.J. Michalak, W. Cabrera, J.F. Veyan, Y.J. Chabal, Initial nitride formation during plasma-nitridation of cobalt surfaces, *Appl. Phys. Lett.* 109 (2016) 091602. <https://doi.org/10.1063/1.4961943>.
- [266] X. Yan, T. Xu, G. Chen, S. Yang, H. Liu, Q. Xue, Preparation and characterization of electrochemically deposited carbon nitride films on silicon substrate, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 37 (2004) 907. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/37/6/015>.
- [267] Y. Takahashi, M. Igarashi, A. Sakuma, Y. Sugita, Chemical shift of the nitrogen electrons in Fe/sub 16N/sub 2/[001] single crystal films epitaxially, *IEEE Trans. Magn.* 36 (2000) 2921–2923. <https://doi.org/10.1109/20.908628>.
- [268] L.Q. Guo, S.X. Qin, B.J. Yang, D. Liang, L.J. Qiao, Effect of hydrogen on semiconductive properties of passive film on ferrite and austenite phases in a duplex stainless steel, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–6. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-03480-8>.
- [269] N. Johansson, L.R. Merte, E. Grånäs, S. Wendt, J.N. Andersen, J. Schnadt, J. Knudsen, Oxidation of Ultrathin FeO(111) Grown on Pt(111): Spectroscopic Evidence for Hydroxylation, *Top. Catal.* 59 (2016) 506–515. <https://doi.org/10.1007/s11244-015-0521-7>.

- [270] J. Stoch, J. Gablankowska-Kukucz, The effect of carbonate contaminations on the XPS O 1s band structure in metal oxides, *Surf. Interface Anal.* 17 (1991) 165–167. <https://doi.org/10.1002/sia.740170308>.
- [271] S. Yamamoto, T. Kendelewicz, J.T. Newberg, G. Ketteler, D.E. Starr, E.R. Mysak, K.J. Andersson, H. Ogasawara, H. Bluhm, M. Salmeron, G.E. Brown, A. Nilsson, Water Adsorption on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) at near Ambient Conditions, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 2256–2266. [10.1021/jp909876t](https://doi.org/10.1021/jp909876t).
- [272] K.M. Gameel, I.M. Sharafeldin, A.U. Abourayya, A.H. Biby, N.K. Allam, Unveiling CO adsorption on Cu surfaces: New insights from molecular orbital principles, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 25892–25900. <https://doi.org/10.1039/c8cp04253e>.
- [273] A. Spitzer, A. Ritz, H. Lüth, The adsorption of H<sub>2</sub>O on Cu(100) surfaces, *Surf. Sci.* 152–153 (1985) 543–549. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(85\)90186-4](https://doi.org/10.1016/0039-6028(85)90186-4).
- [274] Z. Xu, W. Li, Y. Yan, H. Wang, H. Zhu, M. Zhao, S. Yan, Z. Zou, In-Situ Formed Hydroxide Accelerating Water Dissociation Kinetics on Co<sub>3</sub>N for Hydrogen Production in Alkaline Solution, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 22102–22109. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b04596>.
- [275] J. Sun, W. Xu, C. Lv, L. Zhang, M. Shakouri, Y. Peng, Q. Wang, X. Yang, D. Yuan, M. Huang, Y. Hu, D. Yang, L. Zhang, Co/MoN hetero-interface nanoflake array with enhanced water dissociation capability achieves the Pt-like hydrogen evolution catalytic performance, *Appl. Catal. B Environ.* 286 (2021) 119882. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2021.119882>.
- [276] Y. Wu, Y. Xie, S. Niu, Y. Zang, J. Cai, Z. Bian, X. Yin, Y. Fang, D. Sun, D. Niu, Z. Lu, A. Mosallanezhad, H. Wang, D. Rao, H. Pan, G. Wang, Accelerating water dissociation kinetics of Ni<sub>3</sub>N by tuning interfacial orbital coupling, *Nano Res.* 14 (2021) 3458–3465. <https://doi.org/10.1007/s12274-021-3562-1>.
- [277] T. Li, M. Li, M. Zhang, X. Li, K. Liu, M. Zhang, X. Liu, D. Sun, L. Xu, Y. Zhang, Y. Tang, Immobilization of Fe<sub>3</sub>N nanoparticles within N-doped carbon nanosheet frameworks as a high-efficiency electrocatalyst for oxygen reduction reaction in Zn-air battery, *Carbon N. Y.* 153 (2019) 364–371. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.07.044>.
- [278] Y. Lou, J. Liu, M. Liu, F. Wang, Hexagonal Fe<sub>2</sub>N Coupled with N-Doped Carbon: Crystal-Plane-Dependent Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction, *ACS Catal.* 10 (2020) 2443–2451. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b03716>.
- [279] 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) 062101. <https://doi.org/10.1063/1.4809664>.
- [280] W. Berndt, Beugung langsamer Elektronen an kugelförmigen oxydierten Kupfer-Einkristallen \*, *Zeitschrift Fur Naturforsch.* 22a (1967) 1655–1671.
- [281] J. Perdereau, G.E. Rhead, LEED studies of adsorption on vicinal copper surfaces, *Surf. Sci.* 24 (1971) 555–571. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(71\)90281-0](https://doi.org/10.1016/0039-6028(71)90281-0).
- [282] P.J. Knight, S.M. Driver, D.P. Woodruff, Oxygen-induced step-edge faceting; a precursor to (410) planar faceting of Cu(100) vicinal surfaces, *Chem. Phys. Lett.* 259 (1996) 503–507. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(96\)00753-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00753-1).
- [283] A.N. Chaika, V.N. Semenov, S.S. Nazin, S.I. Bozhko, S. Murphy, K. Radican, I. V. Shvets, Atomic row doubling in the STM images of Cu(014)-O obtained with MnNi tips, *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) 206101. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVLETT.98.206101>.
- [284] S. Murphy, K. Radican, I. V. Shvets, A.N. Chaika, V.N. Semenov, S.S. Nazin, S.I. Bozhko, Asymmetry effects in atomically resolved STM images of Cu(014)-O and W(100)-O surfaces measured with MnNi tips, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 76 (2007) 245423. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.76.245423>.
- [285] C. Lin, X. Huang, F. Ke, C. Jin, N. Tong, X. Yin, L. Gan, X. Guo, R. Zhao, W. Yang, E. Wang, Z. Hu, Quasi-one-dimensional graphene superlattices formed on high-index surfaces, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 89 (2014) 085416. <https://doi.org/10.1103/PHYSREVB.89.085416>/FIGURES/4/MEDIUM.



- [286] J.C. Dupin, D. Gonbeau, P. Vinatier, A. Levasseur, Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 1319–1324. <https://doi.org/10.1039/A908800H>.
- [287] S. Gota, E. Guiot, M. Henriot, M. Gautier-Soyer, Atomic-oxygen-assisted MBE growth of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001): Metastable FeO(111)-like phase at subnanometer thicknesses, *Phys. Rev. B.* 60 (1999) 14387. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.14387>.
- [288] S.M. Driver, D.P. Woodruff, Nitrogen adsorption structures on Cu(1 0 0) and the role of a symmetry-lowering surface reconstruction in the c(2×2)-N phase, *Surf. Sci.* 492 (2001) 11–26. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(01\)01416-9](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(01)01416-9).
- [289] M. Sotto, B. Croset, Self-organisation of adsorbed nitrogen on (100) and (410) copper faces: a SPA-LEED study, *Surf. Sci.* 461 (2000) 78–86. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(00\)00531-8](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(00)00531-8).

## Curriculum vitae

**mgr inż. Paweł Wojciechowski**

**Adres:**

ul. Dworcowa 24A/17  
89-100 Nakło nad Notecią

**Telefon:**

500 858 133

**E-mail:**

pwojciechowski@ifmpan.poznan.pl

**Data i miejsce urodzenia:**

20.09.1990, Szamocin



### Wykształcenie:

- 2016-dzisiaj – **Doktorat**, realizowany w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk, od 2018 we współpracy z Centrum NanoBioMedycznym Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu w ramach projektu „Środowiskowe interdyscyplinarne studia doktoranckie w zakresie nanotechnologii”; opiekunowie: dr hab. Mikołaj Lewandowski, prof. UAM (obecnie), prof. dr hab. Feliks Stobiecki (do 03.2021)
- 2016 – tytuł **magistra Fizyki**, otrzymany na Wydziale Fizyki Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu; tytuł pracy: „Design and realization of a variable gain preamplifier for scanning tunneling microscopy” (promotor: prof. dr hab. Sławomir Mielcarek, opiekun bezpośredni: dr hab. Mikołaj Lewandowski)
- 2016 – tytuł **magistra Nanotechnologii**, otrzymany na Wydziale Nauk Ścisłych i Właściwości Materii Uniwersytetu w Rennes 1, w ramach programu Erasmus Mundus
- 2015 – tytuł **inżyniera Mechatroniki**, otrzymany na Wydziale Budowy Maszyn i Zarządzania Politechniki Poznańskiej; tytuł pracy: „Mechatroniczna rękawica” (promotor: dr inż. Dominik Rybarczyk)
- 2014 – tytuł **licencjata Fizyki**, otrzymany na Wydziale Fizyki Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza

### Znajomość języków obcych:

- język angielski – biegłość na poziomie C2

### Zainteresowania naukowe:

- fizykochemia powierzchni
- metody badań układów cienkowarstwowych
- projektowanie i konstrukcja aparatury naukowej

### Publikacje:

1. Wojciechowski P., Andrzejewska W., Dobrotvorska M. V., Wang Y., Miłosz Z., Ossowski T., Lewandowski M., „Structure of monolayer iron nitride islands on Cu(001) revisited”, wysłane do Journal of Physical Chemistry C. **IF: 4.177**
2. Wojciechowski P., Lewandowski M., „Iron Nitride Thin Films: Growth, Structure, and Properties”, Crystal Growth & Design 22 (2022), 4618-4639. **IF: 4.01**  
DOI: 10.1021/acs.cgd.1c01528
3. Barcelon J. E., Smerieri M., Carraro G., Wojciechowski P., Vattuone L., Rocca M., Nappini S., Piš I., Magnano E., Bondino F., Vaghi L., Papagni A., Savio L., „Morphological characterization and electronic properties of pristine and oxygen-exposed graphene nanoribbons on Ag(110)”, Physical Chemistry Chemical Physics 23 (2021), 7926. **IF: 3.676**  
DOI: 10.1039/d0cp04051g
4. Miłosz Z., Wojciechowski P., Zgrajek I., Wróblewska-Marciniak M., Mielcarek S., Stobiecki F., Lewandowski M., „Scanning tunneling microscopy study of Cu-induced surface restructuring of Si(100)-(2×1)”, Applied Surface Science 480 (2019), 1156-1161. **IF: 6.86**  
DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.03.008
5. Michalak N., Miłosz Z., Peschel G., Prieto M., Xiong F., Wojciechowski P., Schmidt T., Lewandowski M., „Symmetry-Induced Structuring of Ultrathin FeO and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Films on Pt(111) and Ru(0001)”, Nanomaterials 8 (2018), 719. **IF: 4.921**  
DOI: 10.3390/nano8090719

### Wystąpienia konferencyjne:

1. Andrzejewska W., Wojciechowski P., Wang Y., Synoradzki K., Miłosz Z., Lewandowski M., „Nitride-to-oxide transformation: the case of iron compounds”  
22nd International Vacuum Congress (Sapporo, Japonia), 11-16 września 2022, wystąpienie ustne
2. Andrzejewska W., Wojciechowski P., Wang Y., Synoradzki K., Miłosz Z., Lewandowski M., „Nitride-to-oxide transformation: the case of iron compounds”

- 35th European Conference on Surface Science (Belval, Luksemburg), 29 sierpnia – 2 września 2022, wystąpienie ustne
3. Andrzejewska W., Wojciechowski P., Wang Y., Synoradzki K., Miłosz Z., Lewandowski M., „Nitride-to-oxide transformation: the case of iron compounds”  
NanoTech Poland 2022 (Poznań, Polska), 1-3 czerwca 2022, wystąpienie ustne
  4. Barcelon J. E., Smerieri M., Carraro G., Wojciechowski P., Vattuone L., Rocca M., Nappini S., Píš I., Magnano E., Bondino F., Vaghi L., Papagni A., Savio L., „Morphological characterization and electronic properties of pristine and oxygen-exposed graphene nanoribbons on Ag(110)”  
Physics of Magnetism 2021 (Poznań, Polska), 28 czerwca – 2 lipca 2021, poster
  5. Barcelon J. E., Smerieri M., Carraro G., Wojciechowski P., Vattuone L., Rocca M., Nappini S., Píš I., Magnano E., Bondino F., Vaghi L., Papagni A., Savio L., „Morphological characterization and electronic properties of pristine and oxygen-exposed graphene nanoribbons on Ag(110)”  
NanoTech Poland 2021 (Poznań, Polska), 9-11 czerwca 2021, wystąpienie ustne
  6. Wojciechowski P., Miłosz Z., Stobiecki F., Lewandowski M., „STM/STS study of Fe-intercalated epitaxial graphene on Ru(0001)”  
8th International Conference on Scanning Probe Spectroscopy (Hamburg, Niemcy), 17-20 czerwca 2019, poster
  7. Miłosz Z., Wojciechowski P., Zgrajek I., Wróblewska-Marciniak M., Mielcarek S., Stobiecki F., Lewandowski M., „Scanning tunneling microscopy study of Cu-induced surface restructuring of Si(100)-(2×1)”  
NanoTech Poland 2019 (Poznań, Polska), 5-8 czerwca 2019, wystąpienie ustne
  8. Wojciechowski P., Miłosz Z., Scheibe B., Mielcarek S., Jurga S., Stobiecki F., Lewandowski M., „Wzrost epitaksjalnego grafenu na monokryształe Ni(111) oraz cienkiej warstwie niklu na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)”  
I Poznańskie Mikrosymposium Grafenowe (Poznań, Polska), 15 marca 2019, wystąpienie ustne
  9. Lewandowski M., Madej E., Miłosz Z., Wilgocka-Ślęzak D., Hermanowicz M., Wojciechowski P., Spiridis N., Korecki J., Jurga S., Stobiecki F., „Intercalation of epitaxial graphene: possible mechanisms”  
34th European Conference on Surface Science (Aarhus, Dania), 26-31 sierpnia 2018, wystąpienie ustne
  10. Miłosz Z., Wojciechowski P., Scheibe B., Mielcarek S., Jurga S., Stobiecki F., Lewandowski M., „Growth of epitaxial graphene on Ni(111) single crystal support and on thin Ni(111) films on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)”

NanoTech Poland 2018 (Poznań, Polska), 6-9 czerwca 2018, poster

### **Staż naukowe:**

- Synchrotron Elettra, linia eksperymentalna Nanospectroscopy (3 – 9 sierpnia 2021, Triest, Włochy), cel wyjazdu: pomiary strukturalne i magnetyczne ultracienkich warstw tlenku żelaza  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , opiekun: Dr. Andrea Locatelli
- Wydział Fizyki Uniwersytetu w Genui (1.10.2019 – 28.01.2020, Genua, Włochy), cel wyjazdu: badanie wpływu utlenienia podłoża na strukturę i właściwości nanowstążek grafenowych, opiekunowie: Prof. Mario Rocca, Dr. Letizia Savio
- Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni Polskiej Akademii Nauk (19 – 23 marca 2018, Kraków, Polska), cel wyjazdu: optymalizacja wytwarzania grafenu na powierzchni Ni(111), opiekun: prof. dr hab. Nika Spiridis, dr Dorota Wilgocka-Ślęzak

### **Uczestnictwo w projektach naukowych:**

- „Multifunctional ultrathin  $\text{Fe}(\text{x})\text{O}(\text{y})$ ,  $\text{Fe}(\text{x})\text{S}(\text{y})$  and  $\text{Fe}(\text{x})\text{N}(\text{y})$  films with unique electronic, catalytic and magnetic properties”, First TEAM (POIR.04.04.00-00-28CE/16-00); finansowanie: Fundacja na rzecz Nauki Polskiej; kierownik projektu: dr hab. Mikołaj Lewandowski; charakter uczestnictwa: wolontariat
- „Środowiskowe interdyscyplinarne studia doktoranckie w zakresie nanotechnologii”, Program Operacyjny Wiedza Edukacja Rozwój (POWR.03.02.00-00-I032/16); finansowanie: Unia Europejska, Europejski Fundusz Społeczny; kierownik projektu: prof. dr hab. Bolesław Mróz (obecnie); prof. dr hab. Stefan Jurga<sup>†</sup> (do 15.03.2022); charakter uczestnictwa: doktorant
- „Nanostruktury metali (Au,Fe,Co,Ni,stopy Heuslera) i tlenków metali przejściowych na epitaksjalnym grafenie: struktura i właściwości”, OPUS 8 (2014/15/B/ST3/02927); finansowanie: Narodowe Centrum Nauki; kierownik projektu: prof. dr hab. Feliks Stobiecki; charakter uczestnictwa: wykonawca
- „MAGNETyczne nanostruktury tlenkowe (MAGNETON): badania eksperymentalne i teoretyczne”, SONATA 3 (2012/05/D/ST3/02855); finansowanie: Narodowe Centrum Nauki; kierownik projektu: dr hab. Mikołaj Lewandowski; charakter uczestnictwa: magistrant

### **Dodatkowa działalność naukowa:**

- Współorganizacja (pomoc techniczna przy organizacji i prowadzeniu konferencji) Surface Science Discussions 2023 (styczeń 2023)
- Współorganizacja (pomoc techniczna przy organizacji i prowadzeniu konferencji) Surface Science Discussions 2022 (styczeń 2022)



- Projekt, konstrukcja i uruchomienie (wraz z innymi członkami grupy badawczej) komory ultra-wysokiej próżni do pomiaru magnetoptycznego efektu Kerra (MOKE; lata 2019-2022)
- Kurs i certyfikat obsługi sondy qPlus zorganizowany przez firmę ScientaOmicron