



**WYDZIAŁ FIZYKI  
i INFORMATYKI STOSOWANEJ**

Uniwersytet Łódzki

# **Katarzyna Pabianek**

Badania powierzchniowe tytanu i jego tlenków  
w interakcji z wybranymi metalami szlachetnymi Au/Pt oraz  
podłożami: Si(100), HOPG(0001),  
grafen/4H-SiC(0001)

Rozprawa doktorska

Wykonana w Katedrze Fizyki Ciała Stałego UŁ

pod kierunkiem

**Dr hab. Adam Busiakiewicz, prof. UŁ**

Łódź 2023



## ***Podziękowania***

*Chciałabym podziękować:*

*Promotorowi, za wszystko to czego mnie nauczył oraz za wieloletnią opiekę merytoryczną, wsparcie i zaangażowanie. Adamie „Nadal wierzę, że ludzie są z natury dobrzy” i Ty jesteś tego najlepszym przykładem!! Bardzo dziękuję za spełnienie mojego marzenia – daliśmy radę!!*

*Pracownikom Katedry Fizyki Ciała Stałego UŁ, za całe wsparcie merytorycznie, poświęcony czas oraz pomoc w wykonywaniu pomiarów laboratoryjnych. Za to że mogłam spróbować czegoś nowego i doświadczyć najlepszej przygody w życiu!!*

*Profesorowi Kluskowi, za przeogromną wiedzę, którą z życia mi przekazał oraz mam nadzieję, że jest ze mnie dumny.*

*Rodzinie, za wsparcie.*



## Spis treści

<b>WYKAZ SKRÓTÓW I SYMBOLI FIZYCZNYCH.....</b>	<b>6</b>
<b>STRESZCZENIE .....</b>	<b>7</b>
<b>ZASTOSOWANE MATERIAŁY .....</b>	<b>9</b>
1. Właściwości i zastosowanie tytanu/dwutlenku tytanu .....	9
1.1. Metaliczny tytan.....	9
1.2. Struktura i właściwości TiO <sub>2</sub> .....	10
1.2.1. Anizotropia dyfuzji do wnętrza rutylu TiO <sub>2</sub> .....	11
1.2.2. Kierunki modyfikacji dwutlenku tytanu.....	14
1.2.3. Dyfuzja objętościowa oraz dyfuzja powierzchniowa cząstek .....	15
2. Właściwości i zastosowanie podłoży.....	17
2.1. SiO <sub>2</sub> /Si(100) .....	17
2.2. HOPG(0001) .....	18
2.3. Grafen/4H-SiC(0001).....	20
<b>METODY POMIAROWE I PREPARATYKA .....</b>	<b>23</b>
1. Metody wytwarzania cienkich warstw .....	23
2. Metody badań właściwości fizykochemicznych oraz morfologii .....	27
2.1. Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X.....	27
2.2. Spektroskopia Ramana.....	31
2.3. Mikroskopia sił atomowych .....	33
2.4. Skaningowa mikroskopia tunelowa .....	36
<b>MOTYWACJA BADAŃ.....</b>	<b>42</b>
<b>WYNIKI BADAŃ EKSPERYMENTALNYCH.....</b>	<b>44</b>
1. Jonowe nakładanie cienkich warstw Au i Pt na podłoże rutylu TiO <sub>2</sub> (001).....	44
1.1. Badanie oddziaływań cienkiej warstwy złota z TiO <sub>2</sub> (001) .....	45
1.2. Badanie oddziaływań cienkiej warstwy platyny z TiO <sub>2</sub> (001).....	55
1.3. Wnioski .....	63
2. Nanoszenie Ti/TiO <sub>2</sub> na: Si(100), HOPG(0001) oraz grafen/4H-SiC(0001).....	65
1.1. Badanie oddziaływań tytanu/dwutlenku tytanu z Si(100).....	66
1.2. Badanie oddziaływań tytanu/dwutlenku tytanu z HOPG(0001).....	74
1.3. Badanie oddziaływań tytanu/dwutlenku tytanu z grafenem/4H-SiC(0001) .....	80
1.3.1. Oddziaływania tytanu/dwutlenku tytanu z powierzchnią grafen/4H-SiC(0001) .....	88
1.4. Wnioski .....	90
<b>PODSUMOWANIE I DALSZE PERSPEKTYWY.....</b>	<b>92</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>94</b>
<b>SPIS RYSUNKÓW .....</b>	<b>108</b>
<b>SPIS TABEL .....</b>	<b>111</b>
<b>DOROBEK NAUKOWY .....</b>	<b>112</b>

## WYKAZ SKRÓTÓW I SYMBOLI FIZYCZNYCH

<i>UHV</i>	– bardzo wysoka próżnia ( <i>ang. ultra high vacuum</i> )
<i>HV</i>	– wysoka próżnia ( <i>ang. high vacuum</i> )
<i>ESCA</i>	– spektroskopia elektronowa do analizy chemicznej ( <i>ang. electron spectroscopy for chemical analysis</i> )
<i>XPS</i>	– spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X ( <i>ang. x-ray photoelectron spectroscopy</i> )
<i>BE</i>	– energia wiązania ( <i>ang. binding energy</i> )
<i>KE</i>	– energia kinetyczna ( <i>ang. kinetic energy</i> )
<i>FWHM</i>	– szerokość połowkowa ( <i>ang. full width at half maximum</i> )
<i>XRD</i>	– dyfrakcja rentgenowska ( <i>ang. x-ray diffraction</i> )
<i>STM</i>	– skaningowa mikroskopia tunelowa ( <i>ang. scanning tunneling microscope</i> )
<i>AFM</i>	– mikroskopia sił atomowych ( <i>ang. atomic force microscope</i> )
<i>SEM</i>	– skaningowa mikroskopia elektronowa ( <i>ang. scanning electron microscope</i> )
<i>BCC</i>	– układ regularny, przestrzennie centrowany ( <i>ang. body-centered cubic</i> )
<i>FCC</i>	– układ regularny, powierzchniowo centrowany ( <i>ang. face-centered cubic</i> )
<i>temp.</i>	– temperatura (wielkość fizyczna mierzona w Kelwinach)
<i>Pa/mbar</i>	– jednostki ciśnienia (z powodu specjalizacji pracy w rozprawie stosowane są obie jednostki)
<i>RT</i>	– temperatura pokojowa ( <i>ang. room temperature</i> )
<i>TMO</i>	– tlenek metalu przejściowego ( <i>ang. transition metal oxide</i> )

*W przypadku, gdy których symbol nie został umieszczony w powyższym wykazie, to jego znaczenie zostało podane w treści pracy.*

## STRESZCZENIE

W pracy przedstawione zostały badania, związane z naniesioną cienką warstwą (~3 nm) metali szlachetnych (Au i Pt) na powierzchnię rutylu  $\text{TiO}_2(001)$ , stanowiące domknięcie dotychczasowych badań. Eksperyment miał na celu poszerzenie dotychczasowej wiedzy związanej z efektem wtórnego wytrącania się, takich metali jak np. Fe, Co i Ni. Jest to interesujące zjawisko, ponieważ umożliwia w sposób kontrolowany na migrację pojedynczych atomów metalu do wnętrza i na zewnątrz rutylu  $\text{TiO}_2(001)$ , co prowadziło do wzrostu nanocząstek na powierzchni badanej próbki. Przedstawione oraz omówione zostały wyniki zebrane przy pomocy takich technik jak: XPS, STM, SEM oraz XRD. W przedstawionej pracy zaproponowano dwa parametry, które mogą być odpowiedzialne za uzyskane wyniki oraz wnioski jakie należałoby uwzględnić przy dalszych eksperymentach związanych z efektem wtórnego wytrącania się metali z powierzchni rutylu  $\text{TiO}_2(001)$ .

Drugą częścią, prowadzonej rozprawy doktorskiej, są wyniki uzyskane poprzez zastosowanie jonowego nanoszenia cienkich warstw (~3 nm) tytanu/tlenku tytanu na: (i) powierzchni warstwy  $\text{SiO}_2$ , która wyrosła w sposób naturalny na podłożu Si(100), (ii) HOPG(0001) oraz (iii) grafenu/4H-SiC(0001). W przypadku tych badań kluczową rolę odgrywały oddziaływania tytanu/tlenku tytanu wraz z zastosowanymi podłożami, co było weryfikowane przy pomocy: XPS, AFM oraz spektroskopii Ramana. Uzyskane wyniki pozwalają wskazać podłoże Si(100), jako interesujące z powodu tworzących się kompleksów Ti-Si oraz Ti-Si-O. W przypadku powierzchni HOPG(0001) doszło do dyfuzji powierzchniowej tytanu/tlenku tytanu. Natomiast badania związane z oddziaływaniem naniesionej warstwy Ti/ $\text{TiO}_2$  na powierzchnie grafenu/4H-SiC(0001) powodują jego zdefektowanie, co może być pożądanym aspektem w późniejszych badaniach.

## ABSTRACT

The paper, research related to the application of a thin layer (~3 nm) of precious metals (Au and Pt) on the surface of rutile TiO<sub>2</sub>(001) is presented, providing a closure to previous studies. The experiment was designed to extend previous knowledge with related to the effect reversible segregation of metals (e.g. Fe, Co and Ni) on the surface rutile TiO<sub>2</sub>(001). This is an interesting phenomenon, as it allows single metal atoms to migrate inside and outside the rutile TiO<sub>2</sub>(001) in a controlled manner, leading to the growth of nanoparticles on the researched surface. In this paper results collected by techniques: XPS, STM, SEM and XRD were presented and discussed. The work proposed two parameters that may be responsible for the obtained results and conclusions that should be taken into account in further experiments related to the effect of secondary metal precipitation from the rutile TiO<sub>2</sub>(001) surface.

In the second part of paper, thin films of Ti/TiO<sub>2</sub> (~3 nm) were deposited by ion sputtering technique on: (i) naturally grown SiO<sub>2</sub> layer on Si(100), (ii) HOPG(0001) and (iii) graphene/4H-SiC(0001). In these studies, the interaction of titanium/titanium oxide with the substrates played a crucial role, which was verified by: XPS, AFM and Raman spectroscopy. The most interesting observations came from the SiO<sub>2</sub>/Si(100) substrate, where Ti-Si and Ti-Si-O components were observed. In the case of the HOPG(0001) surface titanium/titanium oxide surface diffusion occurred. Furthermore, the interaction of the deposited Ti/TiO<sub>2</sub> layer with the graphene/4H-SiC(0001) surface resulted in its defect formation, which may be a desirable aspect in future research.

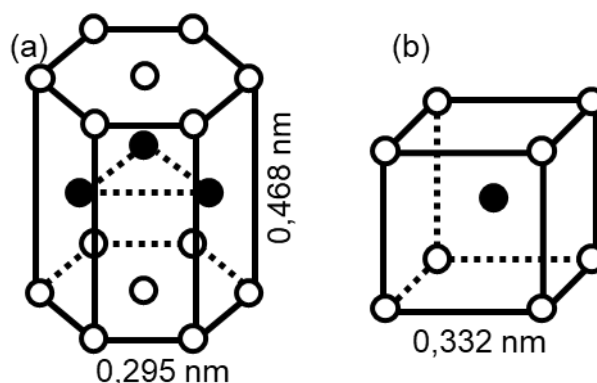


### 1. Właściwości i zastosowanie tytanu/dwutlenku tytanu

#### 1.1. Metaliczny tytan

Tytan (Ti) jest pierwiastkiem leżącym w grupie metali przejściowych należących do bloku d układu okresowego (liczba atomowa, Z 22). Jest jednym z najczęściej występujących pierwiastków na powierzchni Ziemi i zajmuje 9 pozycję pod względem zawartości w skorupie Ziemskiej (ok. 0,6%) [1]. Tytan został po raz pierwszy odkryty niezależnie przez pastora i geologa Williama Gregora oraz chemika Martina Heinricha Klaprotha pod koniec XVIII wieku. Nazwa została zaczerpnięta najprawdopodobniej od mitologicznych tytanów (mitologia grecka [2]). Jednym z powodów takiej nazwy może być to, że tytan cechuje się: dużą twardością materiału (twardość wg skali Mohsa wynosi ok. 6) oraz lekkością (gęstość ok.  $4500 \text{ kg/m}^3$ ) [3].

Czysty metaliczny tytan występuje w dwóch alotropowych fazach różniących się między sobą strukturą krystaliczną, w którym pierwsza nazywana jako faza  $\alpha$  występuje przy niższych temperaturach natomiast druga wysokotemperaturowa – faza  $\beta$ . Przejście odbywa się przy temperaturze 1155,15 K z sieci: heksagonalnej (faza  $\alpha$ ) do regularnej przestrzennie centrowanej BCC (faza  $\beta$ ) [2]. Obie struktury krystalograficzne zostały przedstawione na rysunku 1.



**Rys. 1.** Komórki elementarne, dwóch alotropowych faz metalicznego tytanu, gdzie: (a) przedstawia fazę  $\alpha$ , natomiast (b) wysokotemperaturową fazę  $\beta$  (stałe sieci krystalograficznej na podstawie [3]).

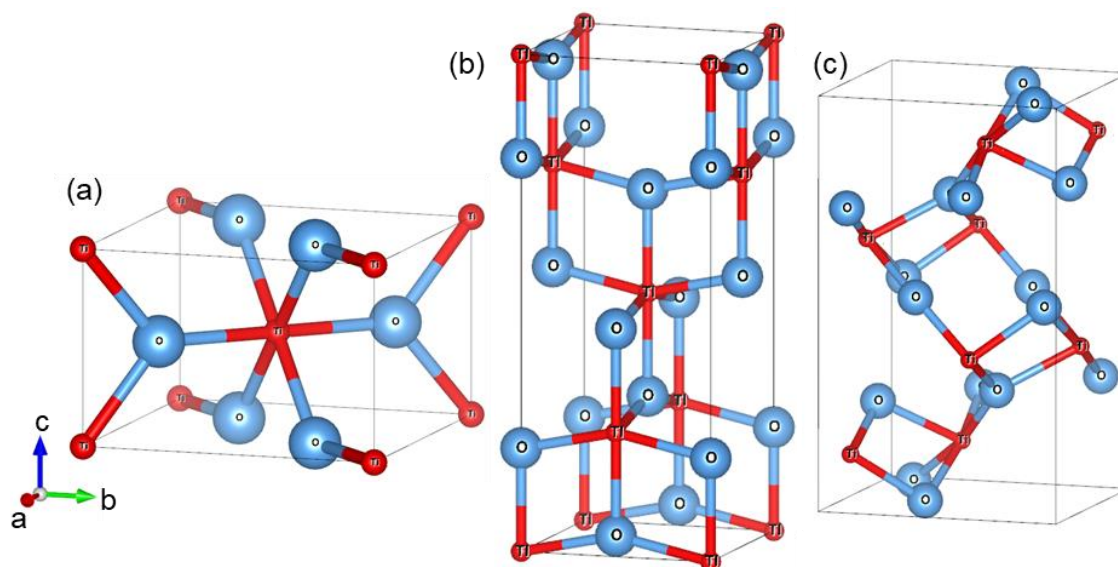
<sup>1</sup> A. Hosseini i H. A. Kishawy, „Cutting Tool Materials and Tool Wear, Machining of Titanium Alloys,” w *SPRINGER*, 2014, p. 31–56, doi:10.1007/978-3-662-43902-9\_2,

<sup>2</sup> G. Lütjering i J. C. Williams, „Titanium: Engineering Materials and Processes,” w *SPRINGER*, 2007, ISBN: 978-3-540-73036-1,

<sup>3</sup> Y. M. Ahmed i inni, „Titanium and its Alloy,” *Int. J. Sci. Res.*, tom 3, nr 10, p. 1351–1361, 2014, ISSN (Online): 2319-7064,

## 1.2. Struktura i właściwości $TiO_2$

Dwutlenek tytanu jest tlenkiem tytanu znajdującym się na IV stopniu utlenienia ( $TiO_2$ ). Powszechnie jest klasyfikowany jako półprzewodnik typu n [4] z przerwą energetyczną wynoszącą ok. 3,25 eV [5]. Dwutlenek tytanu występuje w trzech podstawowych i różniących się od siebie strukturach krystalicznych, w których tylko rutyl znajduje się w fazie stabilnej. Rutyl został kompleksowo przebadany przy pomocy technik powierzchniowych [6] i [7]. Natomiast w przypadku anatazu oraz brukitu następują przejścia fazowe do rutylu przy temperaturach kolejno: 873,15–973,15 K [8] i 773,15–873,15 K [9]. Poniżej przedstawione zostały komórki elementarne rutylu, anatazu i brukitu oraz w tabeli 1 zawarte zostały parametry krystalograficzne.



**Rys. 2.** Struktury komórek elementarnych: (a) rutylu, (b) anatazu i (c) brukitu (schematy zostały wykonane przy pomocy programu „Vesta jp-minerals” – [10]; kolor niebieski to tlen natomiast czerwony – tytan).

<sup>4</sup> M. K. Nowotny i inni, „Observations of p-type semiconductivity in titanium dioxide at room temperature,” *Mater. Lett.*, tom 64, nr 8, p. 928–930, 2010, doi: 10.1016/j.matlet.2010.01.061,

<sup>5</sup> S. Sakthivel i H. Kisch, „Photocatalytic and Photoelectrochemical Properties of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide,” *ChemPhysChem*, tom 4, nr 5, p. 487–490, 2003, doi: 10.1002/cphc.200200554,

<sup>6</sup> Z. Fan i inni, „Solvothetical synthesis of hierarchical  $TiO_2$  nanostructures with tunable morphology and enhanced photocatalytic activity,” *Appl. Surf. Sci.*, tom 360, p. 298–305, 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.11.021,

<sup>7</sup> A. Y. Ahmed i inni, „Photocatalytic Activities of Different Well-defined Single Crystal  $TiO_2$  Surfaces: Anatase versus Rutile,” *J. Phys. Chem. Lett.*, tom 2, nr 19, p. 2461–2465, 2011, doi: 10.1021/jz201156b,

<sup>8</sup> D. A. H. Hanaor i C. C. Sorrell, „Review of the anatase to rutile phase transformation,” *J. Mater. Sci.*, tom 46, nr 4, p. 855–874, 2011, doi: 10.1007/s10853-010-5113-0,

<sup>9</sup> J.-G. Li i T. Ishigaki, „Brookite→rutile phase transformation of  $TiO_2$  studied with monodispersed particles,” *Acta Mater.*, tom 52, nr 17, p. 5143–5150, 2004, doi: 10.1016/j.actamat.2004.07.020,

<sup>10</sup> K. Momma i F. Izumi, „VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data,” *J. Appl. Crystallogr.*, tom 44, nr 6, p. 1272–1276, 2011, doi: 10.1107/S0021889811038970,

Poniżej przedstawiona została tabela 1 z danymi krystalograficznymi trzech podstawowych struktur  $\text{TiO}_2$ , gdzie przedstawione wartości stałych a, b i c zostały zastosowane w powyższych schematach komórek elementarnych.

**Tabela 1.** Dane krystalograficzne dla struktur krystalicznych dwutlenku tytanu [11].

Struktura krystaliczna	Układ	Grupa przestrzenna	Stałe sieci krystalicznej [nm]		
			A	B	C
Rutyl	Tetragonalny	$D_{4h}^{14}$ - $P4_2/mnm$	0,4584	0,4584	0,2953
Anataz	Tetragonalny	$D_{4h}^{19}$ - $I4_1/amd$	0,3733	0,3733	0,9370
Brukite	Romboedryczny	$D_{2h}^{15}$ - $Pbca$	0,5135	0,5436	0,9166

Dwutlenek tytanu jest materiałem, który posiada szereg zastosowań w otaczającej nas rzeczywistości, takiej jak:

- medycyna, gdzie dwutlenek tytanu jest stosowany np. w protezach stawów, zastawkach i rozrusznikach serca oraz narzędziach chirurgicznych [12],
- stomatologia, tj. np. uzupełniania protetyczne w postaci mostów czy koron, implanty (implantoprotetyka), druty ortodontyczne (ortodoncja) [13],
- przemysł lotniczy – silniki z turbiną gazową, wirniki helikoptera,
- przemysł transportowy tj. elementy budowy: samochodów takie jak np. fragmenty nadwozia, zawory, sprężyny oraz pojazdów morskich – kadłuby statków nadwodnych i podwodnych,
- moda i odzież np. biżuteria, zegarki, lakiery do paznokci [12],
- ponadto dwutlenek tytanu stosowany jest w przemyśle budowlanym np. jako powłoka samoczyszcząca czy przeciwmgielna (szyby) [14].

Trzeba zaznaczyć jednak, że trudno ustalić granicę powyższych zastosowań, ponieważ lista możliwości ciągle rośnie.

### 1.2.1. Anizotropia dyfuzji do wnętrza rutylu $\text{TiO}_2$

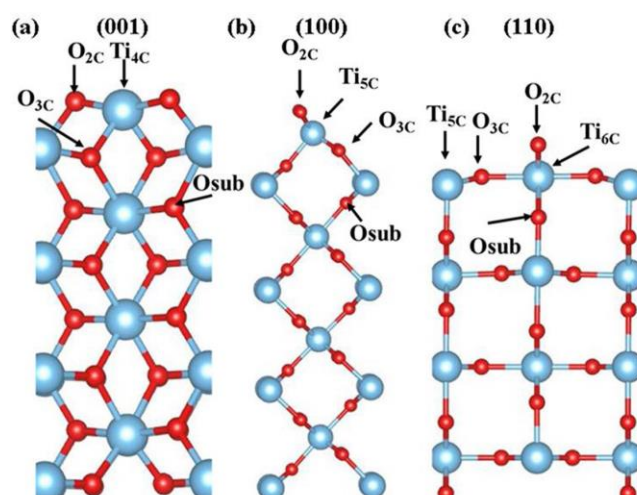
Kryształ dwutlenku tytanu wykazuje właściwości anizotropowe w zależności od płaszczyzny krystalograficznej [11]. Poniżej przedstawione zostały przykładowe ściany rutylu  $\text{TiO}_2$ : (001), (100) i (110).

<sup>11</sup> U. Diebold, „The surface science of titanium dioxide,” *Surf. Sci. Rep.*, tom 48, p. 53–229, 2003, doi: org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0,

<sup>12</sup> M. J. Donachie, „Introduction to selection of titanium alloys,” w *Titanium: a technical guide*, 2000, p. 5–12, ISBN: 0-87170-686-5,

<sup>13</sup> B. Jedynak i E. Mierzwińska-Nastalska, „Tytan – właściwości i zastosowanie w protetyce stomatologicznej,” w *DENTAL FORUM /1/2013/XXXXI*, 2013,

<sup>14</sup> J. Nowotny, „Applications, Oxide semiconductors for solar energy conversion: Titanium dioxide,” w *CRC Press*, 2012, p. 323–329, ISBN: 978-1-4398-4839-5,



**Rys. 3.** Przykłady rutyłu  $\text{TiO}_2$  dla: (a) płaszczyzny (001), (b) (100) oraz (c) (110), gdzie kolor niebieski to tlen, a czerwony – tytan [15]; widok z boku.

Właściwości anizotropowych można doszukać się np. przy dyfuzji cząstek do wnętrza dwutlenku tytanu w zależności od zastosowanej płaszczyzny krystalograficznej. Jako przykład można podać zaprezentowane obliczenia DFT dla dyfuzji wodoru z powierzchni rutyłu  $\text{TiO}_2$  do jego wnętrza dla ścian: (001), (100) i (110). W stanie podstawowym rozważono adsorpcję jednego H z atomem tlenu  $\text{O}_{2c}$  i  $\text{O}_{3c}$ . W stanie przejściowym następuje migracja wodoru z wybranych atomów tlenu do  $\text{O}_{\text{sub}}$ , co oznacza pokonanie energii aktywacji, która jest różna dla przedstawionych ścian rutyłu  $\text{TiO}_2$ . Uzyskano następujące wartości bariery aktywacji dyfuzji: (i) dla powierzchni (001) jest to 0,39 eV, (ii) (100) – 0,79 eV oraz (iii) (110) to 1,00 eV [15]. Powyższe wyniki dotyczą wnikania wodoru do wnętrza dwutlenku tytanu, jednakże uzyskane wyniki przedstawiają jedną z różnic występujących pomiędzy ścianami płaszczyzn.

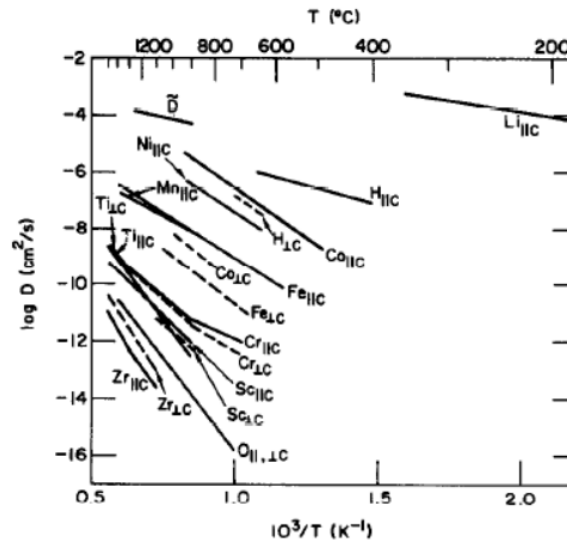
Właściwości anizotropowe w rutyłu  $\text{TiO}_2$  można także obserwować np. w przypadku warstwy (~3 nm) Fe naniesionej na płaszczyznę (001) – w której, wraz ze wzrostem temperatury, dyfuzja zachodzi szybciej niż w przypadku (110). Poza aspektami związanymi z kierunkami krystalograficznymi, uwzględniono także stan próbki, gdzie:

- a) kryształy zostały odgazowane przez 30 minut w temp. 473 K w warunkach UHV ( $p < 1 \times 10^{-9}$  mbar) ➤ w przypadku tych próbek dyfuzja zachodzi najszybciej,
- b) zastosowano powyższe odgazowanie próbek oraz następnie zbombardowano je jonami  $\text{Ar}^+$  (10 minut, 1,5 keV, ~10  $\mu\text{A}$ ) ➤ bombardowanie  $\text{Ar}^+$  osłabia proces dyfuzji,

<sup>15</sup> B. Wei i M. Calatayud, „The Subsurface Diffusion of Hydrogen on Rutile  $\text{TiO}_2$  Surfaces: A Periodic DFT Study,” *Topics in Catalysis*, tom 65, p. 270–280, 2022, doi: 10.1007/s11244-021-01518-w,

c) próbki zostały odgazowane zgodnie z punktem a), następnie były bombardowane w trzech cyklach  $\text{Ar}^+$  (5 minut, 1,5 keV,  $\sim 10 \mu\text{A}$ ) i naprzemiennie wygrzewane w temp. 1000 K, 30 min,  $p < 1 \times 10^{-8}$  mbar  $\rightarrow$  osłabia najbardziej proces dyfuzji [16].

Zaobserwowano także dyfuzję do wnętrza rutylu  $\text{TiO}_2$  w przypadku takich jonów jak: Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni i Zr, gdzie zjawisko obserwowane jest w zależności od temperatury wygrzewania próbek, co zostało przedstawione na poniższym wykresie [17].



**Rys. 4.** Temperaturowa zależność współczynnika dyfuzji metali do wnętrza rutylu  $\text{TiO}_2$  [17].

W powyższych badaniach zauważono, że:

- Jony Co i Ni, dyfundują niezwykle dobrze do wnętrza rutylu  $\text{TiO}_2$  oraz wykazują dużą anizotropię dyfuzji wewnątrz kryształu, a więc zjawisko zachodzi szybciej w kierunku równoległym do kanałów łatwej dyfuzji przy udziale międzywęzłowych jonów Ti.
- W przypadku Sc, Cr oraz Zr jony są rozpuszczają się w dwutlenku tytanu oraz dyfundują substytucyjnie do wnętrza kryształu.
- Jony Fe oraz Mn dyfundują zarówno wzdłuż kanałów łatwej dyfuzji kryształu oraz poprzez mechanizm międzywęzłowy [17].

<sup>16</sup> A. Busiakiewicz, „Temperature-dependent composition of Fe/ $\text{TiO}_2(110)$  and Fe/ $\text{TiO}_2(001)$  interfaces,” *Appl. Surf. Sci.*, tom 311, p. 391–398, 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.05.073,

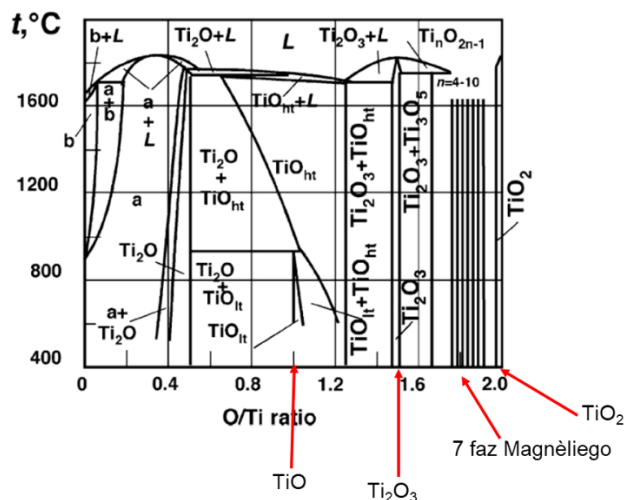
<sup>17</sup> J. Sasaki i inni, „Tracer impurity diffusion in single-crystal rutile ( $\text{TiO}_2\text{-x}$ ),” *J. Phys. Chem. Solids.*, tom 46, nr 11, p. 1267–1283, 1985, doi: 10.1016/0022-3697(85)90129-5,

### 1.2.2. Kierunki modyfikacji dwutlenku tytanu

Dwutlenek tytanu jest najstabilniejszym tlenkiem tytanu, jednakże istnieje także szereg innych tlenków tytanu, takich jak np.  $Ti_2O_3$  czy  $TiO$ . Najłatwiejszą metodą zainicjowania redukcji dwutlenku tytanu jest jego wygrzewanie w warunkach UHV i tak kolejno, aby tlenek tytanu z IV stopnia utlenienia ( $TiO_2$ ) przeszedł na: III stopień ( $Ti_2O_3$ ) potrzeba jest temperatura większa niż 473,15 K [18], natomiast uzyskanie II stopnia utlenienia ( $TiO$ ) wymaga temperatury z zakresu 1123,15–1273,15 K [19].

Ogólnie rzecz biorąc proces utleniania sprowadza się do utraty elektronu/elektronów, co jest jednoznaczne ze wzrostem stopnia utlenienia np. z metalicznego Ti (0) do  $TiO_2$  (IV). Natomiast redukcja to przyłączenie elektronu, w konsekwencji prowadzi to do spadku stopnia utlenienia tytanu np. z  $TiO_2$  (IV) do  $Ti_2O_3$  (III) [20].

Ponadto istnieje także szereg innych konfiguracji tytan-tlen znajdujących się pomiędzy powyżej opisanymi. I tak np. pomiędzy  $TiO_2$  oraz  $Ti_2O_3$  znajduje się aż 7 faz Magnèliego, które można opisać przy pomocy wzoru:  $Ti_nO_{2n-1}$  dla  $n = 4-10$ . Na poniższym rysunku przedstawiony został diagram fazowy ukazujący zmiany stosunku tytan/tlen w zależności od temperatury.



**Rys. 5.** Diagram fazowy przedstawiający możliwe zestawienia tytan-tlen (zaczepnięte z [21]).

<sup>18</sup> I. Vaquila i in., „Chemical reactions at surfaces: titanium oxidation,” *Surf. Coatings Technol.*, tom 122, nr 1, p. 67–71, 1999, doi: 10.1016/S0257-8972(99)00420-X,

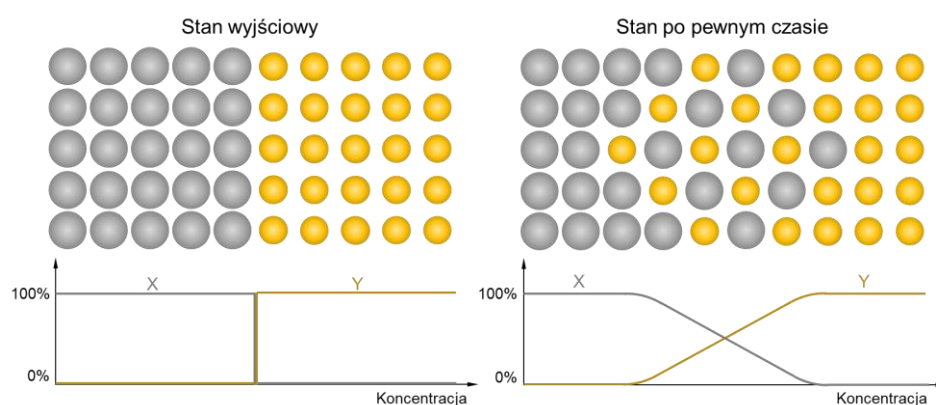
<sup>19</sup> J. Stringer, „The oxidation of titanium in oxygen at high temperatures,” *Acta Metall.*, tom 8, nr 11, p. 758–766, 1960, doi: 10.1016/0001-6160(60)90170-X,

<sup>20</sup> L. Jones i P. Atkins, „Reakcje chemiczne,” w *Chemia ogólna: cząsteczki, materia, reakcje*, wydawnictwo naukowe PWN S.A., 2004, p. 91–141, ISBN: 9788301138103,

<sup>21</sup> O. Kubaschewski i G. V. Samsonov (Ed.), „The Oxide Handbook,” *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie*, tom 86, nr 8, p. 761–762, 1982, doi: 10.1002/bbpc.19820860820,

### 1.2.3. Dyfuzja objętościowa oraz dyfuzja powierzchniowa cząstek

Atomy znajdujące się w ciałach stałych takich jak np. metal czy półprzewodnik, posiadają zdolność do wzajemnej dyfuzji i zaobserwował to jako pierwszy w 1896 r. Sir William Chandler Roberts-Austen [22]. Jest to proces polegający na transporcie materii poprzez termiczny ruch atomów, który sprowadza się do samoorganizacji warstw krystalicznych [23], co można zilustrować za pomocą rysunku przedstawionego poniżej.



**Rys. 6.** Schemat przedstawiający dyfuzję atomów X oraz Y zainicjowana temperaturą.

Zjawisko dyfuzji jest powiązane z pierwszym prawem Ficka, co można opisać za pomocą następującego wzoru:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (1)$$

gdzie:  $J$  – gęstość strumienia składnika [ $\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ],  $D$  – współczynnik dyfuzji [ $\text{m}^2/\text{s}$ ],  $c$  – stężenie [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ] i  $x$  – odległość od źródła dyfundującej substancji [m] [24] i [25].

Oznaczony jako  $D$  współczynnik dyfuzji można przybliżyć przy pomocy równania Arrheniusa określanego jako [26]:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right), \quad (2)$$

gdzie:  $D_0$  – maksymalny współczynnik dyfuzji w nieskończenie wysokiej temperaturze,  $E_A$  – energia aktywacji,  $T$  – temperatura i  $R$  – stała gazowa [26].

<sup>22</sup> B. A. Grzybowski, „Chemistry,” w *Motion: Reaction-Diffusion Systems for Micro- and Nanotechnology*, 2009, ISBN: 978-0-470-03043-1,

<sup>23</sup> H. Mehrer, „Diffusion,” w *Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*, Springer, 2007, ISBN: 978-3-540-71486-6,

<sup>24</sup> Z. Grzesik, „Podstawy dyfuzji,” (prezentacja multimedialna udostępniona na stronie: [https://home.agh.edu.pl/~grzesik/Fizykochemia\\_NS/fizykochemia\\_W5.pdf](https://home.agh.edu.pl/~grzesik/Fizykochemia_NS/fizykochemia_W5.pdf); stan na 20.11.2022),

<sup>25</sup> M. E. Glicksman, *Diffusion in Solids: field theory, solid-state principles, and applications*, Wiley-Interscience, 1999, ISBN-13: 978-0471239727,

<sup>26</sup> W. F. Smith, *Foundations of Materials Science and Engineering*, (3rd ed.), McGraw-Hill, 2004, ISBN-13: 9780071218597,

W przypadku dyfuzji powierzchniowej obserwowane są przeskokki na granicy ziaren w zaadsorbowanych atomach występujących np. na powierzchni ciała stałego. Wspomniany efekt jest istotny i prowadzi do samoorganizowanego wzrostu granul na powierzchni kryształu. Dyfuzja powierzchniowa jest bardzo złożonym efektem i może się odbywać w różnych kierunkach kryształu, często stosowane są symulacje mające na celu analizę procesu dyfuzji, tj. kierunku wzrostu kryształu. Zauważono, że czynnikiem przyspieszającym dyfuzję powierzchniową jest wzrost temperatury, a więc proces wygrzewania próbki [27].

---

<sup>27</sup> X. Xia i inni, „ On the role of surface diffusion in determining the shape or morphology of noble-metal nanocrystals,” *PNAS*, tom 110, nr 17, p. 6669–6673, 2013, doi: 10.1073/pnas.1222109110,

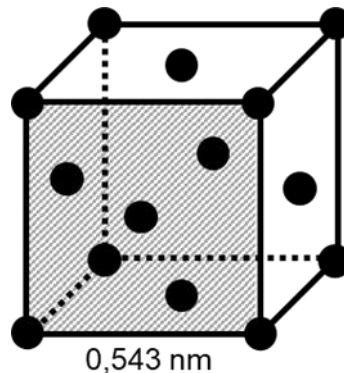


## 2. Właściwości i zastosowanie podłoży

### 2.1. $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$

Krzem (Si) jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych pierwiastków na powierzchni Ziemi (drugi po tlenie), który został zakwalifikowanym do grupy półmetali zaliczanych do bloku p układu okresowego. Charakteryzuje się takimi własnościami fizycznymi, jak: (i) temperatura topnienia ok. 1690 K (1417 °C), (ii) temperatura wrzenia 2628 K (2355 °C) [28] i (iii) twardość ok. 6,5 (w skali Mohsa) [29]. Krzem jest zaliczany do materiałów lekkich z powodu jego gęstości 2330 kg/m<sup>3</sup> [28].

Podstawowymi orientacjami krzemu, są: (100), (110) oraz (111), które są stosowane np. w technologii przyrządów półprzewodnikowych [28]. Na rysunku 6a przedstawiona została komórka elementarna powierzchni Si(100), jednakże trzeba pamiętać, że na krzemie w naturalny sposób wyrasta warstwa tlenku tworząc ~0,5 nm  $\text{SiO}_2$  [30].



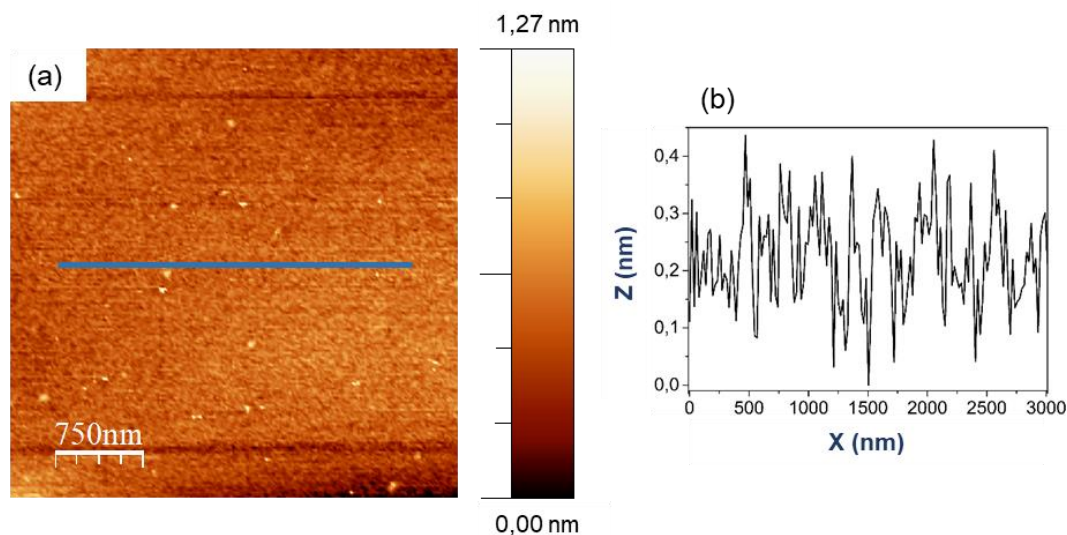
**Rys. 7.** Struktura krystaliczna podłoża Si(100) (stałe sieci krystalograficzne na podstawie [28]).

W trakcie eksperymentu zastosowano przedstawioną poniżej powierzchnię  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ , której średnia chropowatość powierzchni wynosiła  $\text{RMS} = 0,12 \text{ nm}$ .

<sup>28</sup> I. Zubel, Kształtowanie struktur przestrzennych w krzemie metodą trawienia anizotropowego do zastosowań w mikroelektronice, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2004, ISBN: 83-7085-823-6,

<sup>29</sup> G. V. Samsonov (Ed.) i M. E. Straumanis, „Handbook of the Physicochemical Properties of the Elements,” *Physics Today*, tom 21, nr 9, p. 97, 1968, doi: 10.1063/1.3035172,

<sup>30</sup> T. Yasuda i inni, „Low-temperature preparation of  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  interfaces using a two-step remote plasma-assisted oxidation-deposition process,” *Appl. Phys. Lett.*, tom 60, nr 4, p. 434–436, 1992, doi: 10.1063/1.106626,



**Rys. 8.** Topografie AFM dla podłoża SiO<sub>2</sub>/Si(100) o rozmiarze 3,7 μm × 3,7 μm (a) wraz z zaznaczonym przekrojem poprzecznym (b).

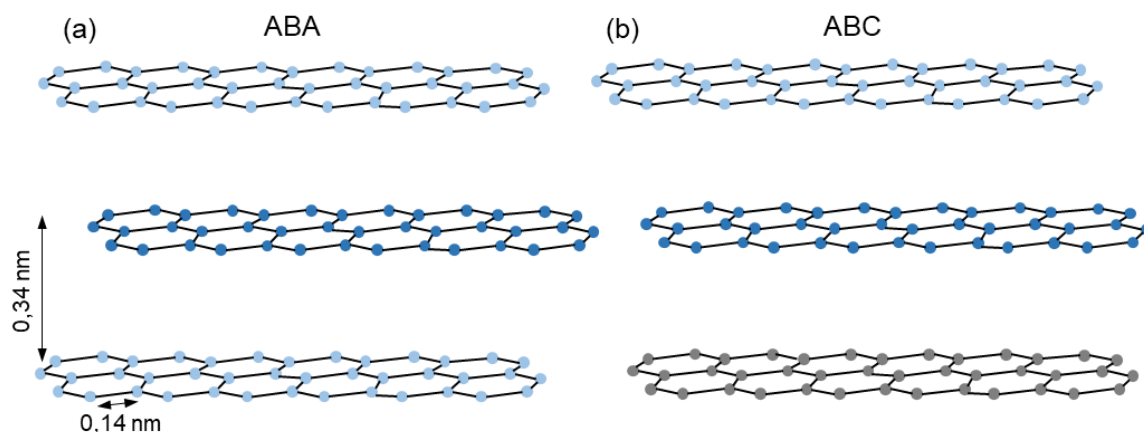
## 2.2. HOPG(0001)

HOPG znany także jako wysoce zorientowany grafit pirolityczny (*ang. highly oriented pyrolytic graphite*) składa się z warstw węglowych: (i) ustawionych w stabilnej strukturze Bernala określanej jako ABA oraz (ii) układy metastabilne ABC występujące w przypadkach od 5 – 15% (oba układy przedstawiono poniżej) [31]. W płaszczyźnie odległości pomiędzy atomami węgla są dużo mniejsze niż pomiędzy płaszczyznami i wynoszą odpowiednio 0,14 nm [32] oraz 0,34 nm [33]. Podyktowane jest to oddziaływaniem pomiędzy atomami, które powodują tworzenie wiązań chemicznych – w płaszczyźnie są wiązania kowalencyjne, a pomiędzy płaszczyznami van der Waalsa.

<sup>31</sup> T.Latychevskaia i inni, „Stacking transition in rhombohedral graphite,” *Front. Phys.*, tom 14, nr 1, p. 13608, 2019, doi: 10.1007/s11467-018-0867-y

<sup>32</sup> Ł. Smędowski i R. Muzyka, „Grafen – metody otrzymania a zastosowanie i właściwości,” *Karbo*, tom 2, p. 128–136, 2013,

<sup>33</sup> O. E. Andersson i inni, „Structure and electronic properties of graphite nanoparticles,” *Phys. Rev. B*, tom 58, nr 24, p. 16387–16395, 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.58.16387,



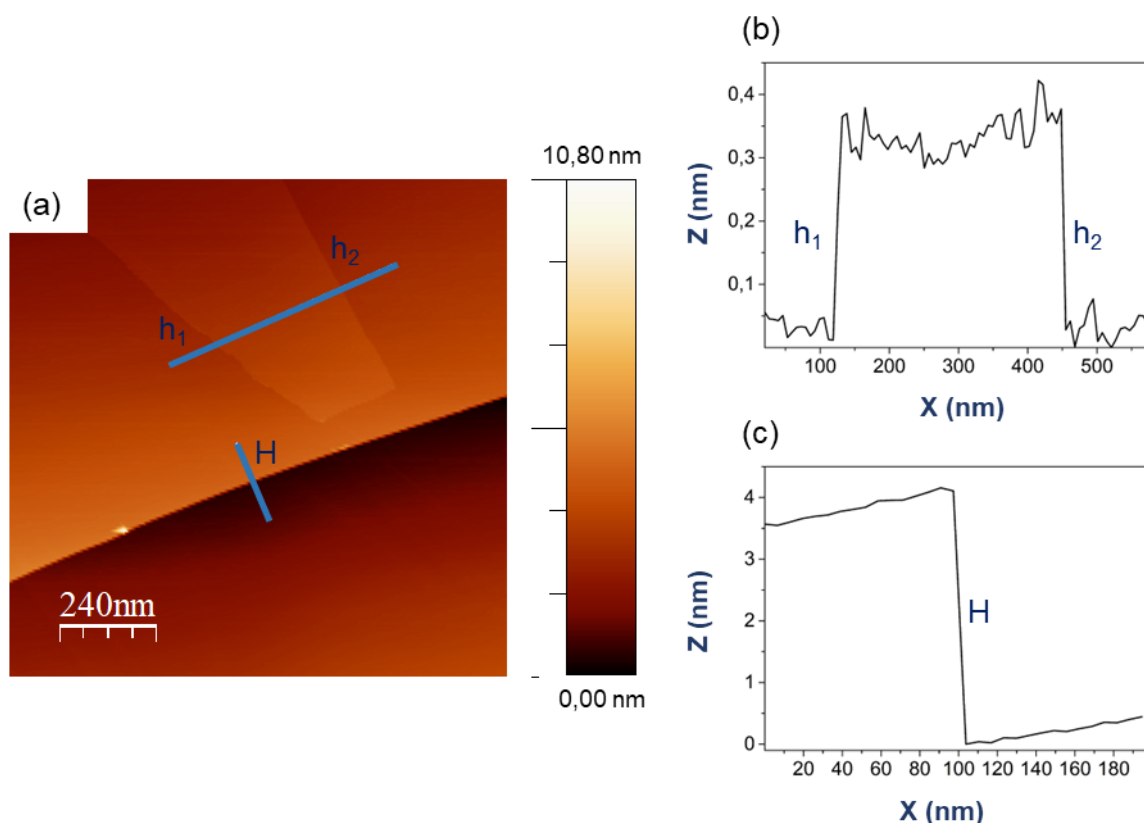
**Rys. 9.** Schemat struktury heksagonalnej grafitu typu: (a) ABA i (b) ABC (uwzględniając [32] i [33]).

HOPG jest materiałem, który cechuje się takimi własnościami jak: (i) wysoka temperatura topnienia rzędu 3800 K (3527 °C) [34] (ii) twardością ok. 1,5 (w skali Mohsa) [29] oraz (iii) gęstością 2162 kg/m<sup>3</sup> [35]. Zastosowanie znajduje w nanotechnologii, ponieważ niektóre badania eksperymentalne są początkowo wykonywane na HOPG, a dopiero po osiągnięciu odpowiednich efektów na grafenie – trzeba zaznaczyć, że jest to materiał dobrej jakości. Natomiast grafit znajduje zastosowanie jako wkład do ołówka czy w naczyniach ognioodpornych z powodu odporności na wysoką temperaturę.

W trakcie badań zastosowano przedstawioną poniżej powierzchnię HOPG(0001), na której zaobserwowano: (i) pojedyncze tarasy o wysokości  $h_1 = 0,40$  nm i  $h_2 = 0,34$  nm, co pokrywa się z literaturową wysokością 0,34 nm [33] oraz (ii) taras o wysokości  $H = 4,08$  nm.

<sup>34</sup> N. Ooi i inni, „Density functional study of graphite bulk and surface properties,” *Carbon*, tom 44, nr 2, p. 231–242, 2006, doi: 10.1016/j.carbon.2005.07.036,

<sup>35</sup> Karta charakterystyki, „Grafit firmy ROTH,” zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 1907/2006 (REACH), zmienionej 2015/830/UE, numer artykułu: 7614, Wersja: 2.0,



**Rys. 10.** Topografie STM dla podłoża HOPG(0001) o rozmiarze  $1,2 \mu\text{m} \times 1,2 \mu\text{m}$  (a) wraz z zaznaczonymi tarasami, gdzie: (b) to pojedyncze tarasy o  $h_1 = 0,40 \text{ nm}$  i  $h_2 = 0,34 \text{ nm}$  oraz (c)  $H = 4,08 \text{ nm}$ .

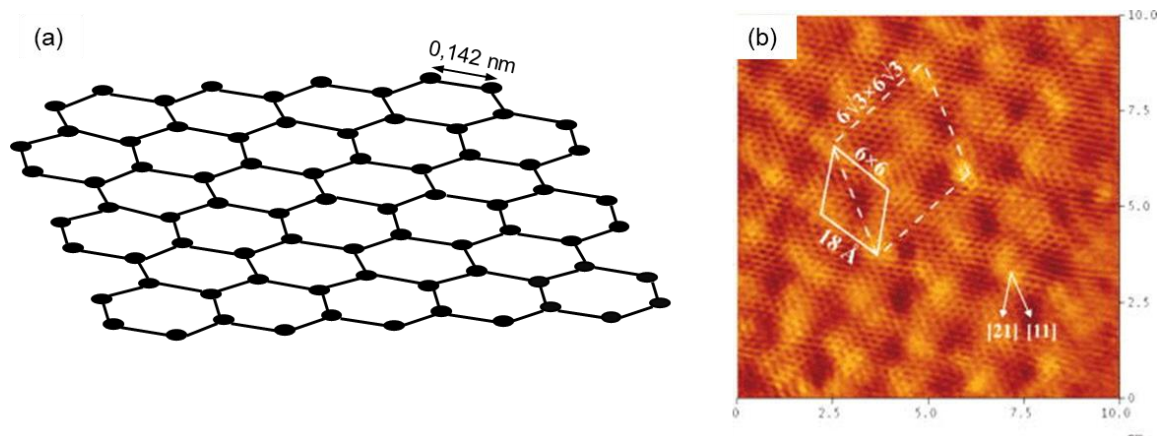
### 2.3. Grafen/4H-SiC(0001)

Grafen to pojedyncza warstwa HOPG(0001) i określany jest jako „najsilniejszy materiał w historii”, co jest spowodowane przez: (i) wytrzymałość na rozciąganie rzędu 130 GPa (wartość około 300 razy większą od stali [36]) oraz (ii) moduł Younga  $\sim 1 \text{ TPa}$  [37]. Dodatkowo w 2010 „Za przełomowe badania nad grafenem” grupa K. Novoselova i A. Geima [38] uzyskała nagrodę Nobla z dziedziny fizyki. Poniżej przedstawiony został schemat pojedynczej warstwy grafenu wraz z topografią STM.

<sup>36</sup> W. Strupiński, „Grafen – technologia produkcji i perspektywy zastosowań,” (prezentacja multimedialna udostępniona na stronie: <https://docplayer.pl/46305521-Grafen-technologie-produkcji-i-perspektywy-zastosowan.html>; stan na 20.11.2022),

<sup>37</sup> C. Lee i inni, „Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene,” *Science*, tom 321, nr 5887, p. 385–388, 2008, doi: 10.1126/science.1157996,

<sup>38</sup> K. S. Novoselov i inni, „Two-dimensional atomic crystals,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, tom 102, nr 30, p. 10451–10453, 2005, doi: 10.1073/pnas.050284810,



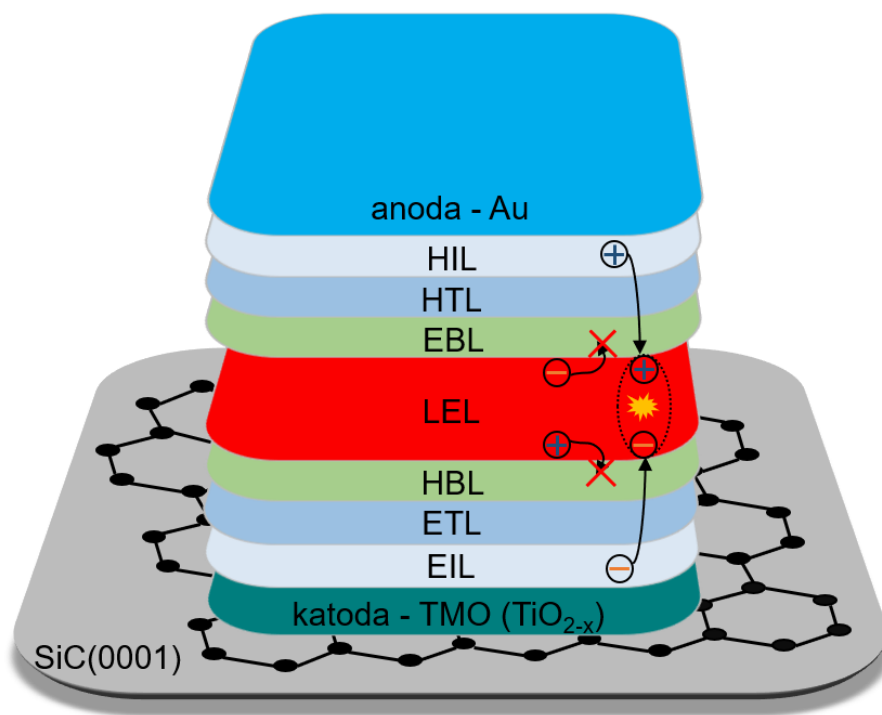
**Rys. 11.** Zestawienie przedstawiające: (a) schemat pojedynczej warstwy grafenu (przy uwzględnieniu [32] i [33]) oraz (b) topografia STM (obraz zaczerpnięty z [39]).

Grafen cechuje się także takimi właściwościami, jak: (i) elastyczność, (ii) duża ruchliwość nośników ładunku wynosząca  $250\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$  (wartość przy temp. 300 K), gdzie np. w przypadku krzemu jest to tylko 1 500 [36] i [40] oraz (iii) transparentność w widzianym zakresie promieniowania elektromagnetycznego (tj. przezroczystość dla  $\lambda = 400\text{--}700\text{ nm}$ ). Podane właściwości czynią go niemal idealnym materiałem w kierunku technologii OLED (*ang. organic light emitting diode*). Jednakże trzeba wspomnieć o wadzie, która uniemożliwia zastosowanie czystego i niedomieszkowanego grafenu jako elektrody z powodu małej liczby nośników ładunku, co w konsekwencji prowadzi do niskiej przewodności elektrycznej [41]. Powyższy fakt stanowi motywację w prowadzonych badaniach w kierunku hybrydyzacji grafenu za pomocą TMO (tlenku metalu przejściowego,) np.  $\text{TiO}_2$ , co także umożliwia modyfikację pracy wyjścia w transparentnych i przewodzących elektrodach.

<sup>39</sup> J. Borysiuk i inni, „Transmission electron microscopy and scanning tunneling microscopy investigations of graphene on 4H-SiC(0001),” *J. Appl. Phys.*, tom 105, p. 023503, 2009, doi: 10.1063/1.3065481,

<sup>40</sup> Autoreferat postępowania habilitacyjnego dr inż. Włodzimierz Strupiński, załącznik nr 2,

<sup>41</sup> C. G. Rocha i inni, „Tailoring the physical properties of graphene,” w *Graphene: synthesis and applications*, CRC Press, 2012, p. 1–27, ISBN: 978-1-4398-6187-5,



**Rys. 12.** Schemat budowy OLEDu przy zastosowaniu: katody składającej się z TMO ( $\text{TiO}_{2-x}$ ) osadzanego na powierzchni grafenu/SiC(0001), warstw organicznych oraz anody będącej Au.

Powyżej przedstawiony został schemat budowy OLEDu, w którym następuje poprawa wydolności transportu ładunków elektrycznych tj. przewodności elektrycznej. Pomiędzy katodą będącą naniesioną warstwą TMO ( $\text{TiO}_{2-x}$ ) na powierzchnię grafenu/SiC(0001) oraz anodą (Au) znajdują się warstwy organiczne takie jak, kolejno:

- a) EIL (*ang. electron injecting layer*) – która odpowiedzialna jest za wstrzykiwanie elektronów z katody do warstwy emitującej światło,
- b) ETL (*ang. electron transporting layer*) – pełniąca rolę transportu elektronów
- c) HBL (*ang. hole blocking layer*) – warstwa blokująca dziury
- d) LEL (*ang. light emitting layer*) – warstwa odpowiedzialna za emitowanie światła
- e) EBL (*ang. electron blocking layer*) – warstwa blokująca elektrony
- f) HTL (*ang. hole transporting layer*) – warstwa transportująca dziury
- g) HIL (*ang. hole injecting layer*) – warstwa mająca na celu wstrzykiwanie dziur.

Technologia OLED jest już stosowana np. jako ekran w telewizorach, smartfonach [42] i [43].

<sup>42</sup> S. Hofmann i inni, „Top-emitting organic light-emitting diodes,” *Opt Express*, tom 19, nr S6, pp. A1250– A1264, 2011, doi: 10.1364/OE.19.0A1250,

<sup>43</sup> G. Giordano, „Design and characterization of organic electroluminescent microcavities,” w *Organic electroluminescent planar microcavity*, 2016, doi: 10.13140/RG.2.2.34507.21284,

## METODY POMIAROWE I PREPARATYKA

### 1. Metody wytwarzania cienkich warstw

Sposoby nanoszenia warstw można podzielić na:

1. metody chemiczne i elektrochemiczne, oznaczane jako CVD (*ang. chemical vapor deposition*), którymi są m.in. techniki:
  - a) MOCVD (*ang. metallorganic CVD*), w których stosowane są związki metaloorganiczne w formie gazowej, np. alkoholany
  - b) PECVD (*ang. plasma-enhanced CVD*) polegająca na nanoszeniu materiału z fazy gazowej przy pomocy plazmy, która podtrzymywana jest np. przy pomocy wyładowania jarzeniowego
2. metody fizyczne, PVD (*ang. physical vapor deposition*), do których zaliczyć można:
  - a) jonowe nakładanie warstw m.in. przy pomocy metody DS (*ang. diode sputtering*),
  - b) naparowywanie materiału np. termicznie w UHV,
  - c) metoda plazmowego osadzania z fazy gazowej (*ang. ion plating*) [44], [45] i [46].

W trakcie prowadzonych badań zastosowane były metody osadzania warstw zaliczane do grupy PVD, stąd na tym skupiam dalszą uwagę. Zaletą takiego sposobu preparatyki jest to, że warstwy narastają atom po atomie na powierzchni próbki, przez co łatwiej jest manipulować grubością warstwy [47].

W trakcie prowadzonych eksperymentów stosowana była technika jonowego osadzania materiału, którą można przedstawić przy pomocy schematu ukazanego na Rys. 9. Zastosowana metoda polega na tym, że w komorze próżniowej (z HV rzędu  $10^{-4}/10^{-5}$  mbara) umieszczone zostają: (i) tarcza będąca nakładanym materiałem, pełniąca rolę katody oraz (ii) zastosowane podłoże wraz ze stolikiem – anoda. Przyłożenie napięcia sprowadza układ do dwuelektronowej diody, w której pomiędzy oddalonymi od siebie elektrodami wytwarza się pole elektryczne. Przez wspomniany układ przepływa prąd stały (rzędu 50 mA) powodujący jonizację gazu np.  $\text{Ar}^+$ , który zderzając się z ujemnie naładowaną tarczą przekazuje jej energię powodując rozpylanie

---

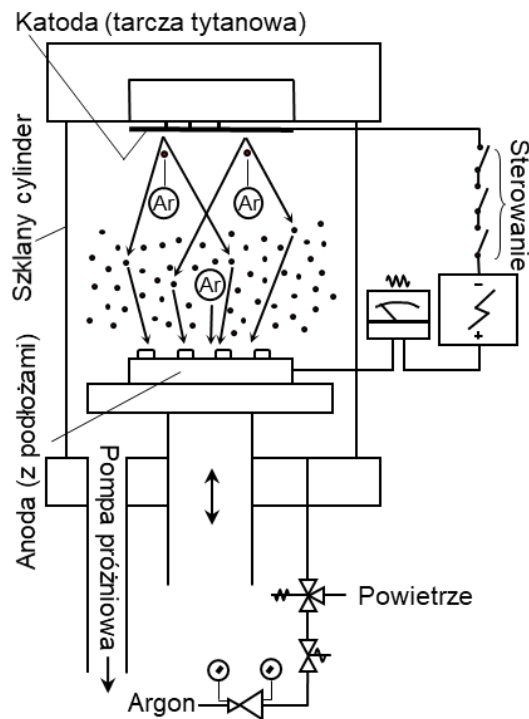
<sup>44</sup> A. Bergauer i C. Eisenmenger-Sittner, „Thin film technology: physics of thin films,” (prezentacja: [https://static.ifp.tuwien.ac.at/homepages/Personen/duenne\\_schichten\\_alt/pdf/t\\_p\\_ds\\_contents\\_cover.pdf](https://static.ifp.tuwien.ac.at/homepages/Personen/duenne_schichten_alt/pdf/t_p_ds_contents_cover.pdf); stan na 20.11.2022).

<sup>45</sup> L. Eckertová, „Methods of Preparation of Thin Films,” w *Physics of Thin Films*, Springer New York, 1977, p. 14–51, ISBN: 978-1-4615-7589-4,

<sup>46</sup> H. Frey (Ed.) i H. R. Khan, *Handbook of Thin-Film Technology*, Springer, 2015, ISBN: 978-3-642-05429-7,

<sup>47</sup> A. Baptista i inni, „Sputtering Physical Vapour Deposition (PVD) Coatings: A Critical Review on Process Improvement and Market Trend Demands,” *Coatings*, tom 8, nr 11, p. 402, 2018, doi: 10.3390/coatings8110402,

atomów katody. W konsekwencji wybite atomy są przyspieszane do anody, na której umieszczona jest próbka, tj. nanoszenie warstwy na powierzchni próbki [48] i [49].



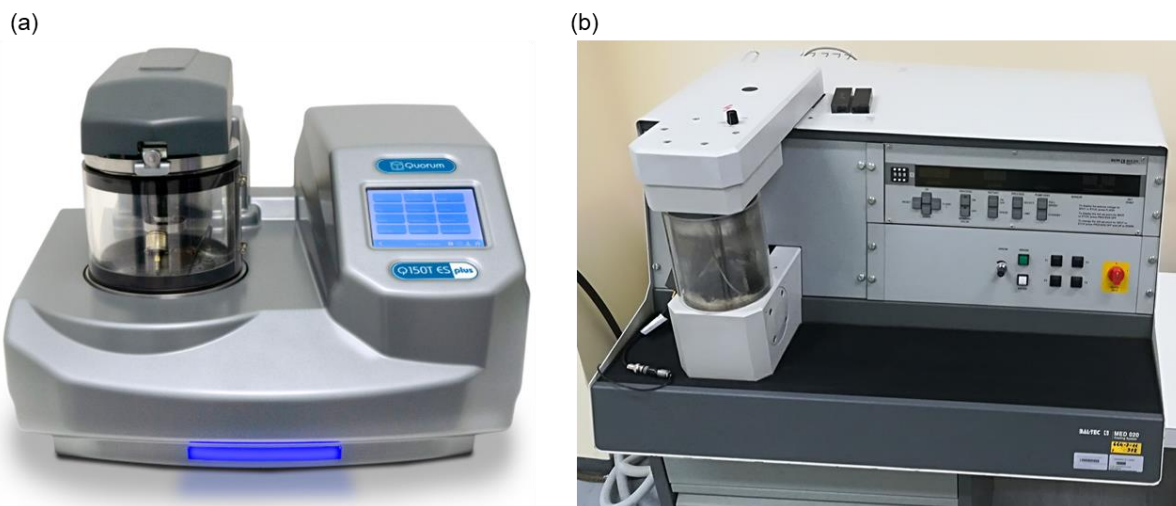
**Rys. 13.** Schemat przedstawiający jonową preparatykę cienkich warstw.

W trakcie prowadzonych badań zastosowane zostały dwie napyłarki, którymi były: (i) Quorum 150T oraz (ii) system próżniowy MED 020, których zdjęcia zostały zamieszczone na rysunku 14.

<sup>48</sup> K. Polański, instrukcja laboratoryjna pt. "Wytwarzanie i pomiar grubości cienkich warstw metalicznych",

<sup>49</sup> A. L. Gobbi i P. A. P. Nascente, „D.C. Sputtering,” w *Encyclopedia of Tribology*, Springer US, 2013, p. 699–706, doi: 10.1007/978-0-387-92897-5\_1029,





**Rys. 14.** Zdjęcie: (a) napyłarki Quorum 150T (ilustracja zaczerpnięte ze strony producenta tj. [www.quorumtech.com/q150t-turbo-pumped-sputter-coatercarbon-coater](http://www.quorumtech.com/q150t-turbo-pumped-sputter-coatercarbon-coater)) i (b) systemu próżniowego MED 020 (prod. Bal-Tec).

Zastosowana metoda preparatyki cienkich warstw jest jedną z najczęściej stosowanych (np. [50] i [51]) i posiada energię kinetyczną wybijanych jonów  $E_k < 10$  eV [52]. Jest to spowodowane tym, że wydajność nanoszenia materiału (oznaczana jako  $Y$ , będąca stosunkiem wybitych jonów z tarczy do liczby jonów  $Ar^+$  padających na tarczę) zależy od energii jonów argonu, które można podzielić na następujące zakresy:

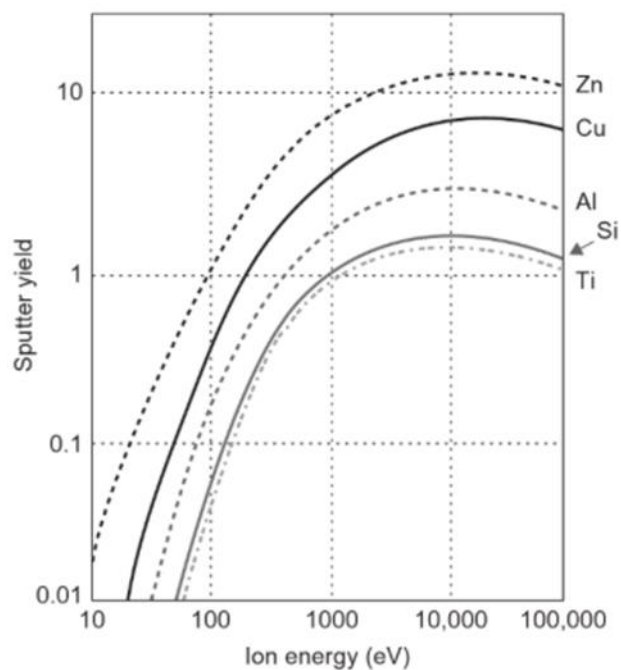
- (a) niskoenergetyczne ( $< 50$  eV) cechujące się energią mniejszą od energii wiązania materiału oraz wydajnością rzędu  $10^{-2}$ - $10^{-6}$ ; wybija jedynie najsłabiej związane atomy,
- (b) średnio energetyczne (tj. od  $\sim 10$  eV do 1 keV), w przypadku których są to wartości większe od energii wiązania materiału, co skutkuje wyrzuceniem atomu z powierzchni katody. Wydajność nanoszenia warstw w tym przypadku mieści się w zakresie 0,1-3,0.
- (c) wysokoenergetyczne (powyżej 1 keV) powodująca silne wybijanie atomów z tarczy o wydajności dochodzącej nawet powyżej 50 [53].

<sup>50</sup> G. H. t. Brink i inni, „Wetting of surfaces decorated by gas-phase synthesized silver nanoparticles: Effects of Ag adatoms, nanoparticle aging, and surface mobility,” *J. Chem. Phys.*, tom 155, nr 21, p. 214701, 2021, doi: 10.1063/5.0070497,

<sup>51</sup> A. R. Garcia-Taormina i inni, „Coatings for Core-shell Composite Micro-lattice Structures: Varying Sputtering Parameters,” *Adv. Eng. Mater.*, tom 24, p. 2101264, 2021, doi: 10.1002/adem.202101264,

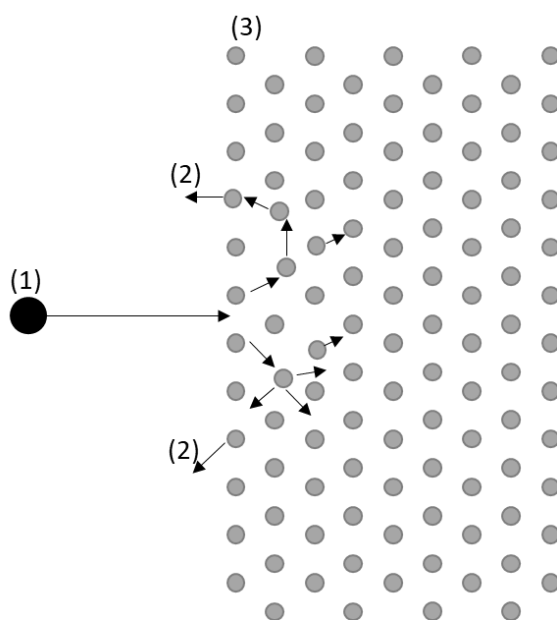
<sup>52</sup> M. Stepanova i S. K. Dew, „Estimates of differential sputtering yields for deposition applications,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, tom 19, nr 6, p. 2805, 2001, doi: 10.1116/1.1405515,

<sup>53</sup> K. Seshan, *Handbook of Thin Film Deposition*, Elsevier Science & Technology Books, 2012, ISBN: 9781437778731,



**Rys. 15.** Wykres przedstawiający energię wybitych jonów do wydajności w przypadku jonowej preparatyki cienkich warstw dla wybranych metali, w tym Ti (zaczepnięte z [53]).

Trzeba jednak zaznaczyć, że energia argonu jest w jakimś stopniu przekazywana wybijanemu z powierzchni tarczy atomowi, co można przedstawić przy pomocy poniższego rysunku.

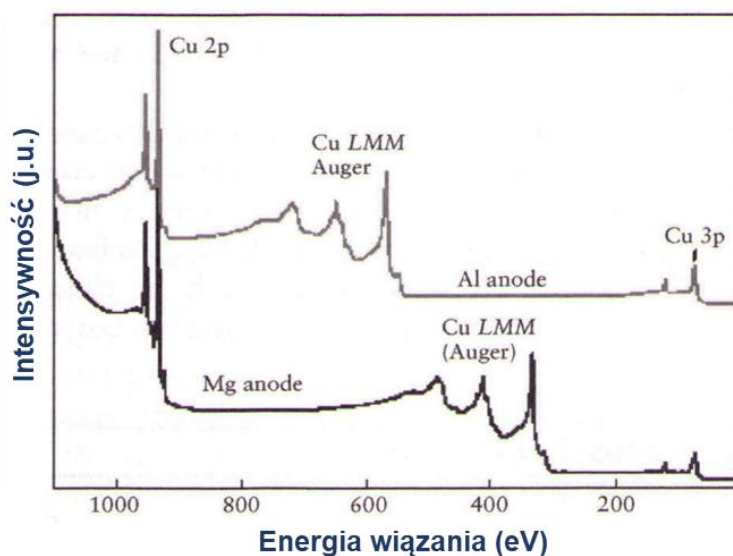


**Rys. 16.** Schemat przedstawiający aspekt wybijania  $Ti/TiO_2$  (2) z tarczy (3) przy pomocy jonów  $Ar^+$  o napięciu  $\sim 300V$  (1).

## 2. Metody badań właściwości fizykochemicznych oraz morfologii

### 2.1. Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X

Badanie XPS (*ang. x-ray photoelectron spectroscopy*) zaliczane jest do metod analizy związków chemicznych ESCA (*ang. electron spectroscopy for chemical analysis*) [54]. Pomiary XPS polegają na nakierowaniu promieniowania X o znanej energii kwantów  $h\nu$  na powierzchnię badanej próbki. Zwykle stosowane są do tego np. kwanty promieniowania linii  $K\alpha$  Mg o energii 1253,6 eV (szerokość połówkowa 0,7) albo  $K\alpha$  Al (0,9) – 1486,6 eV [55], poniżej przedstawione zostało porównanie widm.



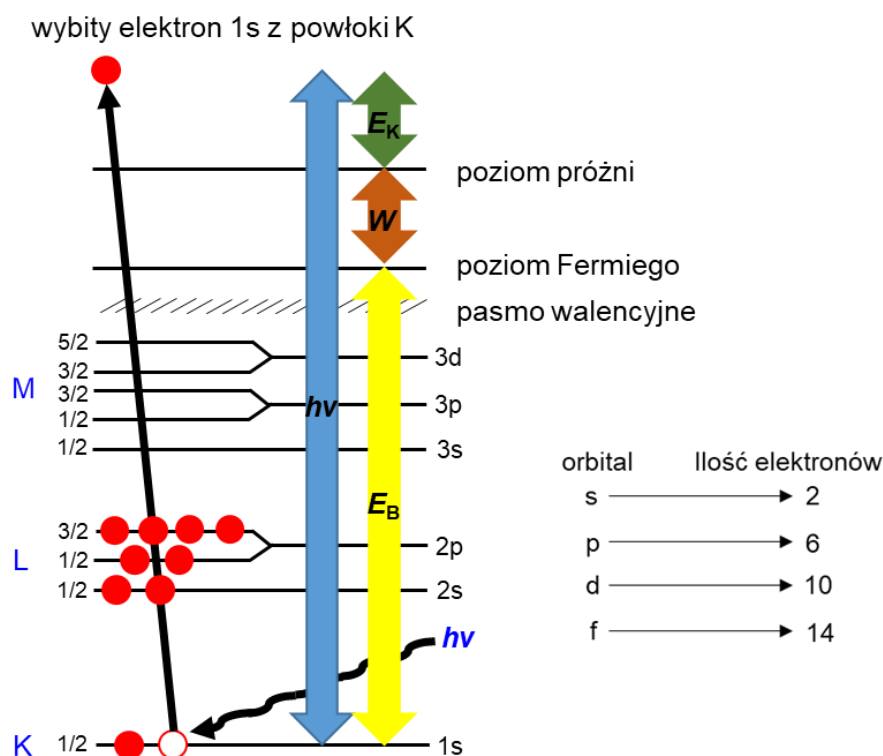
**Rys. 17.** Porównanie widm XPS dla miedzi zaobserwowanych przy zastosowaniu promieniowania  $K\alpha$  Al (góra) oraz  $K\alpha$  Mg (dół) [54].

Przedstawione powyżej widmo XPS wyjaśnia powód stosowania dwóch anod, którym jest rozróżnienie maksimów: (i) fotoelektrycznych pozostających w niezmiennym miejscu oraz (ii) Augera – piki przesuwają się o różnicę energii tj. o wartość energii 233 eV .

Zastosowana energia kwantów  $h\nu$  powoduje sprężyste wybite elektronów z danych poziomów energetycznych. Co oznacza, że podstawowym zjawiskiem fizycznym opisującym pomiar XPS jest zjawisko fotoelektryczne zewnętrzne, które w tym przypadku można zilustrować przy pomocy poniższego schematu [54].

<sup>54</sup> J. F. Watts i J. Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, John Wiley & Sons, Ltd, 2003, ISBN: 9780470847121,

<sup>55</sup> J. C. Lindon, G. E. Tranter i J. L. Holmes, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Academic Press, 2000, ISBN: 978-0122266812,



**Rys. 18.** Schemat przedstawiający wybitego elektronu 1s za pomocą wiązki promieniowania X.

Wyemitowane przez padającą wiązkę promieniowania X elektrony, aby wydostać się ponad poziom próżni muszą spełnić następującą zależność [56] i [57]:

$$E_B = h\nu - E_K - W, \quad (3)$$

gdzie:  $E_B$  – energia wiązania elektronu w rdzeniu atomu,  $h\nu$  – energia padającego fotonu (wartość stała),  $E_K$  – energia kinetyczna elektronu (wartość mierzona eksperymentalnie) oraz  $W$  – praca wyjścia spektrometru (wartość stała) [56]. Wyznaczenie wartości  $E_B$  pozwala na identyfikację pierwiastka, z którego pochodzi wybity elektron, co umożliwia analizę ilościową. Dodatkowo na powyższym rysunku zaznaczono orbitale oraz odpowiadająca ilość elektronów, co potem znajduje swoje odzwierciedlenie na uzyskanych widmach XPS.

Pomiar XPS umożliwia detekcję sygnału tylko z zewnętrznej warstwy powierzchni próbki [56]. Jest to spowodowane przez fakt, iż fotoelektrony przechodząc przez powierzchnię ciała stałego ulegają rozproszeniu przez co wytracają część swojej energii. Grubość warstwy poddawanej analizie jest rzędu ok. ~0,5-10 nm i zależy od badanego materiału tj. próbki: organiczne 3-10 nm,

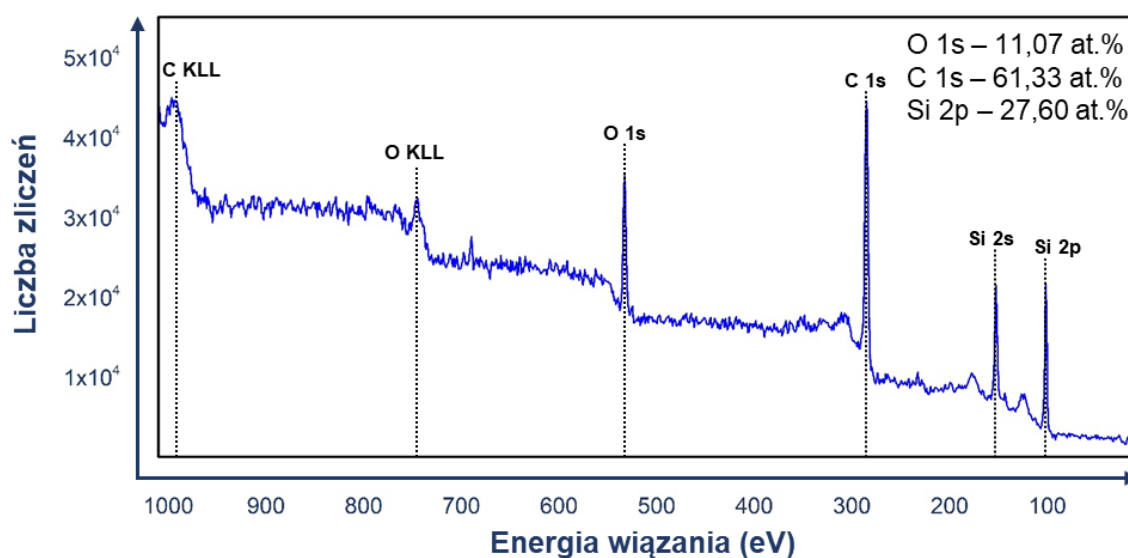
<sup>56</sup> J. Camra i M. Najbar, „Spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim,” w *Fizykochemiczne metody badań katalizatorów kontaktowych*, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, 2000, p. 79–96,

<sup>57</sup> A. Hryniewicz i E. Rokita, *Fizyczne metody badań w biologii, medycynie i ochronie środowisk*, PWN, 1999, ISBN: 978-83-01-12819-7,

nieorganiczne 1-3 nm, metale 0,5-2 nm [58]. W celu wykonania pomiaru z mniejszych głębokości próbki możliwa jest manipulacja kątowna – tzw. ARXPS (*ang. angle-Resolved XPS*), który umożliwia analizę kątowno-rozdzielczą wybitych elektronów [59].

Elektrony są następnie modelowane przez zespół soczewek skupiających do analizatora na końcu którego znajduje się detektor, który odpowiada za wzmocnienie uzyskanego sygnału. Istnieją dwa powszechnie stosowane typy analizatorów, którymi są: (i) cylindryczny analizator zwierciadlany (CMA, *ang. cylindrical mirror analyser*), który jest nie wystarczający przy pomiarach XPS chociażby z powodu małej rozdzielczości, tj. np. uniemożliwia określenie stanów chemicznych badanych próbek i (ii) analizator półsferyczny (HSA, *ang. hemispherical sector analyser*). Natomiast w przypadku detektorów stosowane są: detektory pojedyncze oraz wielokanałowe [60].

Na wyjściu detektora otrzymywany jest sygnał elektryczny, za pomocą którego można zilustrować otrzymane dane przy pomocy wykresu zależności natężenia (cps – liczba zliczeń na sekundę) w funkcji ich energii – tzw. widmo XPS, którego przykład został przedstawiony poniżej.



**Rys. 19.** Uzyskane widmo XPS dla podłoża grafen/4H-SiC(0001), wraz z stężeniem atomowym dla linii O 1s, C 1s i Si 2p.

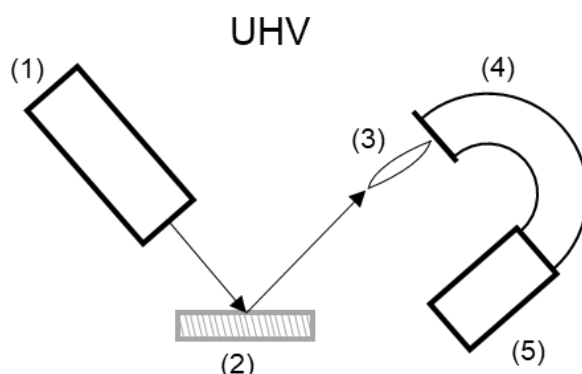
Otrzymane w taki sposób dane są następnie analizowane przy pomocy programu CasaXPS 2.3.16 (CASA Software Ltd). Identyfikacja zaobserwowanych maksimum jest możliwa za pomocą dostępnych baz danych spektroskopii fotoelektronowych takich jak np. NIST X-ray Photoelectron

<sup>58</sup> A. Oleś, *Metody doświadczalne fizyki ciała stałego*, Wydawnictwa Naukowo Techniczne, 1998), ISBN: 9788320422719,

<sup>59</sup> S. Turczyniak, „Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów,” w *Adsorbenty i katalizatory: wybrane technologie a środowisko*, 2012, p. 205–219, ISBN 978-83-931292-8-7,

<sup>60</sup> D. Briggs i M. P. Seah, *Practical Surface Analysis, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Wiley, 1990, ISBN: 9780471920816,

Spectroscopy Database (<http://srdata.nist.gov/xps/>). Poniżej przedstawiony został schemat blokowy urządzenia stosowanego przy badaniach XPS [54], [55] i [56].



**Rys. 20.** Schemat blokowy XPS, w którym: (1) źródło promieniowania X, (2) próbka, (3) system ogniskowania wybitych elektronów, (4) analizator i (5) detektor.

W przypadku pomiaru XPS możliwe jest: (i) zidentyfikowanie pierwiastka, z którego zostaje wybity elektron, tj. tzw. analiza jakościowa – wyznaczenie wartości  $E_B$  oraz (ii) analiza ilościowa wynikająca z intensywności sygnału o określonej energii kinetycznej. Ponadto w otrzymanych widmach XPS obserwowane są efekty takie jak, np.:

- (i) przesunięcie chemiczne, które związane jest z dodaniem lub odebraniem elektronu walencyjnego [61],
- (ii) rozszczepienie spowodowane przez sprzężenie spin-orbita, co pozwala rozróżnić dwa nieznacznie różniące się energią stany (tj. np. Ti  $2p_{1/2}$  od Ti  $2p_{3/2}$ ) [62],
- (iii) rozszczepienie multipletowe – występuje w widmach XPS, jeśli na poziomie walencyjnym występują jeden (lub więcej) niesparowanych elektronów [63].
- (iv) obecność satelitów w widmie XPS do których zaliczamy np.:
  - (a) shake-up, który jest spowodowany wzbudzeniem elektronu walencyjnego na wyższy poziom energetyczny poprzez wybijany elektron z powłoki atomu,
  - (b) shake-off to emisja niskoenergetycznego elektronu z zewnętrznej powłoki,oba efekty pojawiają się po stronie wyższych energii  $E_B$  [64].

<sup>61</sup> S. P. Suprun i inni, „Observation of Chemical Reactions in Solid Phase Using X-Ray Photoelectron Spectroscopy,” w *Stoichiometry and Materials Science - When Numbers Matter*, InTech, 2012, doi: 10.5772/33825,

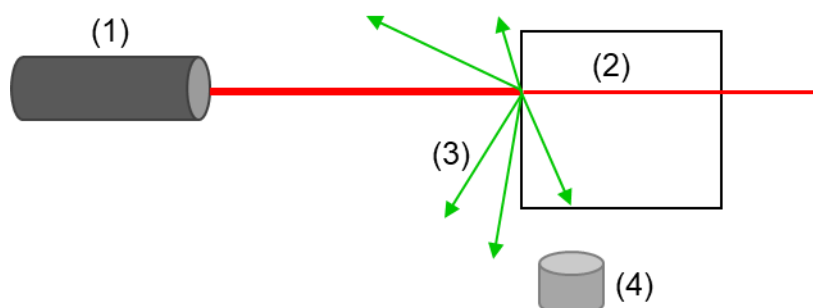
<sup>62</sup> L. Yan, J. E. Elenewski, W. Jiang i H. Chen, „Computational modeling of self-trapped electrons in rutile TiO<sub>2</sub>,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, tom 17, nr 44, p. 29949–29957, 2015, doi: 10.1039/C5CP05271H,

<sup>63</sup> C. S. Fadley, „Basic Concepts of X-ray Photoelectron Spectroscopy,” w *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, Academic Press, 1978, p. 1–156, ISBN-13: 978-0121378028,

<sup>64</sup> P. Persson i inni, „Shake-up and shake-off excitations with associated electron losses in X-ray studies of proteins,” *Protein Sci.*, tom 10, p. 2480–2484, 2001, doi: 10.1110/ps.ps.26201,

## 2.2. Spektroskopia Ramana

Pomiar polega na badaniu nieelastycznego rozpraszania promieniowania widzialnego lub nadfioletowego o zadanej długości fali od powierzchni badanej próbki, co można przedstawić przy pomocy poniższego rysunku.



**Rys. 21.** Schemat przedstawiający metodykę pomiaru widma Ramana, gdzie: (1) przedstawia źródło emitujące światło, (2) próbka, (3) promieniowanie rozproszone oraz (4) detektor.

Wiązka lasera padając na powierzchnię próbki:

- przechodzi przez nią, co zostało zaprezentowane na powyższym rysunku przy pomocy przechodzącej cieńszej linii,
- ulega rozproszeniu (zielone strzałki) – pożądane zjawisko.

Promienie rozproszone zostają nakierowane na pryzmat (lub siatkę dyfrakcyjną), który uporządkowuje widmo zgodnie z długością fali, a następnie na detektor zamieniający sygnał optyczny na elektryczny [65].

W celu wyjaśnienia efektu Ramana należy wziąć pod uwagę klasyczną teorię ruchu falowego dla oddziaływania światła z materią, w którym ośrodkowy moment dipolowy można przedstawić jako:

$$P = \alpha \cdot E, \quad (4)$$

gdzie:  $\alpha$  to współczynnik polaryzowalności i  $E$  – amplituda pola elektrycznego, generowana przez padającą falę świetlną o zadanej częstotliwości  $\nu_0$ , która jest zależna od  $t$  i wynosi  $E(t) = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$ , co daje:

$$P = \alpha \cdot E_0 \cos(2\pi\nu_0 t). \quad (5)$$

<sup>65</sup> C. Paluszkiwicz, „Spektroskopia optyczna w zakresie podczerwieni i spektroskopia Ramana,” w *Fizyczne metody badań w biologii, medycynie i ochronie środowiska: praca zbiorowa*, 2013, p. 160–186,

Zakładając, że każde ciało stałe znajduje się w temperaturze powyżej temperatury zera bezwzględnego (tj. 0K) więc skutkuje to obecnością drgań własnych (fonony). W przypadku pojedynczego modu zależność od czasu drgań o częstotliwości  $\nu_m$  można zapisać jako:

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_m t), \quad (6)$$

gdzie:  $\nu_0$  – amplituda drgań.

Dodatkowo uwzględniając tylko amplitudę małych drgań ( $q_0$ ) współczynnik polaryzowalności można przedstawić za pomocą rozwinięcia Tylor'a, jako:

$$a = a_0 + \left(\frac{\partial a}{\partial q}\right) q + \dots \quad (7)$$

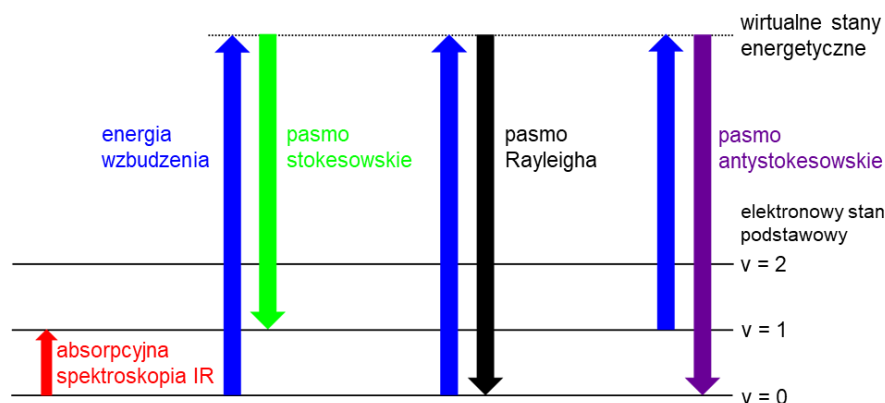
Po podstawieniu:

- równania (6) związanego z drganiami własnymi dla pojedynczego modu  $q$  do zależności (7),
- otrzymane w ten sposób rozwinięcie Tylor'a należy podstawić do równania (5) z uwzględnieniem następującej tożsamości trygonometrycznej

$$\cos a \cdot \cos \beta = \frac{1}{2} [\cos(2\pi(\alpha + \beta)) + \cos(\alpha - \beta)], \text{ co prowadzi do:}$$

$$P = \alpha \cdot E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial a}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 \cdot [\cos\{2\pi(\nu_0 + \nu_m)t\} + \cos\{2\pi(\nu_0 - \nu_m)t\}]. \quad (8)$$

Otrzymane w powyższym równaniu człony odpowiadają, kolejno pasma: Rayleigha, anty-Stokes'a oraz Stokes'a, które zostały przedstawione na poniższym schemacie [66] i [67].



**Rys. 22.** Schemat mechanizmu rozproszenia Ramana wraz z zaznaczonymi składowymi.

<sup>66</sup> K. Grodecki, „Spektroskopia ramanowska grafenu,” *Mater. Elektron*, tom 41, nr 1/2013, 2013,

<sup>67</sup> L. M. Proniewicz i A. Weselucha-Birczyńska, „Zjawisko ramanowskiego rozpraszania światła,” w *Fizykochemiczne metody badań katalizatorów kontaktowych*, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, 2000, p. 117–139, ISBN 9788323314356,



Przedstawione na powyżej pasma charakteryzują się:

- 1) składowa Rayleigha reprezentuje drgania oscylujące zgodnie z częstotliwością światła wzbudzającego (składowa główna obserwowanego piku),
- 2) składowa stokesowska – energia fotonu wiązki zostaje pomniejszona o energię fotonu ( $\nu_0 - \nu_1$ ),
- 3) składowa anty-stokesowa – energia fotonu wiązki jest powiększona ( $\nu_0 + \nu_1$ ) [67] i [68].

Trzeba jednak pamiętać, że w praktyce modów jest więcej, co prowadzi do powstania pełnego widma ramanoskiego.

W przypadku spektroskopii Ramana wykonywanej na podłożu grafenowym obserwowane są trzy charakterystyczne piki oznaczane jako:

- (a) pasmo D (*ang. defect*) znajdujące się przy  $1350\text{ cm}^{-1}$  występuje w przypadku nieuporządkowanej struktury grafenu – obecność piku informuje o powstaniu defektów,
- (b) pasmo G (*ang. graphite*) występujące w materiałach grafitowych w okolicy  $1580\text{ cm}^{-1}$  w konsekwencja rozciągania wiązania C–C,
- (c) 2D (*ang. nadton pasmo D*) znajdujący się przy  $2680\text{ cm}^{-1}$ , które w połączeniu z pasmem G jest charakterystyczne w widmie Ramana dla materiałów grafitowych oraz pozwala określić liczbę warstw grafenu [69].

### 2.3. Mikroskopia sił atomowych

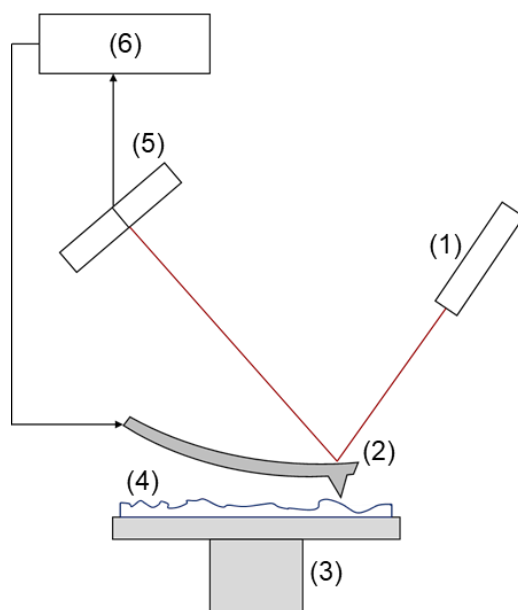
Pomiar przy pomocy mikroskopii sił atomowych (*ang. atomic force microscope*) polega na badaniu sił oddziaływania, pomiędzy zastosowaną sondą pomiarową oraz powierzchnią próbki. Igła umieszczona jest na swobodnym końcu dźwigienki, której zmiany położenia (takie jak np. skręcanie lub ugięcie) odzwierciedlają wielkość oddziaływań międzyatomowych np. sił van der Waals'a. Zastosowane elementy piezoelektryczne umożliwiają precyzyjne przemieszczanie się próbki pod sondą lub sondy nad próbką. Położenie dźwigienki jest monitorowane przy pomocy fotodetektora mierzącego odbicia wiązki lasera od położenia dźwigni. Sygnał w ten sposób uzyskany jest przekazywany do komputera, który z uzyskanych danych ilustruje topografię powierzchni próbki

---

<sup>68</sup> R. Mazurkiewicz i E. Salwińska, „Spektroskopia w podezrzeniu,” w *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 1995, p. 323–387, ISBN: 83-204-2479-8,

<sup>69</sup> A. R. Barron, „Characterization of Graphene by Raman Spectroscopy,” w *Physical Methods in Chemistry and Nano Science*, 2015, p. 809–812,

w płaszczyznach x, y i z [70] i [71]. Na poniższym rysunku przedstawiany został schemat budowy AFM.



**Rys. 23.** Schemat blokowy AFM, w którym: (1) laser, (2) dźwignia z ostrzem, (3) skaner piezoelektryczny, (4) badana próbka, (5) fotodioda oraz (6) detektor i układ kontroli sprzężenia zwrotnego.

Pomiary wykonywane przy pomocy AFM mogą się odbywać przy pomocy:

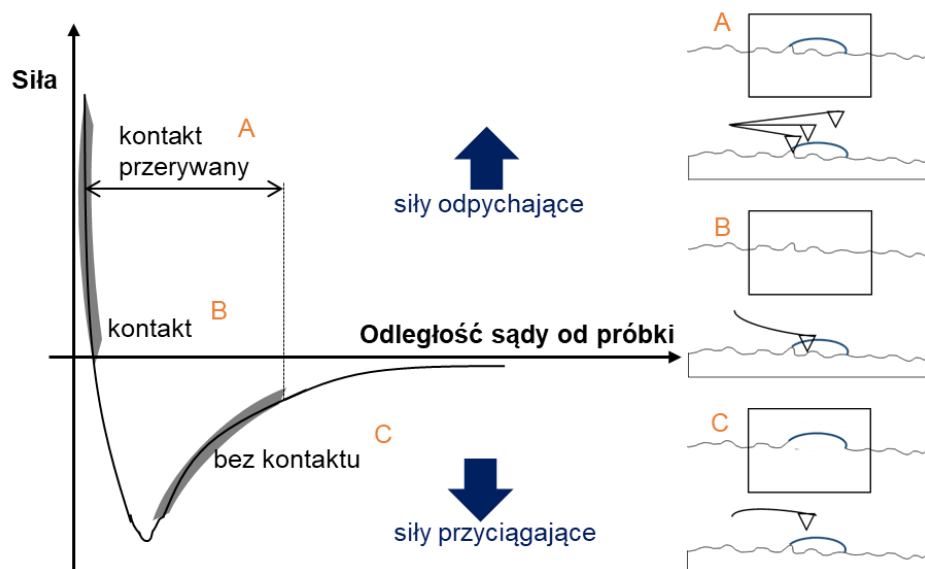
1. trybu kontaktowego (*ang. contact regime, CR*), gdzie sonda pozostaje w stałym kontakcie z badaną próbką i ‘naciska’ na nią z siłą  $10^{-7} - 10^{-11}$  N. Podczas pomiaru dominują oddziaływania odpychające krótkiego zasięgu.
2. trybu bezkontaktowego (*ang. non-contact regime, NCR*), w którym sonda jest oddalona od powierzchni próbki o kilka do kilkudziesięciu nanometrów. W tym przypadku dominują oddziaływania przyciągające dalekiego zasięgu np. magnetyczne, elektrostatyczne. Dodatkowo tryb bezkontaktowy umożliwia realizację badań przy pomocy takich technik pomiarowych, jak:
  - a) mikroskopia sił magnetycznych (*ang. magnetic force microscopy, MFM*), gdzie stosowana jest sonda pokryta materiałem magnetycznym (np. kobalt, chrom), która oddziałując z obecnymi na próbce domenami magnetycznymi doprowadza do zaobserwowania, w trakcie pomiaru, zmian w częstościach rezonansowych.

<sup>70</sup> H. Kaczmarek i inni, „Badanie polimerów z wykorzystaniem metody mikroskopii sił atomowych (AFM),” *Polimery*, tom 47, nr 11–12, p. 775–783, 2002,

<sup>71</sup> H. Rebecca i B. Lisa (tł. M. Woźniak i J. A. Kozubowski), „STM/AFM mikroskopy ze skanującą sondą: elementy teorii i praktyki,” 2002,

- b) mikroskopia sił elektrycznych (*ang. electric force microscopy, EFM*), w której badane są zmiany częstotliwości rezonansowej po przyłożeniu prądu stałego pomiędzy sondą przewodzącą prąd elektryczny i próbką.
  - c) mikroskopia z sondą Kelvina (*ang. kelvin probe force microscopy, KPFM*), która bada różnicę w położeniach poziomu Fermiego względem próżni.
3. tryb przerywanego kontaktu (*ang. intermittent contact mode, ICM*), który jest zbliżony do trybu bezkontaktowego z tą różnicą, że dźwigienka jest wprawiona w oscylacyjne drgania oraz znajduje się znacznie bliżej badanej próbki. W tym przypadku znaczenie mają siły daleko oraz krótko zasięgowe [70] i [71].

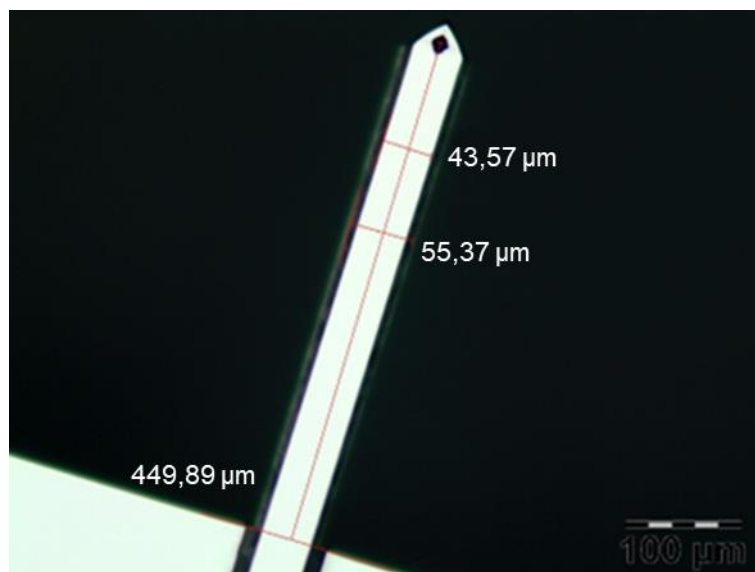
Na poniższym schemacie przedstawiono zależność sił van der Waals'a od odległości pomiędzy sondą skanującą, a badaną próbką. A także przedstawiono opisane tryby pracy AFM wraz z przykładowym obrazem powierzchni.



**Rys. 24.** Zależność sił oddziaływania od odległości pomiędzy atomami wraz z schematem prowadzenia badań w trybie pracy: (A) z przerywanym kontaktem, (B) kontaktowym i (C) bez kontaktu.

W trakcie pomiaru AFM wykorzystywane były sondy NSG01 (NT-MDT, Rosja) o promieniu krzywizny mniejszym niż 10 nm. Zebrane topografie AFM zostały opracowane za pomocą oprogramowania WSxM 5.0 Develop 7.0 [72].

<sup>72</sup> I. Horcas i inni, „WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology,” *Rev. Sci. Instrum.*, tom 78, nr 1, p. 013705, 2007, doi: 10.1063/1.2432410,

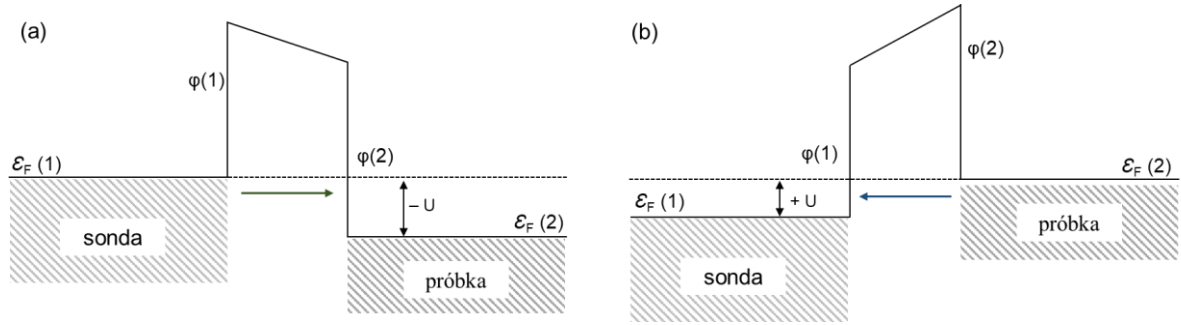


**Rys. 25.** Uzyskany obraz stosowanej sondy AFM przy pomocy mikroskopu optycznego.

#### 2.4. Skaningowa mikroskopia tunelowa

Skaningowy mikroskop tunelowy (*ang. scanning tunneling microscope*) został po raz pierwszy zbudowany przez Gerda Binniga i Heinricha Rohrera w 1981 r w celu obserwacji powierzchni w skali nanometrowej za co obaj w 1986 r otrzymali Nagrodę Nobla. Pomiar STM związany jest z efektem tunelowym i polega na tym, że nad powierzchnią badanej przewodzącej próbki umieszczona zostaje sonda, która przemieszczana jest w sposób kontrolowany. Wszystko jest monitorowane i obserwowane przy pomocy układu elektronicznego oraz komputera wyposażonego w specjalistyczny program.

Odległość pomiędzy sondą skanującą i powierzchnią badanej próbki jest rzędu 1 nm, natomiast przyłożone napięcie to kilka/kilkadziesiąt miliwoltów. Tak mała wartość napięcia jest wystarczająca do tego, aby elektron tunelował przez barierę potencjału. Natomiast wielokrotne tunelowanie elektronów wywołuje prąd elektryczny nazywany prądem tunelowym. Elektrony mogą tunelować zarówno z ostrza do próbki, jak i odwrotnie – zależy to od kierunku przyłożonego napięcia, co można przedstawić za pomocą poniższego schematu.



**Rys. 26.** Schemat przedstawiający tunelowanie elektronu dla: (a) polaryzacji ujemnej, w której elektron tuneluje z ostrza do próbki i (b) polaryzacja dodatnia – z próbki do sondy.

Wartość prądu tunelowego (typowe wartości są rzędu 0,1 – 10 nA) jest uzależniona wykładniczo od szerokości bariery potencjału, co powoduje, że STM jest bardzo czułym przyrządem. Dodatkowo trzeba pamiętać, iż w przypadku tego mikroskopu niezbędne jest do uzyskania efektu tunelowego to, aby sonda i badany materiał były wykonane z przewodnika lub półprzewodnika [71].

Aby rozważać zjawisko tunelowania trzeba rozpatrzyć równanie Schrödingera, które jest równaniem nierelatywistycznym mechaniki kwantowej. Zostało sformułowane przez Erwina Schrödingera w 1926 roku i określa ewolucję stanu układu w czasie, opisaną poprzez funkcję falową lub wektor stanu. Ogólna postać równania jest następująca:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, t), \quad (9)$$

gdzie:  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  – to funkcja falowa określająca prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w punkcie  $\mathbf{r}$  w czasie  $t$ ,  $\hat{H}$  – hamiltonian (operator energii całkowitej układu),  $\hbar$  – stała Diraca ( $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ ),  $i$  – wielkość urojona.

Hamiltonian jest używany do opisu pojedynczej cząstki poruszającej się w potencjale  $V(\mathbf{r})$  i można go przedstawić jako:

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}), \quad (10)$$

gdzie:  $\nabla$  – to operator Laplace'a, który wynosi:  $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ ,  $m$  – masa cząstki.

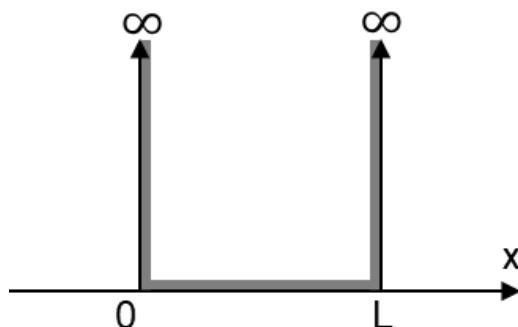
Powyższe własności umożliwiają zapis niezależnego od czasu równania Schrödingera dla cząstki poruszającej się w potencjale  $V(\mathbf{r})$  następująco:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}) \quad (11)$$

Następnie należy rozważyć pojęcie cząstki poruszającej się w studni potencjału [73]:

a) nieskończonej, gdzie studnia ma szerokość  $L$ , co można przedstawić jako:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{dla } 0 < x < L \\ \infty & \text{dla } x \leq 0 \text{ oraz } x \geq L \end{cases} \quad (12)$$



**Rys. 27.** Schemat przedstawiający nieskończoną studnię potencjału.

Rozwiązując równanie (11) z uwzględnieniem potencjału przedstawionego jako (12) otrzymamy następującą funkcję falową:

$$\Psi_n(x) = A \sin(k_n x), \quad (13)$$

gdzie: liczba falowa  $k_n = n \frac{\pi}{L}$  i  $n = 1, 2, 3, \dots$

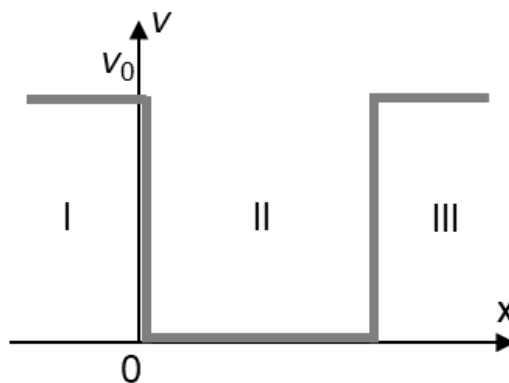
Funkcja falowa została określona tylko wewnątrz studni potencjału, a więc wartości poza nią są równe 0, natomiast liczbę falową  $k_n$  można określić, jako:

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m}. \quad (14)$$

b) w skończonej studni potencjału:

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & \text{dla } x \leq \text{obszar I} \\ 0 & \text{dla } 0 < x < \text{obszar II} \\ V_0 & \text{dla } x \geq \text{obszar I} \end{cases} \quad (15)$$

<sup>73</sup> S. J. Ling i inni, „Tunelowanie cząstek przez bariery potencjału,” w *Fizyka dla szkół wyższych, Tom 3*, Openstax Polska, 2018, p. 309–319, ISBN-13: 978-83-948838-5-0,



**Rys. 28.** Schemat przedstawiający skończoną studnię potencjału.

Po rozwiązaniu równania (11) z uwzględnieniem potencjału (15) otrzymujemy poniższe funkcje falowe zależne od 3 omawianych obszarów:

$$\begin{aligned}
 \text{obszar I:} & \quad \Psi(x) = Ae^{kx} \\
 \text{obszar II:} & \quad B\sin(kx) + C\cos(kx), \\
 \text{obszar III:} & \quad \Psi(x) = De^{-kx}
 \end{aligned} \tag{16}$$

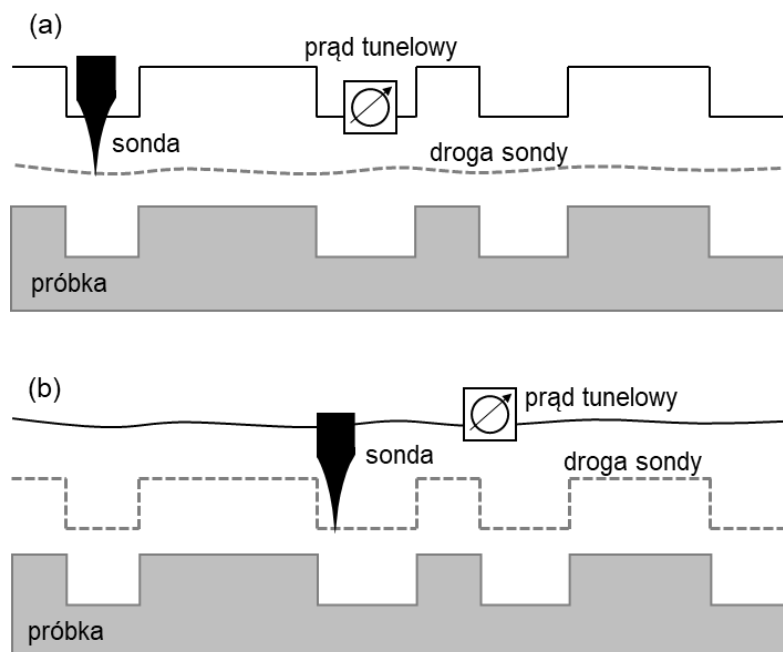
gdzie: stałe A, B, C i D są wyznaczone z warunków ciągłości funkcji falowej i jej pochodnej w punktach określających granice studni.

W przypadku skończonej studni potencjału możliwe jest znalezienie cząstki poza obszarem studni, co prowadzi do tzw. efektu tunelowego – co jest wykorzystywane w pomiarach STM [73].

Mikroskop STM jest tak zbudowany, aby możliwa była praca przy:

1. stałej wysokości (*ang. constant – height mode*, CHM), w którym sonda przemieszcza się nad badaną próbką w płaszczyźnie poziomej. Natomiast prąd tunelowy dostosowuje się do topografii materiału i lokalnych właściwości elektronowych. Przy pomocy tego trybu pracy tworzony jest prądowy obraz badanej powierzchni. Jest to stosunkowo szybki tryb pracy, ponieważ nie traci on czasu na ruchy pionowe sondy, ale nadaje się jedynie do powierzchni relatywnie gładkich.
2. stałym prądzie (*ang. constant – Current Mode*, CCM) wykorzystującym sprzężenie zwrotne, które zapewnia stałą wartość prądu. Co umożliwia dopasowanie wysokości sondy od badanego obiektu tak, aby ona się zmieniała w zależności od tego jaka jest topologia próbki. Przykładowo gdy zostanie wykryty wzrost prądu następuje zmiana odległości pomiędzy próbką a sondą i przywrócenie ustalonej wartości prądu. W tym trybie pracy tworzony jest topograficzny obraz badanej powierzchni próbki. W tym przypadku można badać

nieregularnie powierzchni [71]. Oba tryby pracy zostały przedstawione na schemacie poniżej.



**Rys. 29.** Porównanie obu trybów pracy mikroskopu tunelowego, gdzie: (a) przedstawia tryb stałej odległości natomiast (b) tryb stałego prądu.

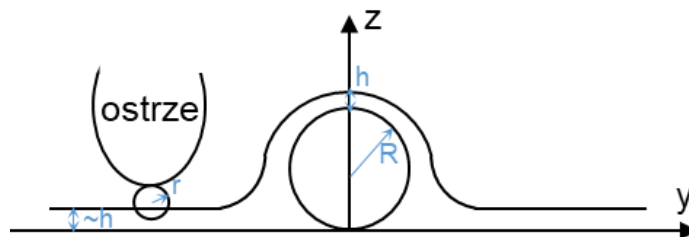
Zastosowana sonda ogrywała kluczącą rolę, ponieważ ma wpływ na zdolność rozdzielczą mikroskopu tunelowego oraz wpływa na jakość wykonanego pomiaru topografii powierzchni. Dążyłam do tego, aby ostrze miało jak najmniejszy możliwy promień krzywizny ( $r$ ), aby możliwie najdokładniej odwzorować powierzchnię próbki. Poniżej zamieszczony został schematyczny rysunek, w którym:

$$r \sim h \ll R, \tag{17}$$

gdzie:  $r$  – to promień krzywizny sondy,  $h$  – odległość pomiędzy drogą igły, a końcem badanego obiektu i  $R$  – promień badanej próbki [74].

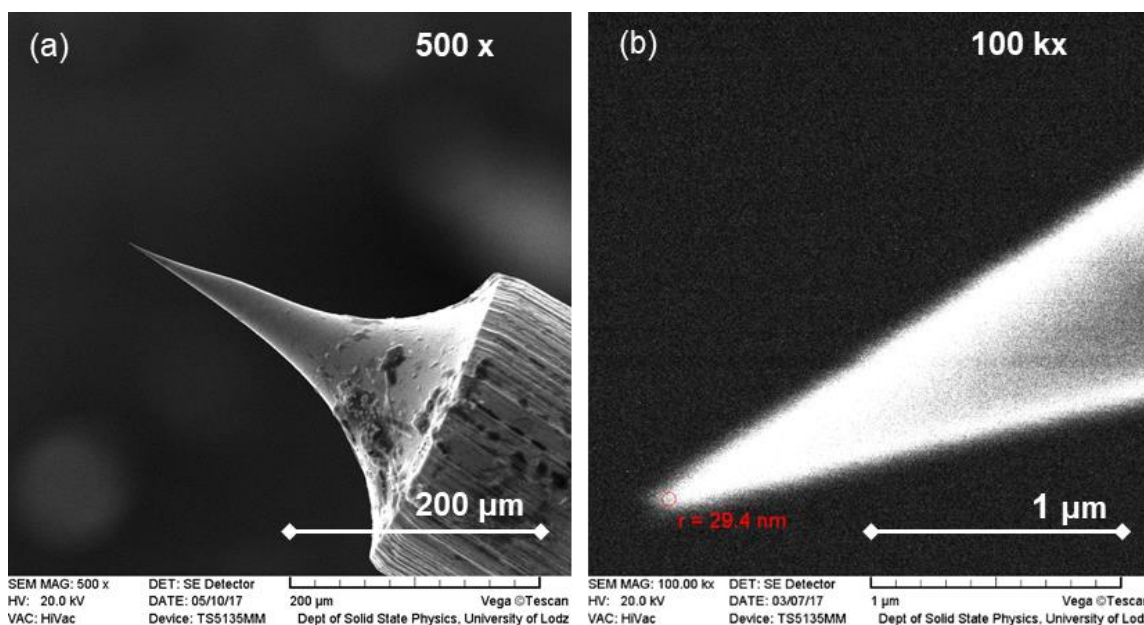
<sup>74</sup> P. Kim i inni, „STM study of single-walled carbon nanotubes,” *Carbon*, tom 38, nr 11–12, p. 1741–1744, 2000, doi: 10.1016/S0008-6223(99)00298-5





**Rys. 30.** Schematyczny rysunek przedstawiający proporcję pomiędzy zastosowaną sondą pomiarową oraz badaną próbką.

W pomiarach stosowane były wytrawione igły wolframowe z ostrzem o promieniu krzywizny znacznie poniżej 50 nm. W trakcie wytwarzania igieł zastosowano drut o średnicy 0,25 mm i czystości większej niż 99,99%. Poniżej zamieszczone zostały przykładowe obrazy igieł wolframowych uzyskanych przy pomocy skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) (Vega 5135 MM Tescan, Czechy).



**Rys. 31.** Przykładowe obrazy SEM wytrawionych igieł wolframowych w roztworze NaOH o stężeniu 2 mole/litr wykonane w: (a) mikroskali z powiększeniem 500 x oraz (b) nanoskali – 100 kx z promieniem krzywizny ok. 30 nm.

## MOTYWACJA BADAŃ

Głównym celem rozprawy doktorskiej było sprawdzenie czy występuje efekt wtórnego wytrącania się metalu z powierzchni rutyłu  $\text{TiO}_2(001)$  w przypadku następujących metali szlachetnych: Au i Pt, co stanowi poszerzenie wiedzy związanej z powyższym zjawiskiem. Dotychczasowe eksperymenty były związane z takimi metalami przejściowymi jak: Fe, Co i Ni [75], [16], [76] i [77], natomiast przy kontynuacji badań zastosowano metale znacząco różniące się od nich pod względami chemicznymi i fizycznymi.

Zaobserwowane zjawisko polega na migracji pojedynczych atomów metalu do wnętrza podłoża przy zastosowaniu wysokotemperaturowego wygrzewania (powyżej 1000 K). Natomiast po zastosowaniu temperatury z zakresu  $\sim 700\text{--}800$  K atomy migrują na zewnątrz rutyłu  $\text{TiO}_2(001)$ , co można sprowadzić do migracji atomów w zależności od zastosowanej temperatury. Wspomniany efekt był obserwowany za pomocą takich technik badawczych jak XPS, STM oraz SEM.

Zastosowaniem tak spreparowanych próbek, w których metale szlachetne są nanoszone na powierzchnię  $\text{TiO}_2$ , mogą być m. in. właściwości katalityczne i elektronowe takich układów [78], [79] i [80]. W prowadzonych badaniach wytworzone nanocząstki:

- a) Pt/ $\text{TiO}_2$  znajdują zastosowanie przy: (i) katalitycznym utlenianiu CO [81], (ii) utlenianiu formaldehydu [82] oraz metanolu [83], (iii) katalityczną redukcją  $\text{CO}_2$  [84] i (iv) produkcją ogniw słonecznych [85],

<sup>75</sup> A. Busiakiewicz, „Solubility and precipitation of Fe on reduced  $\text{TiO}_2(001)$ ,” *Thin Solid Films*, tom 550, p. 347–353, 2014, doi: 10.1016/j.tsf.2013.10.126,

<sup>76</sup> A. Busiakiewicz i inni, „Temperature-induced segregation of Co- and Ni-rich nanoparticles on rutile  $\text{TiO}_2(001)$ ,” *Mater. Res. Express*, tom 3, nr 8, p. 085004, 2016, doi: 10.1088/2053-1591/3/8/085004,

<sup>77</sup> A. Busiakiewicz i inni, „The effect of Fe segregation on the photocatalytic growth of Ag nanoparticles on rutile  $\text{TiO}_2(001)$ ,” *Appl. Surf. Sci.*, tom 401, p. 378–384, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.01.008,

<sup>78</sup> J.J. Spivey, „Complete catalytic oxidation of volatile organics,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, tom 26, p. 2165–2180, 1987, doi: 10.1021/ie00071a001,

<sup>79</sup> C.T. Campbell, „Ultrathin metal films and particles on oxide surfaces: structural, electronic and chemisorptive properties,” *Surf. Sci. Rep.*, tom 27, nr 1–3, p. 1–111, 1997, doi: 10.1016/S0167-5729(96)00011-8,

<sup>80</sup> F. Meng i inni, „Enhanced photocatalytic activity of silver nanoparticles modified  $\text{TiO}_2$  thin films prepared by RF magnetron sputtering,” *Mater. Chem. Phys.*, tom 118, p. 349–353, 2009, doi: 10.1016/j.matchemphys.2009.07.068,

<sup>81</sup> X.Z. Ji i inni, „Continuous hot electron generation in Pt/ $\text{TiO}_2$ , Pd/ $\text{TiO}_2$ , and Pt/GaN catalytic nanodiodes from oxidation of carbon monoxide,” *J. Phys. Chem. B*, tom 109, p. 22530–22535, 2005, doi: 10.1021/jp054163r,

<sup>82</sup> C. Zhang i inni, „Catalytic performance and mechanism of a Pt/ $\text{TiO}_2$  catalyst for the oxidation of formaldehyde at room temperature,” *Appl. Catal. B Environ.*, tom 65, nr 1–2, p. 37–43, 2006, doi: 10.1016/j.apcatb.2005.12.010,

<sup>83</sup> L.M. Ahmed i inni, „Role of platinum deposited on  $\text{TiO}_2$  in photocatalytic methanol oxidation and dehydrogenation reactions,” *Int. J. Photoenergy*, tom 2014, p. ID 503516, 2014, doi: 10.1155/2014/503516,

<sup>84</sup> N. Umezawa i inni, „Reduction of  $\text{CO}_2$  with water on Pt-loaded rutile  $\text{TiO}_2(110)$  modeled with density functional theory,” *J. Phys. Chem. C*, tom 120, nr. 17, p. 9160–9164, 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b11625,

<sup>85</sup> E. Mete i inni, „Pt-incorporated anatase  $\text{TiO}_2(001)$  surface for solar cell applications: first-principles density functional theory calculations,” *Phys. Rev. B*, tom 79, p. 125418, 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.79.125418,

b) Au/TiO<sub>2</sub> rozważane są w: (i) degradacji barwnika [86], (ii) utlenieniu NO [87] i tlenowego [88], (iii) rozszczepianiu wody [89] oraz (iv) przy produkcji wodoru z etanolu [90].

W przypadku eksperymentów związanych z nanoszeniem cienkich warstw (~3 nm) tytanu/tlenku tytanu główną motywacją badań była obserwacja zmian zachodzących na wybranych podłożach. W przypadku powierzchni SiO<sub>2</sub>/Si(100) doprowadzono do oddziaływań pomiędzy nanoszącą się warstwą i zastosowanym podłożem tj. tworzenie się kompleksów Ti-Si i Ti-Si-O, które były weryfikowane przy pomocy technik takich jak XPS oraz AFM. Przy badaniach oddziaływań naniesionej warstwy tytanu/tlenku tytanu na powierzchnię HOPG(0001) zaobserwowana była dyfuzja powierzchniowa nanoszonego materiału. W ostatnim etapie przebadano oddziaływania naniesionej warstwy Ti/TiO<sub>2</sub> na podłoże grafenu/4H-SiC(0001), gdzie: (i) zaobserwowany został kompleks Ti-Si-O oraz (ii) zestawienie uzyskanych topografii AFM są do siebie podobne tj. obraz wykonany bezpośrednio po naniesieniu materiału na podłoże do tej po pełnej sekwencji wygrzewania.

Przedstawiona powyżej preparatyka próbek stosowana jest do: (i) produkcji ogniw słonecznych [91] i [92], (ii) fotokatalicznego oczyszczenia wody [93], (iii) poprawy własności optycznych [94]. Dodatkowo naniesiona warstwa Ti/TiO<sub>2</sub> na powierzchnię grafenu stanowi obiecujący materiał dwuwymiarowy w technologii nanokompozytowej [95], [96] i [97].

---

<sup>86</sup> S. Padikkaparambil i inni, „Au/TiO<sub>2</sub> reusable photocatalysts for dye degradation,” *Int. J. Photoenergy*, tom 2013, p. ID 752605, 2013, doi: 10.1155/2013/752605,

<sup>87</sup> D. Zhang i inni, „Au nanoparticles enhanced rutile TiO<sub>2</sub> nanorod bundles with high visible-light photocatalytic performance for NO oxidation,” *Appl. Catal. B Environ.*, tom 147, p. 610–616, 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.09.042,

<sup>88</sup> D. Tsukamoto i inni, „Gold nanoparticles located at the interface of anatase/rutile TiO<sub>2</sub> particles as active plasmonic photocatalysts for aerobic oxidation,” *J. Am. Chem. Soc.*, tom 134, p. 6309–6315, 2012, doi: 10.1021/ja2120647,

<sup>89</sup> F. Su i inni, „Dendritic Au/TiO<sub>2</sub> nanorod arrays for visible-light driven photoelectrochemical water splitting,” *Nanoscale*, tom 5, p. 9001–9009, 2013, doi: 10.1039/C3NR02766J,

<sup>90</sup> M. Murdoch i inni, „The effect of gold loading and particle size on photocatalytic hydrogen production from ethanol over Au/TiO<sub>2</sub> nanoparticles,” *Nat. Chem.*, tom 3, p. 489–492, 2011, doi: 10.1038/nchem.1048,

<sup>91</sup> B. O'Regan i inni, „A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films,” *Nature*, tom 353, p. 737–740, 1991, doi: 10.1038/353737a0,

<sup>92</sup> I. Robel i inni, „Quantum Dot Solar Cells. Harvesting Light Energy with CdSe Nanocrystals Molecularly Linked to Mesoscopic TiO<sub>2</sub> Films,” *J. Am. Chem. Soc.*, tom 128, p. 2385–2393, 2006, doi: 10.1021/ja056494n,

<sup>93</sup> H. Wang i inni, „Photoelectrocatalytic oxidation of aqueous ammonia using TiO<sub>2</sub> nanotube arrays,” *Appl. Surf. Sci.*, tom 311, p. 851–857, 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.05.195,

<sup>94</sup> L.E. Pérez-Jiménez i inni, „Enhancement of optoelectronic properties of TiO<sub>2</sub> films containing Pt nanoparticles,” *Results Phys.*, tom 12, p. 1680–1685, 2019, doi: 10.1016/j.rinp.2019.01.046,

<sup>95</sup> P.M. Martins i inni, „TiO<sub>2</sub>/graphene and TiO<sub>2</sub>/graphene oxide nanocomposites for photocatalytic applications: A computer modeling and experimental study,” *Compos. Part B Eng.*, tom 145, p. 39–46, 2018, doi: 10.1016/j.compositesb.2018.03.015,

<sup>96</sup> N.N.T. Ton i inni, „One-pot synthesis of TiO<sub>2</sub>/graphene nanocomposites for excellent visible light photocatalysis based on chemical exfoliation method,” *Carbon*, tom 133, p. 109–117, 2018, doi: 10.1016/j.carbon.2018.03.025,

<sup>97</sup> Q. Zhang i inni, „Advanced Fabrication of Chemically Bonded Graphene/TiO<sub>2</sub> Continuous Fibers with Enhanced Broadband Photocatalytic Properties and Involved Mechanisms Exploration,” *Sci. Rep.*, tom 6, p. 38066, 2016, doi: 10.1038/srep38066,

## WYNIKI BADAŃ EKSPERYMENTALNYCH

### 1. Jonowe nakładanie cienkich warstw Au i Pt na podłoże rutylu TiO<sub>2</sub>(001)

W trakcie badań na jednostronnie wypolerowane kryształy TiO<sub>2</sub>(001) (Crystec, Niemcy) osadzono po 3 nm: (i) złota oraz (ii) platyny przy pomocy napylarki Quorum 150T (Quorum Technologies, Wielka Brytania). Cienkie warstwy materiału były osadzane ze stałą prędkością 20 nm/min oraz były kontrolowane poprzez zastosowanie czujnika grubości warstw.

Następnie każdy z powstałych interfejsów był transportowany przez atmosferę powietrza do systemu UHV (Omicron GmbH, Niemcy, ciśnienie podstawowe  $\sim 1 \times 10^{-8}$  Pa ( $\sim 1 \times 10^{-10}$  mbar)) wyposażonego w: (i) przyrząd do pomiarów XPS z półsferyczny analizatorem EA125 HR oraz (ii) STM. Pierwsze pomiary spektroskopii fotoelektronów z zakresu promieniowania X wykonywane były bezpośrednio po umieszczeniu próbek w systemie w temperaturze pokojowej (RT). Następnie każda z próbek była wygrzewana zgodnie z zastosowanym cyklem przez 30 minut w temperaturach: (i) 1073 K, (ii) 673 K i (iii) 873 K. Zastosowane ogrzewanie interfejsów miało na celu sprawdzenie przebiegu segregacji danego metalu szlachetnego na powierzchni TiO<sub>2</sub>(001). Po każdorazowym wygrzewaniu przeprowadzano pomiar XPS mający na celu oszacowanie składu chemicznego powierzchni próbki. Każde z otrzymanych widm zostało przeanalizowane za pomocą programu CasaXPS 2.3.16 (CASA Software Ltd). Wszystkie otrzymane widma zostały opracowane poprzez: (i) wykonanie korekty tła widm za pomocą domyślnie stosowanej metody – metoda Shirleya oraz (ii) numeryczne usunięcie satelitów obecnych w widmach rentgenowskich.

W dalszej kolejności każda z próbek została zobrazona za pomocą STM przy zastosowaniu trybu stałego prądu. Skanowanie powierzchni odbywało się przy zastosowaniu chemicznie wytrawionych igieł wolframowych (Goodfellow, Wielka Brytania) w roztworze NaOH o stężeniu 2 mole/litr. Parametry skanowania powierzchni ustawiono: (i) w przypadku przykładanego napięcia były to wartości od +1 V do +1,5 V oraz (ii) prądu tunelowego rzędu 200÷300 pA. Wszystkie zebrane topografie zostały opracowane za pomocą oprogramowania WSxM 5.0 Develop 7.0 [72].

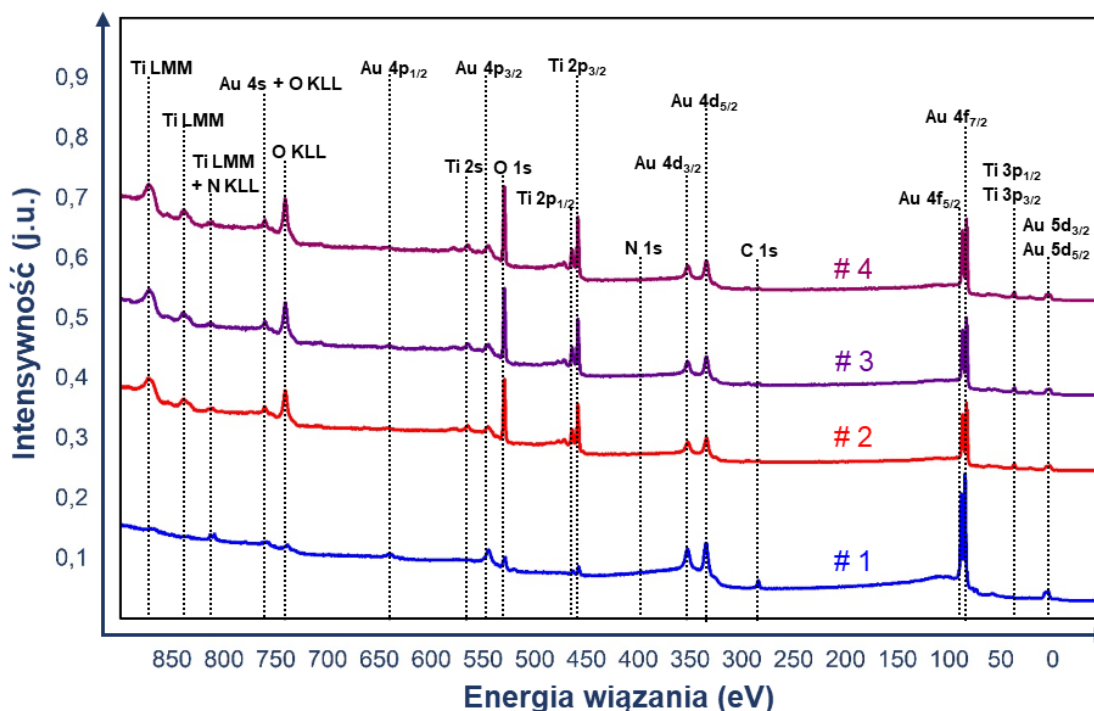
Po przeprowadzonych badaniach w systemie UHV (XPS oraz STM) próbki były ponownie przenoszone w atmosferze powietrza do mikroskopu SEM (w tym przypadku FEI NovaNano SEM 450, Stany Zjednoczone). Zastosowana metoda eksperymentalna miała na celu zobrazenie powstałych nanostruktur Au/TiO<sub>2</sub>(001) oraz Pt/TiO<sub>2</sub>(001) w wyniku zastosowanego procesu wygrzewania próbek. Następnie wykonano pomiary metodą dyfrakcji rentgenowskiej przy zastosowaniu dyfraktometru XRD (Malvern PANalytical, Wielka Brytania) i promieniowania Co K $\alpha$

( $\lambda = 0,17903 \text{ nm}$  ( $1,7903 \text{ \AA}$ )). Pomiaru zostały przeprowadzone przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej z kątem  $0,5^\circ$  omega i z krokiem co  $0,1^\circ$ . Wszystkie zebrane wyniki zostały opracowane za pomocą oprogramowania HighScore Plus z ICDD PDF 4 + Database.

### 1.1. Badanie oddziaływań cienkiej warstwy złota z $\text{TiO}_2(001)$

Pierwszym etapem analizy badanej próbki jest charakterystyka wykonana przy pomocy techniki XPS na powierzchni AuNSs/ $\text{TiO}_2(001)$ . Następnie po dogłębnej analizie otrzymanych wyników, omówione zostały uzyskane topografie STM oraz SEM, a także pomiar XRD.

W trakcie pomiarów XPS, które zostały wykonane: (i) bezpośrednio po naniesieniu cienkiej warstwy złota na powierzchnię  $\text{TiO}_2(001)$ , oraz po 30 minutowym wygrzaniu próbki w systemie UHV w temperaturach (ii) 1073 K, (iii) 673 K i (iv) 873 K, w dalszej analizie wzięto pod uwagę linie pochodzące od Au 4f, Ti 2p, O 1s i C 1s, co zostało przedstawione poniżej.



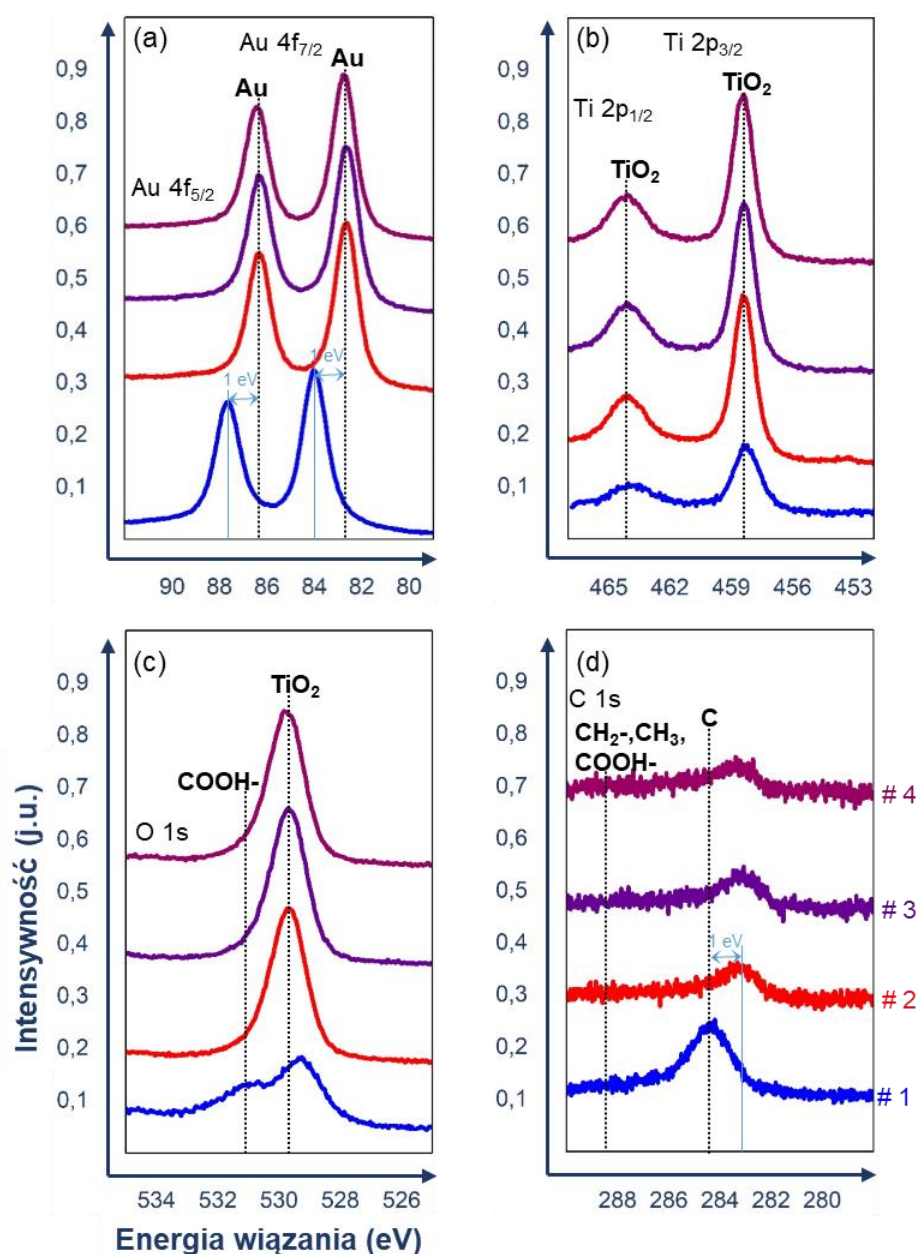
**Rys. 32.** Badania XPS dla AuNSs/ $\text{TiO}_2(001)$ , w których przechodząc od dołu do góry przedstawione zostały widma uzyskane: #1 bezpośrednio po naniesieniu 3 nm Au na powierzchni rutylu  $\text{TiO}_2(001)$ , oraz po każdorazowym wygrzewaniu próbki przez 30 minut w systemie UHV przy temperaturach: #2 – 1073 K, #3 – 673 K oraz #4 – 873 K.

Na widmach przedstawionych powyżej zaznaczono charakterystyczne maksima dla: Au 4f, Ti 2p, O 1s i C 1s oraz piki związane z azotem (N 1s oraz Augera N KLL) obserwowane jedynie

bezpośrednio po naniesieniu Au na  $\text{TiO}_2(001)$  ( $\ll 1,0$  at.%). Jednakże jest to najprawdopodobniej związane z zastosowaną metodą transportu próbki, tj. przez atmosferę powietrza (obecność ok. 78% N w powietrzu). Pierwsze wygrzewanie AuNSs/ $\text{TiO}_2(001)$  spowodowało oczyszczenie się próbki z powyższego zanieczyszczenia, dlatego też azot nie był brany pod uwagę w trakcie dalszej analizy. Dodatkowo istotny jest też fakt, że koncentracja N jest na granicy detekcji dostępnej aparatury do badań XPS ( $\sim 1,0$  at.%). Widmo uzyskane bezpośrednio po naniesieniu 3 nm Au na powierzchnię  $\text{TiO}_2(001)$ , zostało dopasowane do położenia amorficznego węgla C (284,4 eV [98]); tj. zostało przesunięte dokładnie o wartość 11,783 eV w kierunku niższych energii BE. Powodem zastosowanego przesunięcia całego widma #1 jest elektryzowanie się próbki [59]. Poniżej przedstawione są szczegółowe linie dla Au 4f, Ti 2p, O 1s oraz C 1s.

---

<sup>98</sup> C. J. Powell, „Recommended Auger parameters for 42 elemental solids,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, tom 185, nr 1–2, p. 1–3, 2012, doi:10.1016/j.elspec.2011.12.001,



**Rys. 33.** Otrzymane widma XPS dla linii: (a) Au 4f, (b) Ti 2p, (c) O 1s oraz (d) C 1s zarejestrowane dla AuNSs/TiO<sub>2</sub>(001) (#1 – #4 jak poprzednio).

W przypadku analizy szczegółowej warto na wstępie zaznaczyć, że wszystkie widma oznaczone jako #1 także zostały przesunięte o 11,783 eV w kierunku niższych energii BE. Natomiast w przypadku badań wykonanych na etapach #2 – #4 nie zasadne jest ingerowanie w pozycję widm z powodu pokrycia się maksimum TiO<sub>2</sub> na linii Ti 2p.

W celu analizy linii przeprowadzono dekonwolucję danych eksperymentalnych przy zastosowaniu funkcji: Gaussa w 30% i Lorentza w 70% (zastosowano taką samą wartość GL w przypadku wszystkich otrzymanych widm XPS). Dla ułatwienia w przypadku linii związanych

z tytanem oraz złotem, w dalszej analizie będzie brane pod uwagę maksimum pochodzące z Ti 2p<sub>3/2</sub> oraz Au 4f<sub>7/2</sub>. W trakcie pierwszego pomiaru XPS, wykonanego bezpośrednio po naniesieniu 3 nm złota na podłoże rutyłu Ti<sub>2</sub>O(001) i po przetransportowaniu przez atmosferę powietrza do systemu UHV, zaobserwowano: (i) na linii Au 4f metaliczne złoto [99] występujące przy charakterystycznej energii 83,9 eV; FWHM (*ang. full width at half maximum*) 1,5 eV oraz (ii) na linii Ti 2p – TiO<sub>2</sub> [100] występujące przy energii 458,2 eV; FWHM 1,8 eV, (iii) natomiast w przypadku linii O 1s występują dwa maksima, które odpowiadają TiO<sub>2</sub> [100] ulokowanego przy energii 528,9 eV; FWHM 1,7 eV i związkom zawierającym grupy karboksylowe COOH- [101] – 530,8 eV; FWHM 1,7 eV oraz (iv) na linii C 1s występuje amorficzny węgiel [98] występujący przy energii 284,3 eV; FWHM 2,0 eV. Ponadto na linii C 1s także zaobserwowane zostały zanieczyszczenia pochodzące ze związków zawierających grupy karboksylowe COOH [101] i/lub będące związkami chemicznymi występującymi z grupami CH<sub>2</sub>-/CH<sub>3</sub>- (tzw. węglowodory) [102], [103] i [104] – 288,6 eV; FWHM 3,0 eV, których w późniejszych etapach eksperymentu nie obserwowano.

Dalsze pomiary XPS, wykonany po zastosowanych cyklach wygrzewania próbki w temperaturach 1073 K, 673 K, 873 K przyczyniły się do: ustabilizowania się położenia badanych maksimów (brak efektu elektryzowania się próbki) oraz doprowadziły do eliminacji zanieczyszczeń związanych z obecnością związków zawierających grupy karboksylowe COOH [101] i/lub związków chemicznych występujących z grupami CH<sub>2</sub>-/CH<sub>3</sub>- [102], [103] i [104]. Poniżej przedstawione zostało stężenie atomowe dla linii Au 4f, Ti 2p, O 1s oraz C 1s dla każdego etapu doświadczenia.

---

<sup>99</sup> N. H. Turner i A. M. Single, „Determination of peak positions and areas from wide-scan XPS spectra,” *Surf. Interface Anal.*, tom 15, nr 3, p. 215–222, 1990, doi: 10.1002/sia.740150305,

<sup>100</sup> D. Gonbeau i inni, „XPS study of thin films of titanium oxysulfides,” *Surf. Sci.*, tom 254, nr 1–3, p. 81–89, 1991, doi: 10.1016/0039-6028(91)90640-E,

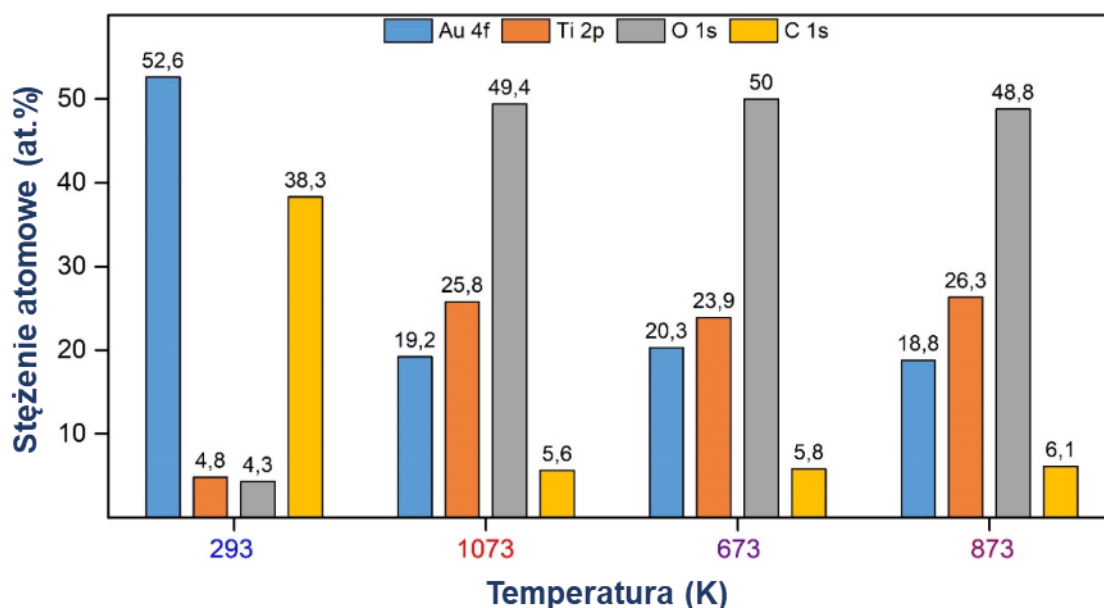
<sup>101</sup> J. Charlier i inni, „Study of ultrathin polyamide-6,6 films on clean copper and platinum,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, tom 15, nr 2, p. 353–364, 1997, doi: 10.1116/1.580491,

<sup>102</sup> C. L. Pang i inni, „Chemical reactions on rutile TiO<sub>2</sub>(110),” *Chem. Soc. Rev.*, tom 37, nr 10, p. 2328, 2008, doi: 10.1039/B719085A,

<sup>103</sup> A. G. Thomas i K. L. Syres, „Adsorption of organic molecules on rutile TiO<sub>2</sub> and anatase TiO<sub>2</sub> single crystal surfaces,” *Chem. Soc. Rev.*, tom 41, nr 11, p. 4207–4217, 2012, doi: 10.1039/C2CS35057B,

<sup>104</sup> N. Ohtsu i inni, „Hydrocarbon Decomposition on a Hydrophilic TiO<sub>2</sub> Surface by UV Irradiation: Spectral and Quantitative Analysis Using in-Situ XPS Technique,” *Langmuir*, tom 25, nr 19, p. 11586–11591, 2009, doi: 10.1021/la901505m,





**Rys. 34.** Stężenie atomowe dla linii Au 4f, Ti 2p, O 1s i C 1s. Przechodząc od lewej do prawej, przedstawione zostały wartości uzyskane bezpośrednio po naniesieniu 3 nm złota na powierzchni rutyłu  $\text{TiO}_2(001)$  w RT (293 K) oraz po zastosowaniu 30 minutowego wygrzewania próbki w systemie UHV w temperaturach: 1073 K, 673 K i 873 K.

W trakcie pierwszego pomiaru XPS w RT głównym obserwowanym składnikiem było naniesione złoto, którego było 52,6 at.%. W przypadku tytanu sygnał był słaby i wynosił mniej niż 5 at.%, jednakże należy pamiętać, że większość wybitych elektronów od powierzchni próbki pochodzi tylko z zewnętrznej warstwy, co wynika z tzw. drogi swobodnej elektronów związanych z oddziaływaniem nieelastycznym – dla wybitych elektronów z poziomu Au 4f wartość ta wynosi 0,1231 nm, co zostało wyliczone dla energii kinetycznej 1 keV [105].

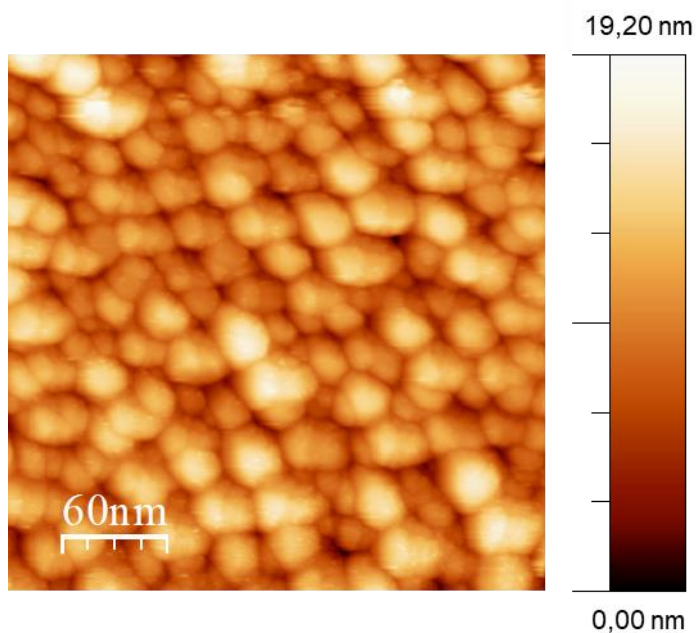
W przypadku tlenu trzeba wspomnieć, że w bliskim jego sąsiedztwie występuje linia Au  $4p_{3/2}$ , która najprawdopodobniej zakłóca jej intensywność. Uwzględniając stechiometrię dla związku  $\text{TiO}_2$  ( $\text{Ti}/\text{O} = 1/2$ ) należałoby się spodziewać wartości większej o 10 do 12 at.% tlenu. Powyższe spostrzeżenie znajduje także potwierdzenie w przypadku węgla, gdzie obserwowane są zanieczyszczenia spowodowane przeniesieniem próbki przez atmosferę powietrza w postaci: (i) związków chemicznych zawierających grupy  $\text{CH}_2-$ ,  $\text{CH}_3-$  [102], [103] i [104] oraz (ii) związki zawierające grupy karboksylowe  $\text{COOH}$  [101] – tj. zawierające w swoich wiązaniach atomy tlenu.

Proces pierwszego 30 minutowego wygrzewania próbki Au/ $\text{TiO}_2(001)$  w temperaturze 1073 K spowodował zmniejszenie się zawartości Au z ~53 at.% do ~19 at.% przy jednoczesnym wzroście

<sup>105</sup> S. Tanuma i inni, „Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50–2000 eV range,” *Surf. Interface Anal.*, tom 21, nr 3, p. 165–176, 1994, doi: 10.1002/sia.740210302,

Ti z ~5 at.% do ~26 at.%. Było to najprawdopodobniej spowodowane przez ekspozycję czystego podłoża rutyłu TiO<sub>2</sub>. Powyższe spostrzeżenia potwierdza także obserwowany wzrost zawartości tlenu do ok. 49 at.%. Natomiast w przypadku węgla proces wygrzewania próbki przyczynił się do oczyszczenia powierzchni z zanieczyszczeń, takich jak np. związki chemiczne posiadające grupy CH<sub>2</sub>-, CH<sub>3</sub>- [102], [103] i [104] czy związki zawierające grupy karboksylowe COOH [101].

Dalsze wygrzewanie próbki w temperaturach 673 K oraz 873 K miało na celu sprawdzenie czy zachodzi efekt wtórnego wytrącania się Au na powierzchni rutyłu TiO<sub>2</sub>(001), tak jak było w przypadku Fe, Co oraz Ni (tj. [75], [16], [76] i [77]). Naniesiona warstwa złota nie wykazywała powyżej wspomnianego zjawiska, a także otrzymany skład atomowy pozostaje niezmienny w granicy dokładności dostępnej aparatury (~1 at.%). Dodatkowo zastosowany cykl grzewczy kryształu rutyłu TiO<sub>2</sub>(001) doprowadził do niedoboru tlenu tj. przewodności typu n, dzięki czemu możliwe było wykonanie pomiarów STM w warunkach UHV [106].



**Rys. 35.** Uzyskana topografia STM o rozmiarze 300 nm × 300 nm dla AuNSs/TiO<sub>2</sub>(001) wykonana po pełnej sekwencji wygrzewania próbki.

Otrzymana i przedstawiona przykładowa topografia STM wykazuje ściśle nagromadzone nanostruktury o kształcie zbliżonym do sferycznego, dodatkowo nie widać czystego podłoża tj. rutyłu TiO<sub>2</sub>(001). Zaobserwowane różnice wysokości na powyższym obrazie były rzędu 20 nm, natomiast średnia wysokość nanostruktur mierzona prostopadle do powierzchni próbki wynosiła (6,6 ± 2,1) nm.

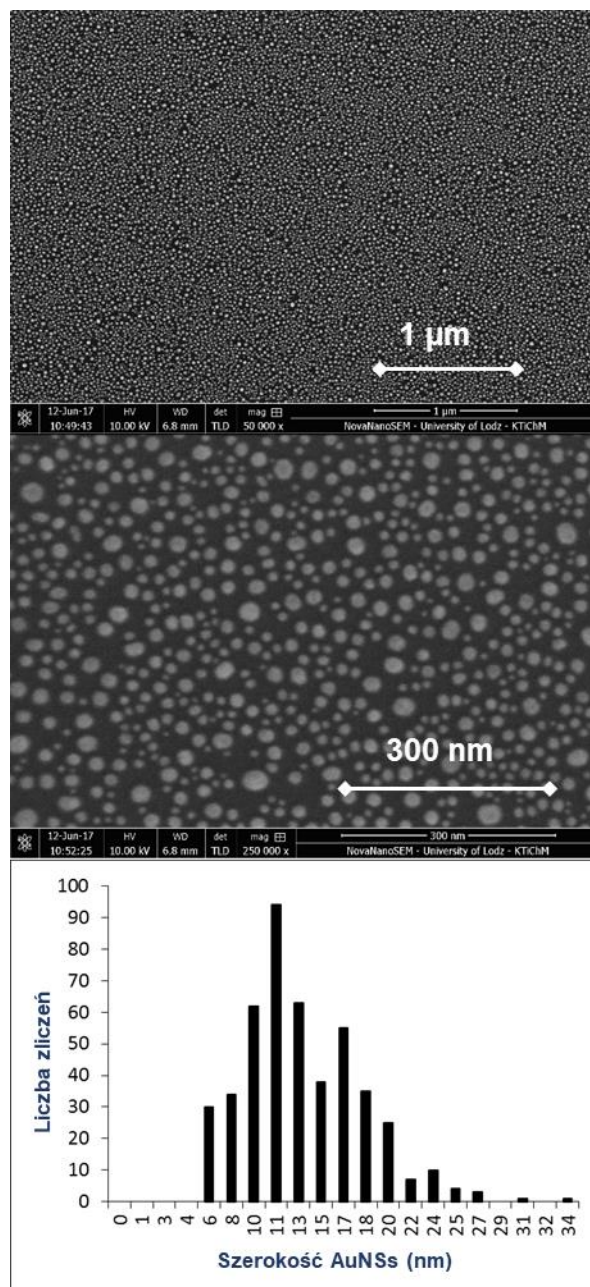
<sup>106</sup> B. J. Morgan i G. W. Watson, „Intrinsic n-type Defect Formation in TiO<sub>2</sub>: A Comparison of Rutile and Anatase from GGA+U Calculations,” *J. Phys. Chem. C*, tom 114, nr 5, p. 2321–2328, 2010, doi: 10.1021/jp9088047,

Natomiast samych wielkości nie należy określać tylko na podstawie uzyskanych topografii STM z powodu tego, że jest ona uzależniona od zastosowanej igły wolframowej, a ściślej mówiąc od jej promienia krzywizny ( $r$ ), który może znacząco wpływać na szacowane wielkości [107]. W trakcie skanowania obrazu stosowano igłę o  $r$  około lub poniżej 50 nm – igły były weryfikowane przy pomocy SEM.

W przypadku obrazowania SEM udało się zaobserwować różnicę pomiędzy naniesioną nanostrukturą złota i powierzchnią rutylu  $\text{TiO}_2(001)$ . Ponadto pomiar SEM umożliwił oszacowanie takich wartości jak: (i) gęstość pokrycia NSs przypadającą na  $\mu\text{m}^2$  powierzchni (1375) wraz z procentowym odniesieniem określonej wartości do powierzchni całej próbki (34%), (ii) zakres rozmiarów cząstek – wartość mierzona w płaszczyźnie (6-34) nm oraz (iii) średnia szerokość nanostruktur ( $13\pm 4$ ) nm, co stanowi około połowę wartości uzyskanej z pomiaru STM.

---

<sup>107</sup> P. Kim i inni, „STM study of single-walled carbon nanotubes,” *Carbon*, tom 38, nr 11–12, p. 1741–1744, 2000, doi: 10.1016/S0008-6223(99)00298-5,



**Rys. 36.** Obraz SEM dla powstałych nanostruktur Au na powierzchni  $\text{TiO}_2(001)$ .

Na podstawie przedstawionego na powyższym rysunku wykresu zależności szerokości AuNSs od liczby zliczeń obliczono parametr PDI (*ang. polydispersity index*) na podstawie wzoru (18), który dostarcza informacje na temat rozkładu wielkości (wariacja wielkości) naniesionych nanocząstek oraz wyliczono %PDI – tzw. współczynnik zmienności [108]:

$$\text{PDI} = \sigma^2/d_{\text{sr}}^2, \quad (18)$$

<sup>108</sup> G. I. N. Waterhouse i M. R. Waterland, „Opal and inverse opal photonic crystals: Fabrication and characterization,” *Polyhedron*, tom 26, nr 2, p. 356–368, 2007, doi: 10.1016/j.poly.2006.06.024,

gdzie:  $\sigma$  – to odchylenie standardowe,  $d_{\text{sr}}$  – średni rozmiar nanostruktur, oraz:

$$\%PDI = \sqrt{PDI} \cdot 100. \quad (19)$$

Wielkości wyznaczone, zgodnie z powyżej przedstawionymi wzorami, wynoszą 0,090 oraz 30%, gdzie próbki monodispersyjne to takie, w których  $PDI < 0,04$  i  $\%PDI < 20\%$  [108].

Zastosowane obrazowanie SEM pozwoliło wyjaśnić nieścisłości związane z interpretacją uzyskanych topografii STM. Dlatego w trakcie analizy należy brać pod uwagę oba obrazy, ponieważ zasugerowany wpływ promienia krzywizny stosowanej igły miał wpływ na zarejestrowaną topografię STM – tj. przeszacował pokrycie nanocząstek złota na powierzchni rutylu  $TiO_2(001)$ .

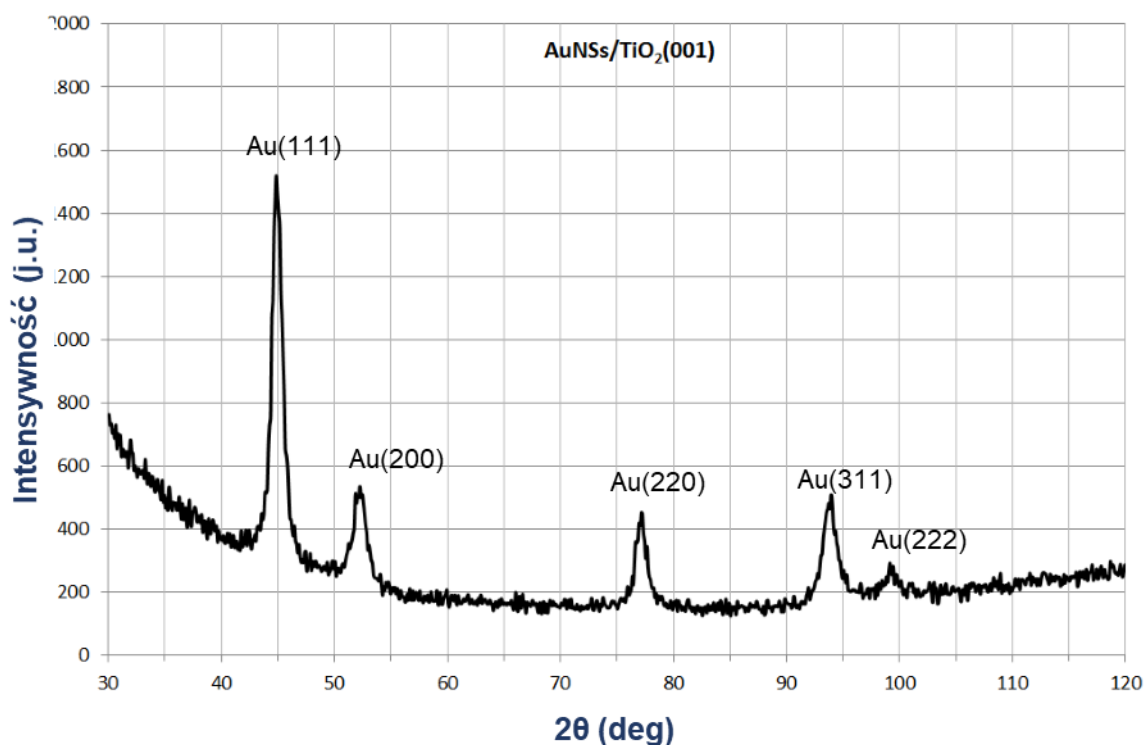
*Poniżej zamieszczona została tabela 2, w której umieszczone zostały odczytane parametry z pomiarów STM oraz SEM i XPS.*

**Tabela 2.** Wyznaczone parametry STM, SEM oraz XPS dla próbki AuNSs/TiO<sub>2</sub>.

AuNSs/TiO <sub>2</sub>	Parametry STM		Parametry SEM					Parametry XPS	
	Średnia wysokość NSs (nm)	Różnice wysokości (nm)	Gęstość pokrycia powierzchni (NSs/μm <sup>2</sup> )	Średnia szerokość NSs (nm)	Zakres rozmiaru NSs (nm)	Pokrycie powierzchni (%)	PDI*	Zawartość metali szlachetnych (at. %)	
								przed wygrzewaniem	po wygrzewaniu
	6,6±2,1	20	1375	13±4	6-34	34	0,090; 30%	52,6	18,8÷20,3

\*PDI – wskaźnik polidispersji obliczony na podstawie publikacji [108].

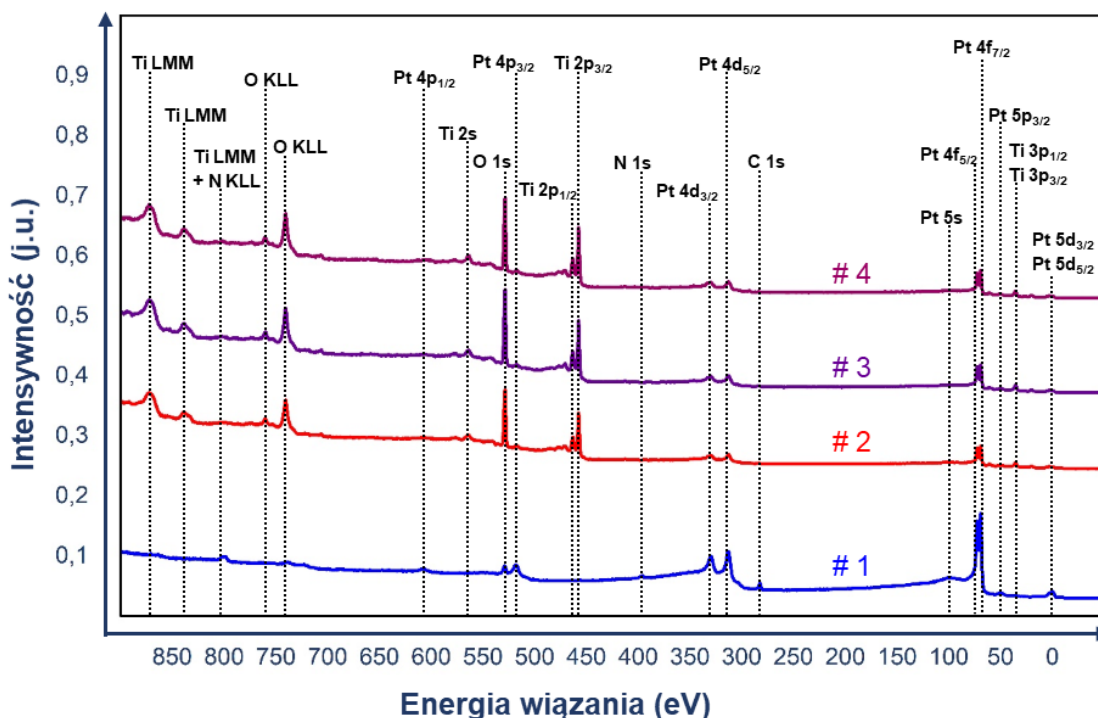
Po kompletnych pomiarach w systemie UHV (XPS oraz STM) próbka została przetransportowana przez atmosferę powietrza do aparatury XRD (dr hab. inż. Damian Batory, prof. PŁ, Katedra Pojazdów i Podstaw Budowy Maszyn, Wydział Mechaniczny Politechniki Łódzkiej). Celem wykonanego pomiaru było sprawdzenie struktury krystalograficznej badanej próbki. Poniżej przedstawione zostało widmo GI-XRD (*ang. grazing incidence x-ray diffraction*), które zostało wykonane w technice nisko-kątowej, co umożliwiło pomiar tylko zewnętrznej warstwy próbki.



**Rys. 37.** Widmo GI-XRD zarejestrowane dla AuNSs/TiO<sub>2</sub>(001) po zastosowaniu pełnej sekwencji wygrzewania próbki w systemie UHV.

### 1.2. Badanie oddziaływań cienkiej warstwy platyny z TiO<sub>2</sub>(001)

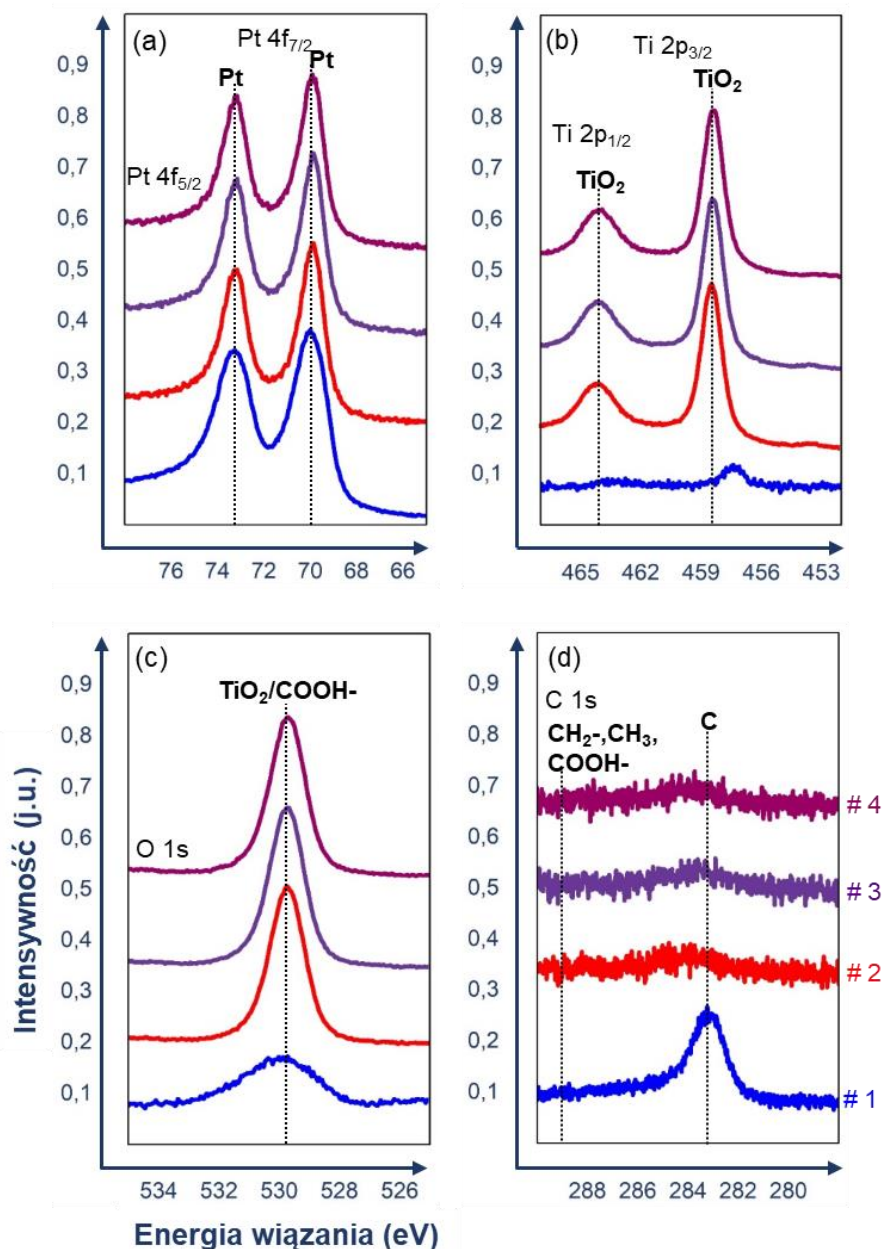
W przypadku tak samo przygotowanej próbki PtNSs/TiO<sub>2</sub>(001), wykonano pomiary XPS: (i) bezpośrednio po naniesieniu 3 nm platyny na powierzchnię rutyłu TiO<sub>2</sub>(001), oraz po 30 min. wygrzewaniu próbki w temperaturach (ii) 1073 K, (iii) 673 K i (iv) 873 K. Do oszacowania składu powierzchniowego wzięto pod uwagę linie Pt 4f, Ti 2p, O 1s i C 1s, co zostało przedstawione poniżej.



**Rys. 38.** Badania XPS dla PtNSs/TiO<sub>2</sub>(001), w których przechodząc od dołu do góry przedstawione zostały widma uzyskane: #1 bezpośrednio po naniesieniu 3 nm Pt na powierzchni TiO<sub>2</sub>(001), oraz po każdorazowym wygrzewaniu próbki przez 30 minut w systemie UHV przy temperaturach: #2 – 1073 K, #3 – 673 K oraz #4 – 873 K.

Na powyższym rysunku zaznaczone zostały wszystkie charakterystyczne maksima dla: Pt 4f, Ti 2p, O 1s i C 1s, a także piki związane z azotem (N 1s oraz Augera N KLL), które obserwowane były jedynie przy pierwszym pomiarze XPS (<<1,0 at.%). Jednakże przez fakt, że zastosowany cykl wygrzewania PtNSs/TiO<sub>2</sub>(001) wyeliminował powyższe zanieczyszczenia z powierzchni próbki, nie będą one uwzględniane w dalszej analizie. Poniżej przedstawione zostały szczegółowe widma XPS dla linii: Pt 4f, Ti 2p, O 1s oraz C 1s.





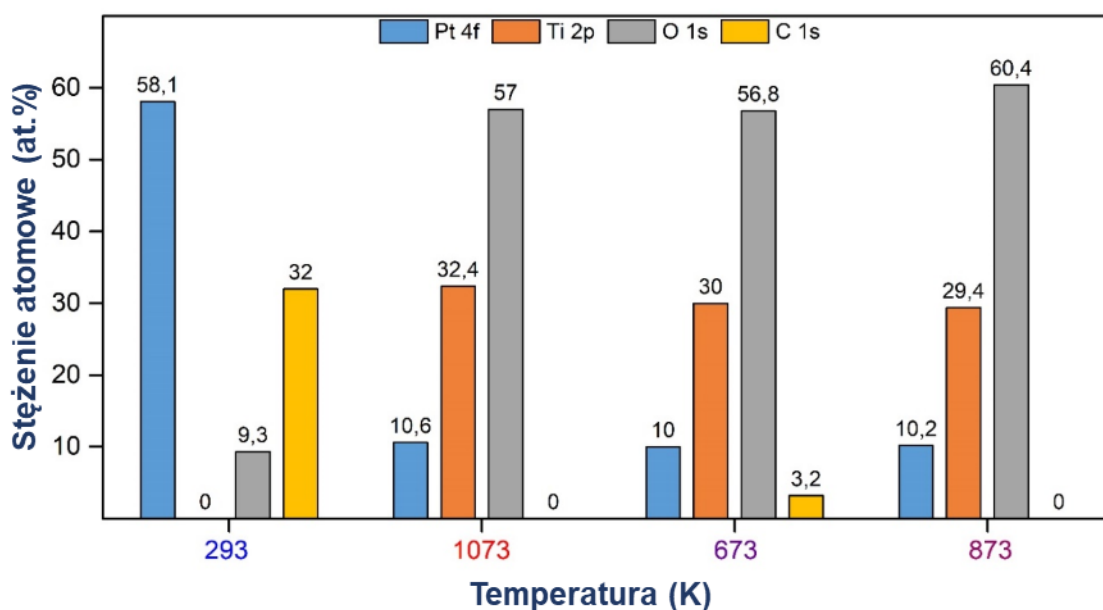
**Rys. 39.** Otrzymane widma XPS dla linii: (a) Pt 4f, (b) Ti 2p, (c) O 1s oraz (d) C 1s zarejestrowane dla PtNSs/TiO<sub>2</sub>(001) (#1 – #4 jak poprzednio).

W celu analizy otrzymanych widm XPS zastosowano dekonwolucję danych przy zastosowaniu funkcji: Gaussa w 30% i Lorentza 70% (stała wartość GL w przypadku wszystkich widm). W trakcie interpretacji linii związanej z platyną oraz tytanem brane pod uwagę będą maksima związane z Pt 4f<sub>7/2</sub> oraz Ti 2p<sub>3/2</sub>. W pierwszym pomiarze XPS, wykonanym po naniesieniu platyny na powierzchnie rutylu TiO<sub>2</sub>(001) i przetransportowaniu próbki przez atmosferę powietrza do systemu UHV, obserwowana jest metaliczna platyna [109] występująca przy energii 71,1 eV; FWHM 1,8 eV.

<sup>109</sup> M. Romeo i inni, „Photoemission study of Pt adlayers on Ni(111),” *Surf. Sci.*, tom 238, nr 1–3, p. 163–168, 1990, doi: 10.1016/0039-6028(90)90073-H,

Z powodu tego, że naniesiony warstwa materiału całkowicie zakryła podłoże rutylu  $\text{TiO}_2(001)$  nie zaobserwowana jest linia związana z Ti 2p. Natomiast w przypadku linii O 1s należałoby doszukiwać się wkładu w obserwowane maksimum związków zawierających grupy karboksylowe  $\text{COOH}$ - [101] występujących przy energii 531,0 eV; FWHM 2,5 eV. Na linii C 1s znajdują się maksima, które zostały zinterpretowane jako: (i) amorficznym C [98], który ulokowany jest przy charakterystycznej energii 284,3 eV; FWHM 1,6 eV oraz (ii) zanieczyszczenia związane z grupami karboksylowymi  $\text{COOH}$  [101] i/lub związki chemiczne zawierające grupy  $\text{CH}_2$ -/ $\text{CH}_3$ - [102], [103] i [104] znajdujące się przy energii 286,5 eV; FWHM 3,0 eV, które udało się usunąć poprzez zastosowany proces grzewczy.

W następnej kolejności wykonano badania XPS po każdym 30 minutowym wygrzewaniu próbki w temperaturach: 1073 K, 673 K i 873 K, co przyczyniło się do odsłonięcia czystego podłoża  $\text{TiO}_2(001)$ . Uzyskane widma XPS umożliwiły interpretację: (i) na linii Ti 2p maksimum związanego z  $\text{TiO}_2$  [100] znajdującego się przy energii 258,5 eV; FWHM 1,3 eV oraz (ii) potwierdzający to fakt ulokowany na linii O 1s odpowiadający także związkowi  $\text{TiO}_2$  [100] przy energii 529,7 eV; FWHM 1,4 eV. Poniżej przedstawione zostało stężenie atomowe dla linii Pt 4f, Ti 2p, O 1s oraz C 1s w przypadku każdego z etapów doświadczenia.

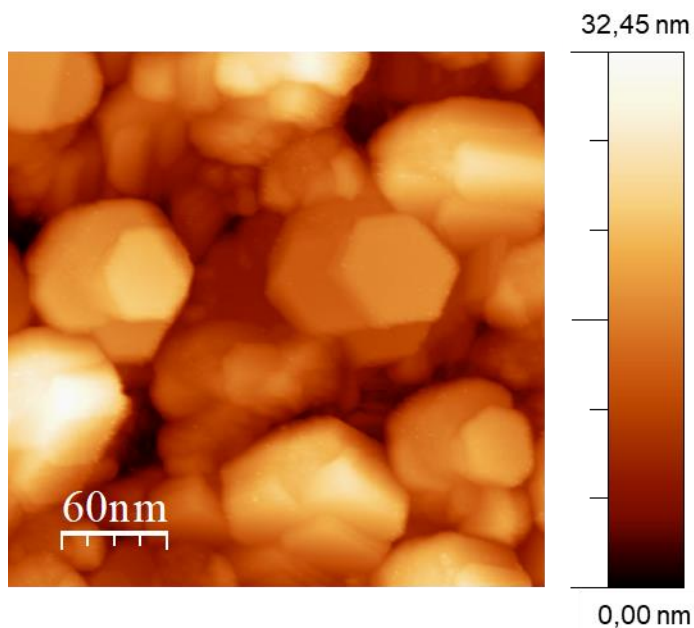


**Rys. 40.** Stężenie atomowe dla linii Pt 4f, Ti 2p, O 1s i C 1s. Przechodząc od lewej do prawej, przedstawione zostały wartości uzyskane bezpośrednio po naniesieniu 3 nm platyny na powierzchni  $\text{TiO}_2(001)$  w RT (293 K) oraz po zastosowaniu 30 minutowego wygrzewania próbki w systemie UHV w temperaturach: 1073 K, 673 K i 873 K.

Po pierwszym pomiarze XPS, wykonanym bezpośrednio po naniesieniu cienkiej warstwy Pt na powierzchnię rutyłu  $\text{TiO}_2(001)$ , głównym składnikiem była platyna, której na tym etapie eksperymentu było aż 58,1 at.%. Natomiast w przypadku tej próbki nie obserwowany był sygnał pochodzący z zastosowanego podłoża –  $\text{TiO}_2$  (lub był on na granicy detekcji dostępnej aparatury badawczej, czyli < 1 at.%). Biorąc ponownie pod uwagę fakt, że większość wybijanych elektronów pochodzi z zewnętrznej warstwy próbki, co jest związane z drogą swobodną elektronów, która dla elektronów wybitych z Pt 4f wynosi 0,1192 nm (obliczone dla  $E_k$  elektronów 1 keV) [105]. Zakładamy zatem, że platyna najprawdopodobniej nakłada się jednolitą warstwą, co także potwierdza całkowity brak detekcji podłoża. Natomiast obecność linii związanych z: C 1s (32 at.%) oraz O 1s (9,3 at.%) należałoby powiązać z zanieczyszczeniami takimi jak: (i) związki zawierające grupy karboksylowe COOH [101], a także (ii) związki chemiczne występujące z grupami  $\text{CH}_2$ -,  $\text{CH}_3$ - [102], [103] i [104].

Pomiar wykonany po pierwszym 30 minutowym wygrzewaniu próbki w temperaturze 1073 K przedstawia spadek zawartości Pt z ~58 at.% do ~11 at.% przy jednoczesnej detekcji Ti (w ilości ~32 at.%). Zaistniałą sytuację można wytłumaczyć ekspozycją powierzchni podłoża – tj.  $\text{TiO}_2(001)$ , co także potwierdza wyraźny wzrost zawartości tlenu na tym etapie doświadczenia (do 57 at.%). Biorąc pod uwagę stechiometrię dla dwutlenku tytanu ( $\text{Ti/O} = 0,5$ ) można zauważyć niedobór O rzędu ok. 8 at.% jednakże może to być spowodowane zakłóceniami związanymi z bliskim sąsiedztwem linii Pt 4p<sub>3/2</sub>. Natomiast silny wkład węgla, który był obserwowany bezpośrednio po naniesieniu platyny na powierzchnię  $\text{TiO}_2(001)$ , został całkowicie usunięty lub zminimalizowany (w zależności od etapu doświadczenia).

Dalszy cykl wygrzewania spowodował niewielkie zmiany na powierzchni próbki. Jedyną zauważalną różnicą było to, że po grzaniu w temperaturze 673 K ponownie pojawiła się linia C 1s, która następnie przy temp. 873 K ponownie zanikła. Zastosowany cykl wygrzewania próbki miał na celu sprawdzenie występowania efektu tzw. wtórnego wytrącania się Pt na powierzchni rutyłu  $\text{TiO}_2(001)$  (tak jak w przypadku Fe, Co oraz Ni [75], [16], [76] i [77]). Zastosowany cykl grzewczy spowodował: (i) wspomnianą już eliminację zanieczyszczeń związanych z węglem oraz (ii) przyczynił się do powstania niedoboru tlenu a więc przewodności typu n, co umożliwiło przeprowadzenie pomiaru STM z zachowaniem warunków UHV, co zostało przedstawione poniżej [106].

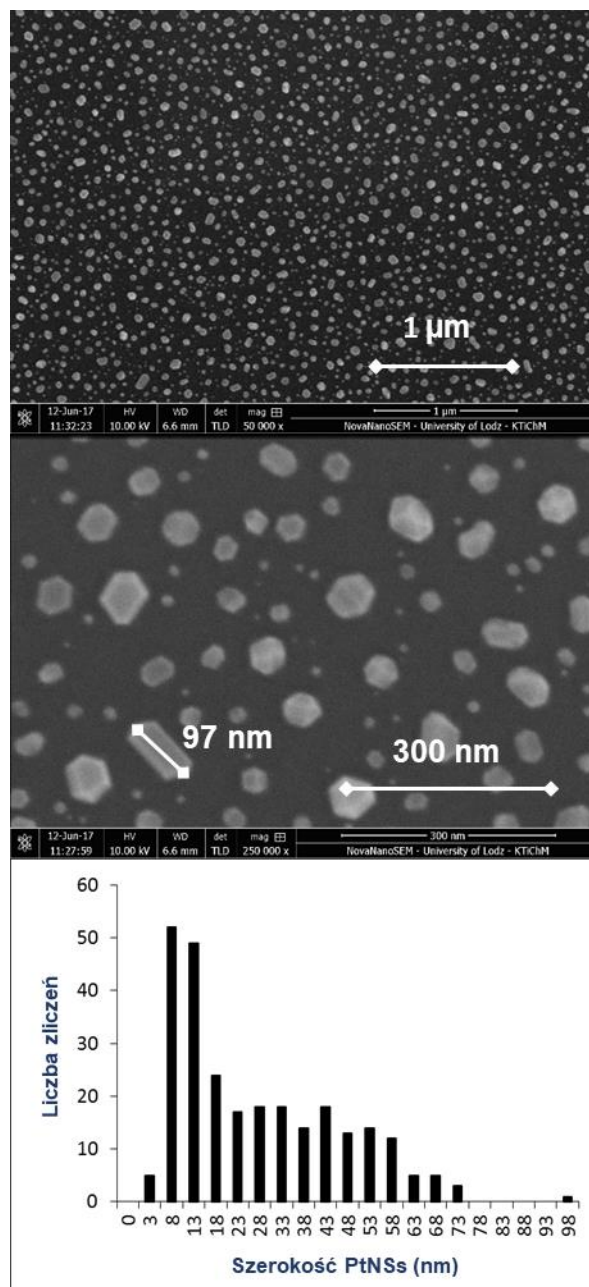


**Rys. 41.** Uzyskana topografia STM o rozmiarze  $300 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$  dla PtNSs/TiO<sub>2</sub>(001).

Na przedstawionym powyżej obrazie STM obserwowane są dużo większe nanocząstki platyny niż miało to miejsce w przypadku złota. Jednakże i w tym przypadku nie należy szacować wielkości tych cząstek (w płaszczyźnie XY) przy pomocy samych pomiarów STM, ponieważ znaczący wpływ w otrzymane wartości może mieć zastosowana igła wolframowa, a dokładniej jej promień krzywizny ( $r$ ). Dodatkowo naniesione nanostruktury nie są tak ściśle nagromadzone jak poprzednio, jednakże i w tym przypadku nie widoczne jest zastosowane podłoże (rutyl TiO<sub>2</sub>(001)).

Otrzymany obraz STM sugeruje, że powierzchnia próbki jest niemal całkowicie pokryta platyną. Może to być spowodowane przez: (i) powiązanie PtNSs z TiO<sub>2</sub>(001) lub (ii) ponownie dochodzi do zawyżenia pomiarów STM spowodowanych przez promień igły wolframowej. Na podstawie uzyskanego obrazu STM można odczytać: (i) wysokość dochodzącą miejscowo do ok. 30 nm, oraz (ii) średnia wysokość nanostruktur mierzona prostopadle do powierzchni PtNSs wynosiła ok.  $(18,8 \pm 4,1)$  nm. Dodatkowo można wyodrębnić przypadkowo rozłokowane fasetki o rozmiarach bocznych dochodzących do 30-60 nm, co można powiązać z Pt(111), które było obserwowane na widmie GI-XRD.

Z przedstawionego obrazu SEM można wyodrębnić dwie charakterystyczne geometrie PtNSs o średnich szerokościach rzędu  $(11 \pm 4)$  nm oraz  $(39 \pm 11)$  nm, jednakże te pierwsze wydają się być zbliżone wielkościami i z wyglądu do fasetek przedstawionych na obrazie STM. Ponadto pomiar SEM umożliwił określenie: (i) gęstość pokrycia NSs –  $195 \text{ NSs}/\mu\text{m}^2$ , co stanowiło 25% pokrycie powierzchni oraz (ii) określenie zakresu rozmiarów cząstek, które były zmierzone w płaszczyźnie (3-98).



**Rys. 42.** Obraz SEM dla powstałych nanostruktur Pt na powierzchni  $\text{TiO}_2(001)$ .

Biorąc pod uwagę przedstawiony powyżej wykres zależności PtNSs od liczby zliczeń oraz wzory (18) i (19) obliczono parametr PDI i %PDI [108], które wynosiły odpowiednio 0,477 do 69% – co oznacza, że ta próbka tym bardziej nie wykazuje monodispersyjności, niż miało to miejsce w przypadku analogicznych badań z AuNSs.

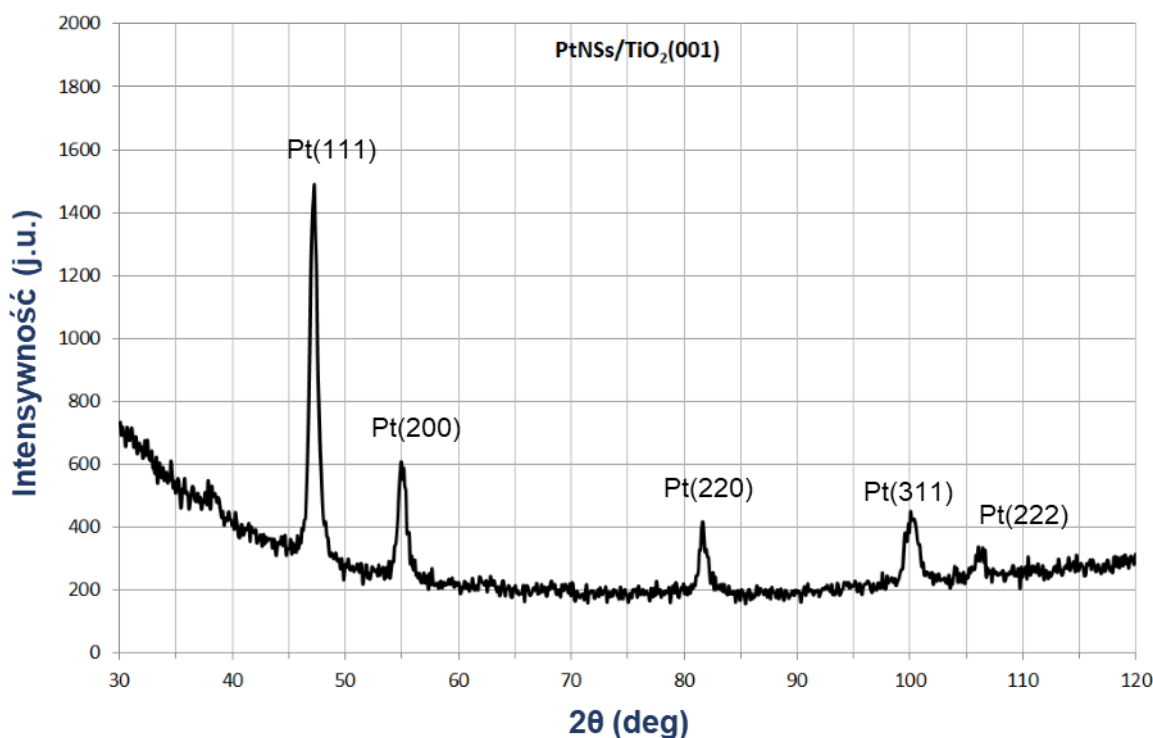
*Poniżej zamieszczona została tabela 3, w której umieszone zostały odczytane parametry z pomiarów STM oraz SEM i XPS.*

**Tabela 3.** Wyznaczone parametry STM, SEM oraz XPS dla próbki PtNSs/TiO<sub>2</sub>.

PtNSs/TiO <sub>2</sub>	Parametry STM		Parametry SEM					Parametry XPS	
	Średnia wysokość NSs (nm)	Różnice wysokości (nm)	Gęstość pokrycia powierzchni (NSs/μm <sup>2</sup> )	Średnia wysokość NSs (nm)	Zakres szerokości NSs (nm)	Pokrycie powierzchni (%)	PDI*	Zawartość metali szlachetnych (at. %)	
								przed wygrzewaniem	po wygrzewaniu
	18,8±4,1	30	195	11±4; 39±11	3-98	25	0,477; 69%	58,1	10,0÷10,6

\*PDI – wskaźnik polidispersji obliczony na podstawie publikacji [108].

Po kompletnych badaniach w systemie UHV próbka PtNSs/TiO<sub>2</sub>(001) została przetransportowana do aparatury XRD (dr hab. inż. Damian Batory, prof. PŁ, Katedra Pojazdów i Podstaw Budowy Maszyn, Wydział Mechaniczny Politechniki Łódzkiej), w celu wykonania badań związanych ze strukturą krystalograficzną naniesionych cząstek platyny na powierzchnię rutylu TiO<sub>2</sub>(001), co zostało przedstawione poniżej.



**Rys. 43.** Widmo GI-XRD zarejestrowane dla PtNSs/TiO<sub>2</sub>(001) po zastosowaniu pełnej sekwencji wygrzewania próbki w systemie UHV.

### 1.3. Wnioski

Naniesione cienkie warstwy Au i Pt na powierzchnie rutylu TiO<sub>2</sub>(001) nie wykazują zjawiska wtórnego wytrącania się metali, co w porównaniu do dotychczasowych badań związanych z Fe, Co i Ni [75], [16], [76] i [77] jest poszerzeniem wiedzy o zastosowane metale szlachetne.

Jedną z możliwości braku efektu może być różnica pomiędzy masą jonów podłoża tj. Ti ( $m_{Ti} \approx 48$  u) oraz nakładanych metali szlachetnych Au ( $m_{Au} \approx 197$  u) oraz Pt ( $m_{Pt} \approx 195$  u). Warto wspomnieć, że w przypadku badań, w których udało się zaobserwować wspomniany efekt były to wartości zbliżone do masy tytanu, tj. wielkości odpowiednio: (i) Fe ( $\sim 56$  u), (ii) Co ( $\sim 59$  u)

oraz (iii) Ni (~59 u) [110]. Zastosowane porównanie mas nanoszonych metali do masy metalicznego tytanu nie jest przypadkiem i wynika z możliwości wyjaśnienia zjawiska efektu wtórnego wytrącania się metalu z powierzchni rutyłu  $\text{TiO}_2(001)$ . W przypadku zastosowania temperatury rzędu 1073 K atomy naniesionego metalu dyfundują do wnętrza dwutlenku tytanu (o ile zachodzi wspomniane zjawisko). Przy zastosowaniu pośrednich temperatur następuje prawdopodobnie wypychanie tych atomów (np. Fe, Co i Ni) przy pomocy międzywęzłowego Ti z głębi podłoża próbki [76].

Drugim wyjaśnieniem otrzymanych rezultatów może być parametr określony jako promień kowalencyjny (dla pojedynczego wiązania), który w przypadku Fe, Co oraz Ni wynosi odpowiednio po 1,16 Å, 1,11 Å oraz 1,10 Å. Natomiast w przypadku platyny i złota są to wartości 1,23 Å oraz 1,24 Å, co jest stosunkowo dużą wartością odnosząc to do tytanu –1,36Å [111], [112] i [113]. Można domniemywać, że wymuszenie migracji tak dużych jonów do wnętrza rutyłu  $\text{TiO}_2(001)$  wymaga zastosowania dużo wyższych temperatur.

### Mój wkład w postęp eksperymentu

W przedstawionym eksperymencie przede wszystkim zapoznałam się z dostępnymi technikami badawczymi. Wprowadzona zostałam w przebieg i metodykę pomiaru XPS oraz analizowałam uzyskane widma. Dodatkowo uczestniczyłam w pomiarach SEM (FEI NovaNano SEM 450, Stany Zjednoczone), które były wykonane na Wydziale Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Samodzielnie wytwarzałam oraz badałam igły wolframowe, które zostały zastosowane w pomiarach STM. Zautomatyzowałam proces wytwarzania igieł przy pomocy dwóch niezależnych stanowisk pomiarowych – każdorazowo uzyskiwałam igły o promieniu mniejszym niż ~50 nm.

---

<sup>110</sup> T. Prohaska i inni, „Standard atomic weights of the elements 2021 (IUPAC Technical Report),” *Pure and Applied Chemistry*, tom 94, p. 573–600, 2021, doi: 10.1515/pac-2019-0603,

<sup>111</sup> P. Pyykkö i M. Atsumi, „Molecular Single-Bond Covalent Radii for Elements 1-118,” *Chem. - A Eur. J.*, tom 15, nr 1, p. 186–197, 2009, doi:10.1002/chem.200800987,

<sup>112</sup> P. Pyykkö i M. Atsumi, „Molecular double-bond covalent radii for elements Li–E112,” *Chem. - A Eur. J.*, tom 15, nr 46, p. 12770–12779, 2009, doi: 10.1002/chem.200901472,

<sup>113</sup> P. Pyykkö i inni, „Triple-Bond Covalent Radii,” *Chem. - A Eur. J.*, tom 11, nr 12, p. 3511–3520, 2005, doi: 10.1002/chem.200401299,



## 2. Nanoszenie Ti/TiO<sub>2</sub> na: Si(100), HOPG(0001) oraz grafen/4H-SiC(0001)

W trakcie badań tytan/dwutlenek tytanu był nakładany na: (i) jednostronnie wypolerowany kryształ SiO<sub>2</sub>/Si(100) domieszkowany Sb (ITME, Polska), (ii) wysoko zorientowany grafit pirolityczny HOPG(0001) (NT-MDT, Rosja) oraz na (iii) pojedynczą warstwę grafenu umieszczonego na podłożu 4H-SiC(0001) (ITME, Polska). Proces osadzenia materiału odbywał się przy pomocy napyłania jonowego przy udziale gazu Ar<sup>+</sup> w systemie próżniowym MED 020 (prod. Bal-Tec, Niemcy) wyposażonego w pompę turbomolekularną i mechaniczną, które zapewniają ciśnienie podstawowe rzędu  $1 \times 10^{-3}$  Pa ( $1 \times 10^{-5}$  mbar).

Grubość nakładanej warstwy tytanu/dwutlenku tytanu była podyktowana przez takie aspekty, jak: (i) miarodajny pomiar naniesionej warstwy materiału wraz z zastosowanym podłożem tzn. chciano mieć punkt odniesienia, przy pomocy techniki XPS oraz (ii) po zapoznaniu z pracą [114], z której wynika, że grubość warstwy MoO<sub>3</sub> z przedziału 2,2–4,6 nm to optymalna warstwa w kontekście technologii OLED. Oba aspekty oznaczały, że taka warstwa jest optymalna w kontekście dalszych badań.

Cienka warstwa tytanu/dwutlenku tytanu o grubości 3 nm nanoszona była z tarczy tytanowej (czystość 99,98%, Kurt J. Lesker Company, Stany Zjednoczone), która pełniła rolę katody natomiast stolik z zastosowanymi podłożami to anoda. W celu zapobiegnięcia modyfikacjom/zniszczeniom na powierzchni próbek zastosowano, pomiędzy katodą i anodą stałą odległość wynoszącą 5,5 cm oraz prąd 50 mA, co skutkowało 20 minutowym czasem nanoszenia warstw.

Następnie każda powstała w ten sposób próbka była transportowana przez atmosferę powietrza do dalszych układów badawczych. W trakcie przenoszenia próbek następowało samoczynne utlenienie się zewnętrznej warstwy naniesionego tytanu. Pierwszą zastosowaną techniką badawczą, w przypadku każdej z próbek, było obrazowanie podłoża za pomocą powietrznego mikroskopu sił atomowych w RT (NTEGRA Aura system, NT-MDT, Rosja) przy pomocy przerywanego trybu pracy. Wszystkie otrzymane obrazy zostały: (i) zebrane przy użyciu sondy o promieniu krzywizny mniejszej niż 10 nm (NSG01, NT-MDT, Rosja) oraz (ii) opracowane przy pomocy oprogramowania WSxM 5.0 Develop 7.0 [72].

W następnej kolejności każda z próbek została kolejno umieszczona w systemie UHV (Omicron GmbH, Niemcy, ciśnienie podstawowe  $\sim 1 \times 10^{-8}$  Pa ( $\sim 1 \times 10^{-10}$  mbar)) wyposażonym w przyrząd do pomiarów XPS z półsferycznym analizatorem Phoibos 150 (Specs, Niemcy). Pierwszy

---

<sup>114</sup> J. Meyer i inni, „Metal Oxide Induced Charge Transfer Doping and Band Alignment of Graphene Electrodes for Efficient Organic Light Emitting Diodes,” *Sci. Rep.*, tom 4, nr 1, p. 5380, 2014, doi: 10.1038/srep05380,

pomiar miał miejsce bezpośrednio po umieszczeniu każdej próbki w systemie. Następnie każdy interfejs został wygrzany i przebadany przy pomocy pomiaru XPS zgodnie z zastosowanym cyklem grzewczym: (i) 15 minut wygrzania w temp. 700 K, (ii) 20 minut w 900 K, (iii) 15 minut przy temp. 1050 K, (iv) 30 minut w 1050 K oraz (v) 60 minut w temp. 1050 K. Ostatnim etapem analizowanym za pomocą pomiarów XPS było: (vi) sprawdzenie ewentualnego wpływu wtórnego utlenienia się próbek poprzez wystawienie ich na 3 minutowe działanie powietrza atmosferycznego. Każde z uzyskanych widm było analizowane przy użyciu oprogramowania CasaXPS 2.3.16 (CASA Software Ltd). Wszystkie otrzymane wyniki zostały opracowane poprzez: (i) wykonanie korekty tła widm za pomocą stosowanego oprogramowania (metoda Shirleya) oraz (ii) zostały numerycznie usunięte satelity występujące w widmach rentgenowskich.

Ostatecznie dokonywane było obrazowanie AFM w RT, w celu przedstawienia zmian zachodzących na powierzchniach badanych próbek po zastosowanej sekwencji grzewczej. W przypadku powierzchni grafenowej zastosowano także spektroskopię Ramana w celu sprawdzenia możliwych uszkodzeń. Wszystkie omówione wyniki zostały przedstawione poniżej.

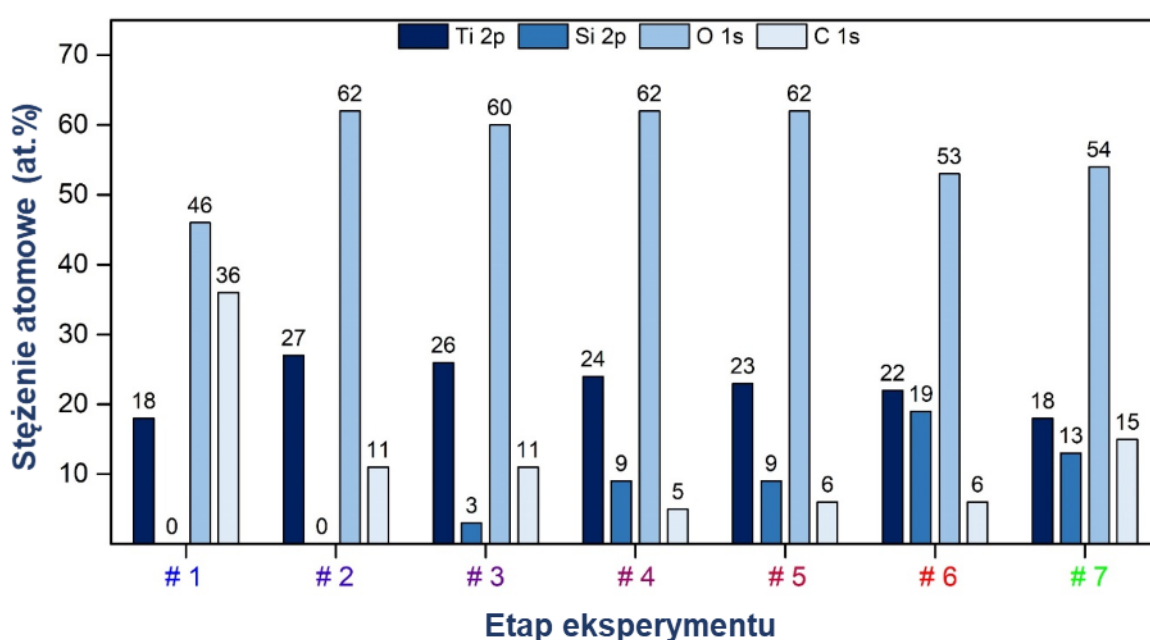
### *1.1. Badanie oddziaływań tytanu/dwutlenku tytanu z Si(100)*

Początkowo przedstawiona została próbka, która powstała po jonowym nanoszeniu tytanu/dwutlenku tytanu na podłoże Si(100), a właściwie na powierzchnię SiO<sub>2</sub>/Si(100). W swojej analizie przedstawiłam początkowo wyniki uzyskane przy pomocy pomiarów XPS, a następnie zestawienie uzyskanych obrazów AFM wykonanych: bezpośrednio po naniesieniu tytanu na podłoże w porównaniu do tych otrzymanych po zastosowanym cyklu wygrzewania próbek w systemie UHV.

W trakcie pierwszego pomiaru XPS, który był wykonany bezpośrednio po naniesieniu 3 nm Ti/TiO<sub>2</sub> na podłoże SiO<sub>2</sub>/Si(100), zawartość tytanu była na poziomie 18 at.%, co zostało przedstawione na poniższym rysunku. Następnie wartość ta wzrosła do 27 at.% (#2), co mogło być spowodowane procesem oczyszczania powierzchni próbki z zanieczyszczeń, takich jak: (i) związki zawierające grupy karboksylowe COOH [101] i/lub (ii) związki chemiczne zawierające grupy CH<sub>2</sub>-/CH<sub>3</sub>- [102], [103] i [104], które wynikały z wybranego sposobu transportu próbek. Potwierdzeniem powyższych obserwacji może być towarzyszący temu spadek zawartości węgla z poziomu 36 at.% do 11 at.%. Wraz z zastosowanym cyklem grzewczym spadała stopniowo zawartość tytanu (z poziomu wspomnianych 27 at.% do 22 at.%), co można wytłumaczyć wnikiem

tytanu do wnętrza próbki tj. oddziaływaniem tytanu z zastosowanym podłożem SiO<sub>2</sub>/Si(100) [115], co potwierdzają obecne na próbce związki chemiczne TiSi<sub>2</sub> czy TiSiO<sub>x</sub>.

Nie obserwowana była linia Si 2p w przypadku dwóch pierwszych pomiarów XPS (#1 oraz #2), co było spowodowane przez zakrycie podłoża za pomocą naniesionego materiału. Zastosowany cykl wygrzewania próbki spowodował stopniową detekcję krzemu w widmie XPS, co oznacza ekspozycję zastosowanego podłoża. W ostatnim pomiarze XPS, który został wykonany po wystawieniu próbki na działanie powietrza atmosferycznego, obserwowany jest spadek intensywności maksimum krzemowego z 19 at.% do wartości 13 at.%. Istotnym faktem jest to, że utworzone związki TiSi<sub>2</sub> oraz TiSiO<sub>x</sub> nadal są obserwowane w widmach XPS.



**Rys. 44.** Stężenie atomowe dla linii Ti 2p, Si 2p, O 1s oraz C 1s. Przechodząc od lewej do prawej, przedstawione zostały widma uzyskane: #1 bezpośrednio po jonowym naniesieniu tytanu na Si (100) w RT, #2 po 15 minutach grzania w temp. 700 K, #3 20 minut w 900 K, #4 15 minut przy temp. 1050 K, #5 30 minut w 1050 K, #6 60 minut w temp. 1050 K oraz #7 po 3 minutowym wystawieniu interfejsu na działanie powietrza atmosferycznego.

Po naniesieniu 3 nm tytanu/dwutlenku tytanu na powierzchnię krzemu zaobserwowano 46 at. % tlenu, po czym zastosowany cykl grzewczy spowodował ustabilizowanie się tej zawartości na poziomie ok. 60 at.%. Tak duża zawartość tlenu na próbce, była prawdopodobnie spowodowana m. in. przez: (i) proces utlenienia się zewnętrznej warstwy interfejsu w trakcie transportu próbki i/lub

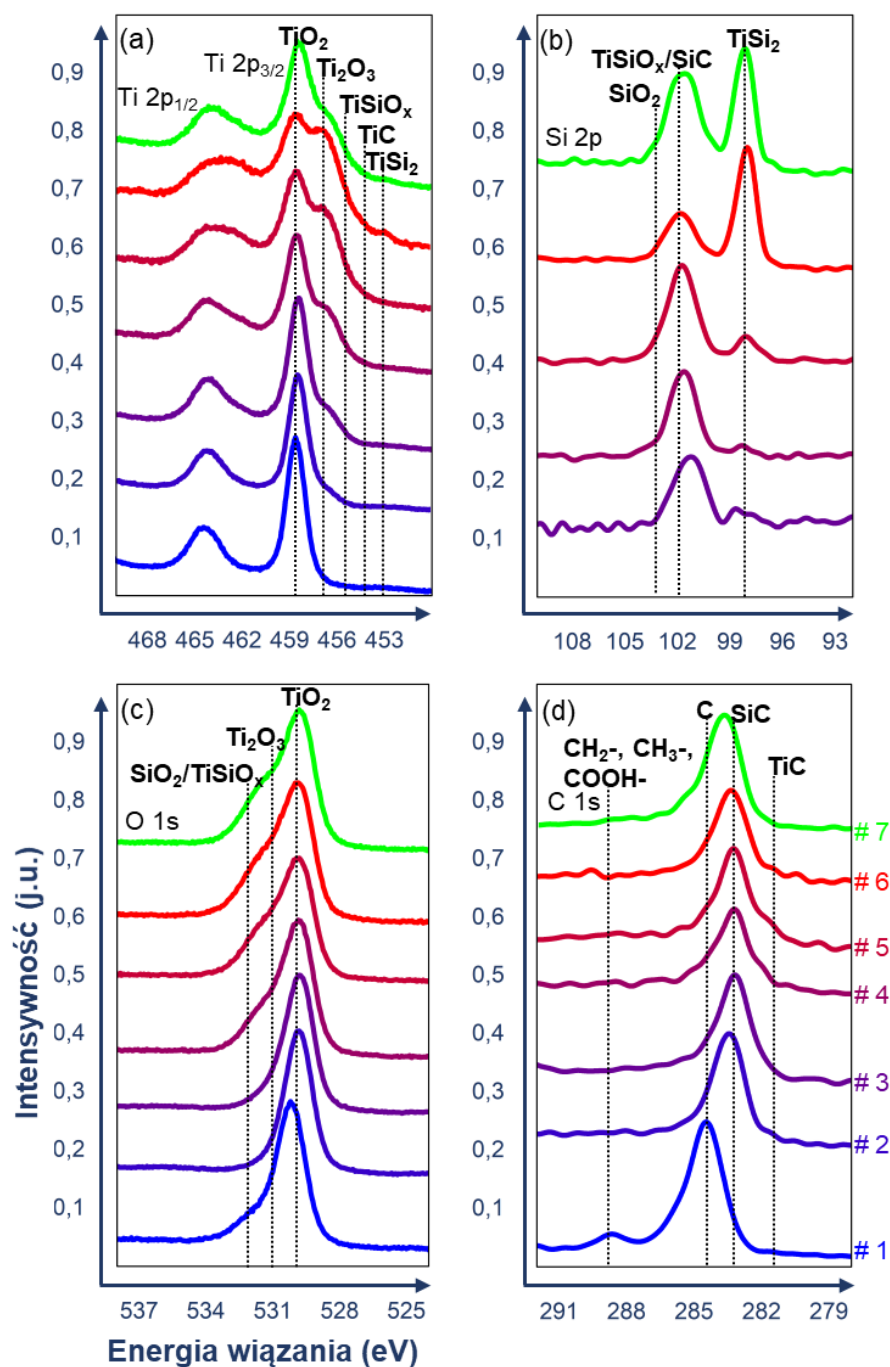
<sup>115</sup> M. Tanielian i inni, „Controlling the titanium silicide penetration into the polysilicon during oxidation of TiSi<sub>2</sub> polysilicon structures,” *IEEE Electron Device Lett.*, tom 6, nr 5, p. 221–223, 1985, doi: 10.1109/EDL.1985.26104,

(ii) przez obecne zanieczyszczenia węglowe takie jak np. związki zawierające grupy karboksylowe COOH [101]. Obecny na próbce SiO<sub>2</sub>/Si(100) tlen silnie reagował z naniesioną warstwą Ti tworząc spodziewane tlenki tytanu, takie jak TiO<sub>2</sub> czy Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, jednakże zastosowany cykl grzewczy umożliwił także pojawienie się kompleksów Ti-Si [116] i [117], co zostało przedstawione poniżej. Natomiast obserwowana linia C 1s wynika z zanieczyszczeń, takich jak: (i) związki węglowe zawierające grupy karboksylowe COOH [101] i/lub (ii) związki chemiczne zawierające grupy CH<sub>2</sub>-/CH<sub>3</sub>- [102], [103] i [104], które udało się zmniejszyć z 36 at.% (#1) do 6 at.% (#5) za pomocą zastosowanego cyklu grzewczego próbki.

Następnie została przedstawiona analiza szczegółowa kształtu linii Ti 2p, Si 2p, O 1s oraz C 1s w charakterystycznych dla nich regionach energetycznych. W przypadku maksimum tytanowego wzięto pod uwagę tylko linię pochodzącą z Ti 2p<sub>3/2</sub>.

---

<sup>116</sup> F. d'Heurle i inni, „Oxidation of silicide thin films: TiSi<sub>2</sub>,” *Appl. Phys. Lett.*, tom 42, nr 4, p. 361–363, 1983, doi: 10.1063/1.93940,  
<sup>117</sup> D. Vojtěch i inni, „High temperature oxidation of titanium–silicon alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, tom 361, nr 1–2, p. 50–57, 2003, doi: 10.1016/S0921-5093(03)00564-1,



**Rys. 45.** Otrzymane widma XPS dla linii: (a) Ti 2p, (b) Si 2p, (c) O 1s oraz (d) C 1s zarejestrowane po naniesieniu tytanu/tlenku tytanu na podłożu Si(100) (#1 – #7 jak poprzednio).

W celu analizy linii Ti 2p<sub>3/2</sub> wykonano dekonwolucję danych eksperymentalnych przy zastosowaniu funkcji: Gaussa w 30% i Lorentza w 70% (ta sama wartość GL została zastosowana w przypadku wszystkich otrzymanych widm XPS). Na pierwszym widmie XPS, wykonanym bezpośrednio po naniesieniu Ti/TiO<sub>2</sub> na powierzchnię SiO<sub>2</sub>/Si(100) i przetransportowaniu w atmosferze powietrza do UHV, zaobserwowano: (i) TiO<sub>2</sub> [100] (w ilości 95%; wartość umieszczona została w tabeli poniżej) występującego przy charakterystycznej energii 458,6 eV;

FWHM 1,8 eV oraz (ii)  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  eV [100] (5%) w okolicy energii 456,8; FWHM 1,8 eV. Zastosowany cykl grzewczy próbki doprowadził do stopniowego zmniejszenia ilości  $\text{TiO}_2$  do ilości 37% przy jednoczesnym wzroście  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  do 38%. Było to spowodowane procesem redukcji wierzchniej warstwy tytanu/dwutlenku tytanu. Dodatkowo, gdy zastosowano wyższe temperatury oraz dłuższy czas wygrzewania pojawiły się nowe związki, takie jak: (i)  $\text{TiSiO}_x$  [118] i [119] (14%) przy energii 455,6 eV; FWHM 2,0 eV oraz (ii)  $\text{TiSi}_2$  [118], [119] i [120] przy energii 452,9 eV; FWHM 1,2 eV.

Wystawienie interfejsu na działanie powietrza atmosferycznego spowodowało spadek zawartości  $\text{TiSiO}_x$  do wartości 16%, natomiast w przypadku  $\text{TiSi}_2$  do 4%, jednakże oba związki nadal występują na próbce. Dodatkowo przy energii 454,6 eV wykryto śladowe ilości pochodzące najprawdopodobniej z  $\text{TiC}$  [121], jednakże z powodu wartości na granicy detekcji, nie uwzględniono go w dalszej interpretacji wyników. W przypadku  $\text{TiSiO}_x$  trudno jednoznacznie stwierdzić ile wynosił  $x$ , jednakże z dostępnych źródeł może to być: (i) 2 [122], (ii) 3 [123], a nawet (iii) 4 [124].

Bezpośrednio po naniesieniu tytanu/dwutlenku tytanu na powierzchnię  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  oraz po 15 minutowym wygrzaniu próbki w temp. 700 K pik pochodzący z Si 2p nie był obserwowany. Było to spowodowane najprawdopodobniej tym, że naniesiony materiał przykrył warstwę podłoża, co także jest obserwowane w topografii AFM. Pierwsza detekcja pików krzemowego nastąpiła po ogrzaniu interfejsu przez 20 minut w temp. 900 K i było to maksimum zlokalizowane przy energii 102,0 eV; FWHM 1,9 eV, który może pochodzić ze złożenia: (i)  $\text{TiSiO}_x$  [118] i [119] i/lub (ii)  $\text{SiC}$  [125]. W rejonie wyższych BE (~103 eV) występują śladowe ilości  $\text{SiO}_2$  [126], które pochodzą z zastosowanego podłoża. Zastosowany proces grzewczy doprowadził do utworzenia się związku  $\text{TiSi}_2$  [118], [119] i [120] występującego w rejonie energii 98,3 eV; FWHM 1,4 eV.

<sup>118</sup> D. Brassard i inni, „Tuning the electrical resistivity of pulsed laser deposited  $\text{TiSiO}_x$  thin films from highly insulating to conductive behaviors,” *Appl. Phys. Lett.*, tom 84, nr 13, p. 2304–2306, 2004, doi: 10.1063/1.1688999,

<sup>119</sup> H. Hernández-Arriaga i inni, „Growth of  $\text{HfO}_2/\text{TiO}_2$  nanolaminates by atomic layer deposition and  $\text{HfO}_2$ - $\text{TiO}_2$  by atomic partial layer deposition,” *J. Appl. Phys.*, tom 121, nr 6, p. 064302, 2017, doi: 10.1063/1.4975676,

<sup>120</sup> J. Engqvist i U. Jansson, „Initial stages of growth during CVD of W on  $\text{TiSi}_2$  substrates,” *Thin Solid Films*, tom 263, nr 1, p. 54–64, 1995, doi: 10.1016/0040-6090(95)06559-8,

<sup>121</sup> A. A. Galuska i inni, „Reactive and nonreactive ion mixing of Ti films on carbon substrates,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, tom 6, nr 1, p. 110–122, 1988, doi: 10.1116/1.574992,

<sup>122</sup> J. H. Na i inni, „High performance flexible pentacene thin-film transistors fabricated on titanium silicon oxide gate dielectrics,” *Appl. Phys. Lett.*, tom 90, p. 163514, 2007, doi: 10.1063/1.2730586,

<sup>123</sup> P. Chowdhury i inni, „The structural and electrical properties of  $\text{TiO}_2$  thin films prepared by thermal oxidation,” *Physica B: Condensed Matter*, tom 403, p. 3718–3723, 2008, doi: 10.1016/j.physb.2008.06.022,

<sup>124</sup> S. Bouguerra i inni, „Ecotoxicity of titanium silicon oxide ( $\text{TiSiO}_4$ ) nanomaterial for terrestrial plants and soil invertebrate species,” *Ecotoxicology and Environmental Safety*, tom 129, p. 291–301, 2016, doi: 10.1016/j.ecoenv.2016.03.038,

<sup>125</sup> M. Dasog i inni, „Low temperature synthesis of silicon carbide nanomaterials using a solid-state method,” *Chem. Commun.*, tom 49, nr 62, p. 7004–7006, 2013, doi: 10.1039/C3CC43625J,

<sup>126</sup> G. M. Ingo i inni, „XPS studies of  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  powders prepared by sol-gel process,” *Appl. Surf. Sci.*, tom 70–71, p. 230–234, 1993, doi: 10.1016/0169-4332(93)90433-C,

Natomiast w przypadku linii pochodzącej od O 1s, zaobserwowane są: (i)  $\text{TiO}_2$  [100] przy energii 529,9 eV; FWHM 1,5 eV, (ii)  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  [127] – 531,2 eV; FWHM 1,2 eV oraz (iii) złożenie  $\text{TiSiO}_x$  [118], [119] i  $\text{SiO}_2$  [126], które występują przy charakterystycznej energii 532,0 eV; FWHM 1,3 eV. Warto przedstawić parametr określający stosunek tytanu do tlenu, który został przedstawiony w tabeli poniżej jako  $(\text{Ti}/\text{O})_{\text{całk}}$  oraz który był wyznaczony w następujący sposób:

- pod uwagę wzięto takie związki jak:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiSiO}_x$  oraz  $\text{TiSi}_2$ ,
- następnie obliczany jest procentowy wkład pochodzący od danego związku tj. np. na etapie #1 doświadczenia tytanu było 18 at.% z czego aż 95% pochodził z  $\text{TiO}_2$  (co daje wkład 17,1 at.%) natomiast 5% –  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (0,9 at.),
- kolejnym krokiem było podzielenie wyznaczonej wartości przez zawartość tlenu (w omówionym przykładzie przez 46 at.),
- ostatnim etapem pozostało zsumowanie wyznaczonych wartości (w opisanym przypadku daje to wartość 0,39, gdzie 0,37 pochodzi z  $\text{TiO}_2$  natomiast 0,02 z  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ).

**Tabela 4.** Wyznaczony parametr  $(\text{Ti}/\text{O})_{\text{całk}}$  dla zaobserwowanych tlenków/związków tytanu.

Etap eksperymentu	Tlenki/związki tytanu (%)				$(\text{Ti}/\text{O})_{\text{całk}}$
	$\text{TiO}_2$	$\text{Ti}_2\text{O}_3$	$\text{TiSiO}_x$	$\text{TiSi}_2$	
# 1	95	5	–	–	0,39
# 2	88	12	–	–	0,44
# 3	79	21	–	–	0,43
# 4	65	21	14	–	0,39
# 5	54	29	17	–	0,37
# 6	37	38	19	6	0,39
# 7	48	32	16	4	0,32

Bezpośrednio po naniesieniu tytanu/dwutlenku tytanu na podłoże krzemowe stosunek  $(\text{Ti}/\text{O})_{\text{całk}}$  wynosił 0,39, a zakładając że głównym związkiem na tym etapie eksperymentu jest  $\text{TiO}_2$  należałoby spodziewać się wartości 0,5. Zaobserwowany nadmiar O 1s może wynikać z zanieczyszczeń pochodzących z związków zawierających grupy karboksylowe COOH [101]. Po pierwszym wygrzaniu próbki (#2) wyznaczany parametr wzrasta do wartości 0,44, co potwierdza fakt oczyszczenia powierzchni z wspomnianych zanieczyszczeń. W przypadku zastosowania pierwszego etapu grzewczego próbki parametr  $(\text{Ti}/\text{O})_{\text{całk}}$  stopniowo zmalał do wartości 0,39, co było

<sup>127</sup> M. V. Kuznetsov i inni, „XPS analysis of adsorption of oxygen molecules on the surface of Ti and TiNx films in vacuum,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, tom 58, nr 3, p. 169–176, 1992, doi: 10.1016/0368-2048(92)80016-2,

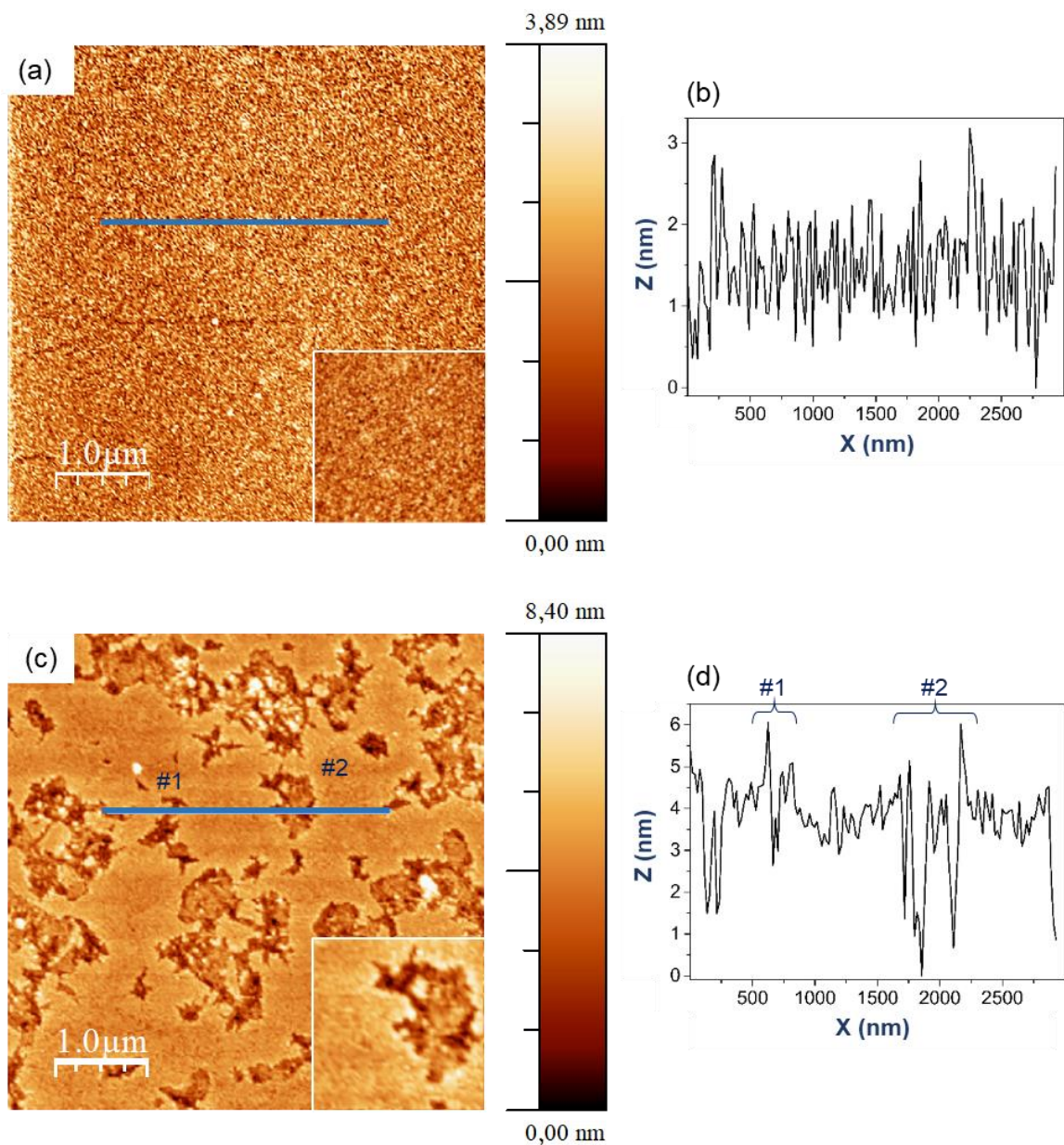
spowodowane tworzeniem się związków  $\text{TiSiO}_x/\text{TiSi}_2$  oraz prawdopodobnie przez częściową migrację tytanu/dwutlenku tytanu do wnętrza powierzchni próbki. Po wystawieniu interfejsu na działanie atmosfery powietrza wyznaczony parametr jeszcze bardziej zmalał do 0,32, co może wynikać z ponownego zanieczyszczenia powierzchni przez związki zawierające grupy karboksylowe COOH [101].

Ostatnią interpretowaną i przedstawioną linią jest C 1s, która pochodzi z zanieczyszczeń wynikających z zastosowanej metody transportu próbek. W przypadku pierwszego pomiaru XPS, wykonanego bezpośrednio po naniesieniu tytanu/dwutlenku tytanu na podłoże krzemowe w RT, obserwowany jest: (i) amorficzny węgiel [98] przy energii 284,5 eV; FWHM 1,9 eV oraz (ii) zanieczyszczenia pochodzące np. z związków zawierających grupy karboksylowe COOH [101] i/lub związków chemicznych zawierających grupy  $\text{CH}_2$ -/ $\text{CH}_3$ - [102], [103] i [104] – 288,5 eV; FWHM 2,6 eV. Dodatkowo obserwowane są śladowe ilości związku TiC [121], jednakże były to wartości na granicy detekcji. W trakcie procesu wygrzewania interfejsu obserwowane jest przesunięcie linii C 1s o ok. 1 eV w kierunku niższych energii. Przyczyną tego przesunięcia może być zmiana struktury węgla i/lub powstały krystaliczny nanomateriał SiC [125], w rejonie energii 283,5 eV; FWHM 1,6 eV.

Poniżej przedstawione zostało zestawienie topografii AFM wykonanych: bezpośrednio po naniesieniu tytanu/dwutlenku tytanu na podłoże krzemowe z tym uzyskanym po pełnym cyklu grzewczym próbki w systemie UHV.

*Wyznaczona średnia chropowatość powierzchni była każdorazowo mierzona na podstawie obrazu o wymiarach  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ .*





**Rys. 46.** Uzyskane topografie AFM o rozmiarze  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  oraz  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  (wstawka): (a) bezpośrednio po naniesieniu 3 nm tytanu/tlenu tytanu na podłożu  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  wraz z zaznaczonym przekrojem poprzecznym (b) i (c) po pełnej sekwencji ogrzewania interfejsu w systemie UHV wraz z zaznaczonym przekrojem poprzecznym (d).

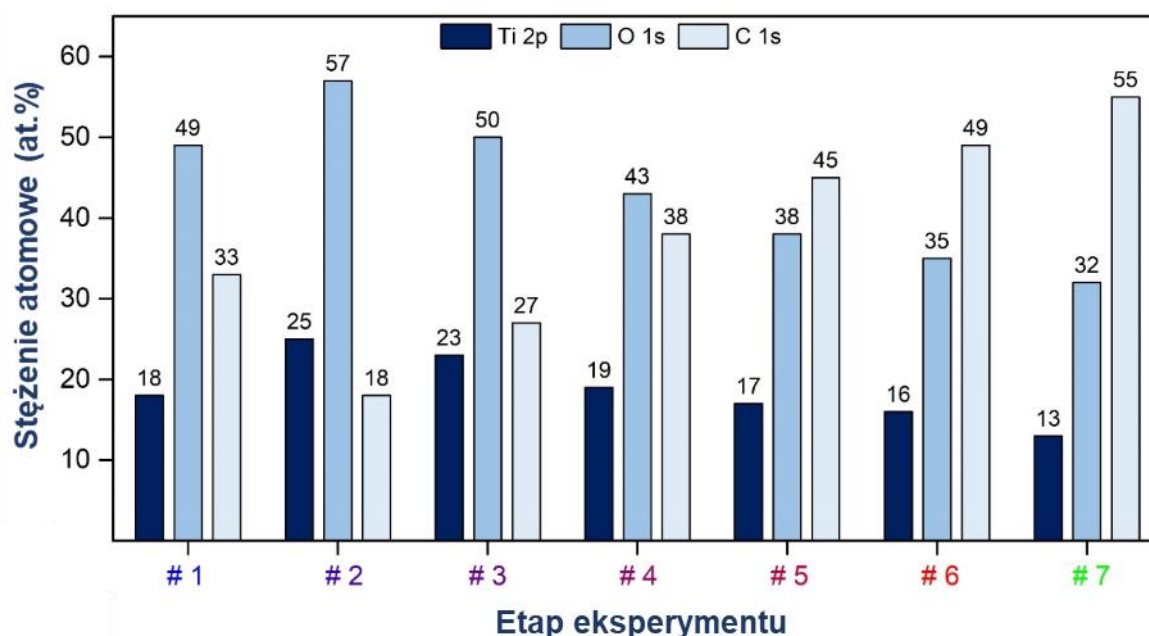
W przypadku topografii uzyskanej bezpośrednio po naniesieniu tytanu/dwutlenku tytanu na powierzchnię  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ , zaobserwowano: (i) idealne pokrycie próbki, co objawiało się stosunkowo gładką i pozbawioną dodatkowych faktur powierzchnią i (ii) średnią chropowatością powierzchni  $\text{RMS}_a = (0,6 \pm 0,1)$  nm. Natomiast w przypadku topografii wykonanej po pełnej sekwencji wygrzewania interfejsu w systemie UHV, obserwowane są liczne wgłębienia, które są wynikiem oddziaływań pomiędzy  $\text{Ti}/\text{TiO}_2$  wraz z zastosowanym podłożem  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ . Głębokość

zaobserwowanych wgłębień jest z przedziału 4÷6 nm natomiast wielkość od ~200 nm do nawet ponad 1  $\mu\text{m}$ . Uzyskana powierzchnia próbki stała się bardzo zróżnicowana oraz ma chropowatość powierzchni  $\text{RMS}_c = (1,2 \pm 0,1)$  nm, Relacja pomiędzy powierzchnią stosunkowo gładką do tej wypełnionej wgłębieniami wynosi odpowiednio 80% do 20%.

### 1.2. Badanie oddziaływań tytanu/dwutlenku tytanu z HOPG(0001)

Druga próbka powstała poprzez naniesienie 3 nm tytanu/dwutlenku tytanu na podłoże HOPG(0001). W trakcie analizy skupiłam się na liniach pochodzących od Ti 2p, O 1s i C 1s oraz zastosowałam ten sam cykl wygrzewania próbki, co w przypadku powierzchni  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ .

Po pierwszym pomiarze XPS, wykonanym w RT, ilość tytanu obecnego na powierzchni próbki wynosiła 18 at.%. Następnie wartość Ti wzrosła do 25 at.% (#2), co można powiązać z procesem oczyszczania interfejsu z zanieczyszczeń pochodzących np.: (i) z związków zawierających grupy karboksylowe COOH [101] i/lub (ii) związków chemicznych powiązanych z grupami  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$ - [102], [103] i [104]. Zastosowanie dalszych etapów grzewczych próbki (#3 – #6) spowodowało zmniejszenie zawartości tytanu na powierzchni próbki, co było spowodowane przez tworzące się aglomeraty tytanowe, które spowodowało fragmentaryczne odsłonięcie podłoża HOPG(0001).



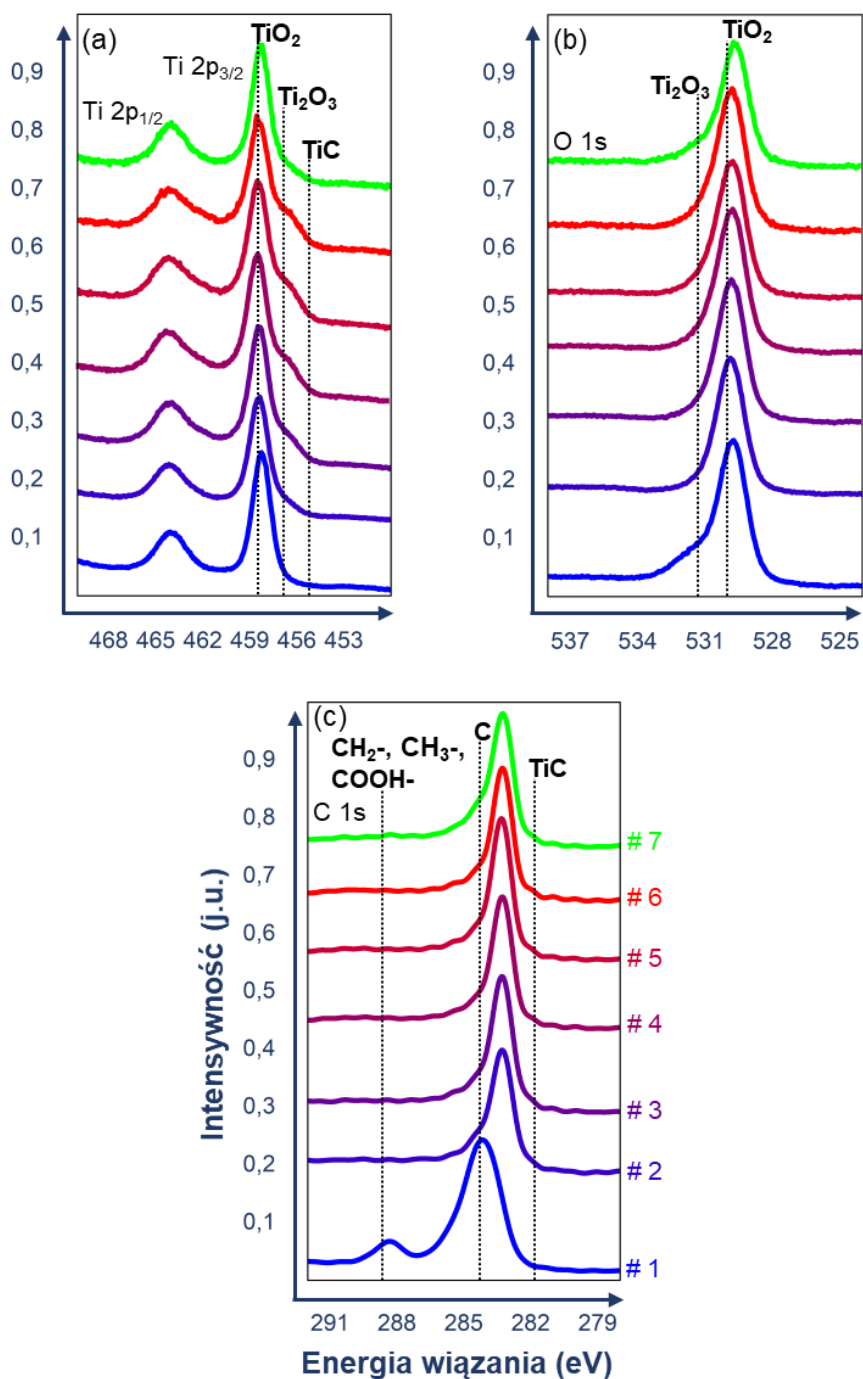
**Rys. 47.** Stężenie atomowe dla linii Ti 2p, O 1s oraz C 1s (#1 – #7 jak poprzednio).

W przypadku pomiaru XPS, wykonanego bezpośrednio po naniesieniu Ti/TiO<sub>2</sub> na powierzchnię HOPG(0001), najczęściej zaobserwowanego zostało tlenu (49 at.%), który pochodził

z: (i) samoistnie utlenionej warstwy tytanu –  $\text{TiO}_2$  oraz z (ii) zanieczyszczeń pochodzących np. z związków zawierających grupy karboksylowe  $\text{COOH}$  [101]. Po pierwszym wygrzaniu próbki (#2) wzrosła zawartość tlenu, a także tytanu – parametr  $(\text{Ti/O})_{\text{całk}}$ , zbliżył się do wartości 0,5.

Jako ostatni przedstawiony zostanie węgiel, który pochodzi głównie z zastosowanego podłoża tj. HOPG(0001). W trakcie pierwszego pomiaru XPS (#1) stwierdzono aż 33 at.% węgla, w skład którego wchodziły także prawdopodobnie zanieczyszczenia takie, jak: (i) związki zawierające grupy karboksylowe  $\text{COOH}$  [101] i/lub (ii) związki chemiczne występujące z grupami  $\text{CH}_2\text{-}/\text{CH}_3\text{-}$  [102], [103] i [104], których udało się pozbyć w dalszych etapach doświadczenia. Dalsze wygrzewanie próbki spowodowało stopniowy wzrost zawartości C od 18 at.% (# 2) do 49 at.% (# 6), co było spowodowane dyfuzją powierzchniową osadzonego materiału, które objawiało się przy pomocy fragmentarycznego odsłonięcia podłoża tj. HOPG(0001).

Poniżej przedstawiona została analiza szczegółowa linii Ti 2p, O 1s oraz C 1s przy charakterystycznych rejonach energetycznych – przy zachowaniu dotychczasowej metody prezentacji wyników.



**Rys. 48.** Otrzymane widma XPS dla linii: (a) Ti 2p, (b) O 1s oraz (c) C 1s zarejestrowane po naniesieniu tytanu/tlenku tytanu na podłożu HOPG(0001) (#1 – #7 jak poprzednio).

W przypadku pierwszego pomiaru XPS, wykonanego w RT, bezpośrednio po naniesieniu tytanu/dwutlenku tytanu na podłożu HOPG(0001), obserwowane są: (i)  $TiO_2$  [100] (w ilości 94%) występujący przy energii charakterystycznej 458,2 eV; FWHM 1,3 eV oraz (ii)  $Ti_2O_3$  [100] (6%) przy energii 456,6 eV; FWHM 3,0 eV. Zastosowany cykl wygrzewania próbki spowodował stopniowy spadek zawartości Ti(IV) od wspomnianych już 94% do 76% przy jednoczesnym wzroście Ti(III)

z 6% do 24% (#6). Ponadto na zamieszczonych widmach XPS w okolicy energii 454,6 eV zaobserwowane są śladowe ilości TiC [121].

W przypadku linii związanej z O 1s, obserwowane są tylko: (i) TiO<sub>2</sub> [100] przy energii 529,7 eV; FWHM 1,5 eV oraz (ii) Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [127] – 531,4 eV; FWHM 1,9 eV. Parametr określający stosunek tytan/tlen w przypadku tej próbki został przedstawiony w tabeli poniżej i był on wyliczony w następujący sposób:

- a) w przypadku badań na podłożu HOPG(0001) brano pod uwagę TiO<sub>2</sub> oraz Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,
- b) następnie wyznaczany był procentowy wkład pochodzący od danego związku tj. w przypadku # 1: z 18 at.% aż 94% pochodziły z TiO<sub>2</sub> (co stanowi 16,9 at.%) natomiast Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 6% (1,1 at.%),
- c) kolejnym krokiem było podzielenie obu wartości przez zawartość tlenu (49 at.%),
- d) ostatecznie dodano wyznaczone wielkości (0,37, gdzie 0,35 pochodzi od TiO<sub>2</sub> natomiast 0,02 od Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

**Tabela 5.** Wyznaczony parametr (Ti/O)<sub>całk</sub> dla zaobserwowanych tlenków tytanu.

Etap doświadczenia	Tlenki tytanu (%)		(Ti/O) <sub>całk</sub>
	TiO <sub>2</sub>	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
# 1	94	6	0,37
# 2	88	12	0,44
# 3	82	18	0,46
# 4	79	21	0,44
# 5	78	22	0,45
# 6	76	24	0,46
# 7	89	11	0,41

Bezpośrednio po naniesieniu 3 nm tytanu/dwutlenku tytanu na HOPG(0001) stosunek (Ti/O)<sub>całk</sub> wynosił 0,37, gdzie obserwowany nadmiar tlenu wynikał z zanieczyszczeń pochodzących np. z związków zawierających grupy karboksylowe COOH [101]. Natomiast zastosowany cykl wygrzewania próbki spowodował fluktuację parametru pomiędzy wartościami 0,44 i 0,46, gdzie warto zaznaczyć, że przy uwzględnieniu otrzymanych tlenków spodziewana wartość (Ti/O) powinna wynosić około 0,5. Po wystawieniu próbki na 3 minutowe działanie powietrza atmosferycznego stosunek tytanu do tlenu zmalał do 0,41, co wynikało z nałożenia się warstwy zanieczyszczeń z atmosfery, które powodują zakrycie Ti/TiO<sub>2</sub> na rzecz związków zawierających tlen (np. COOH [101])

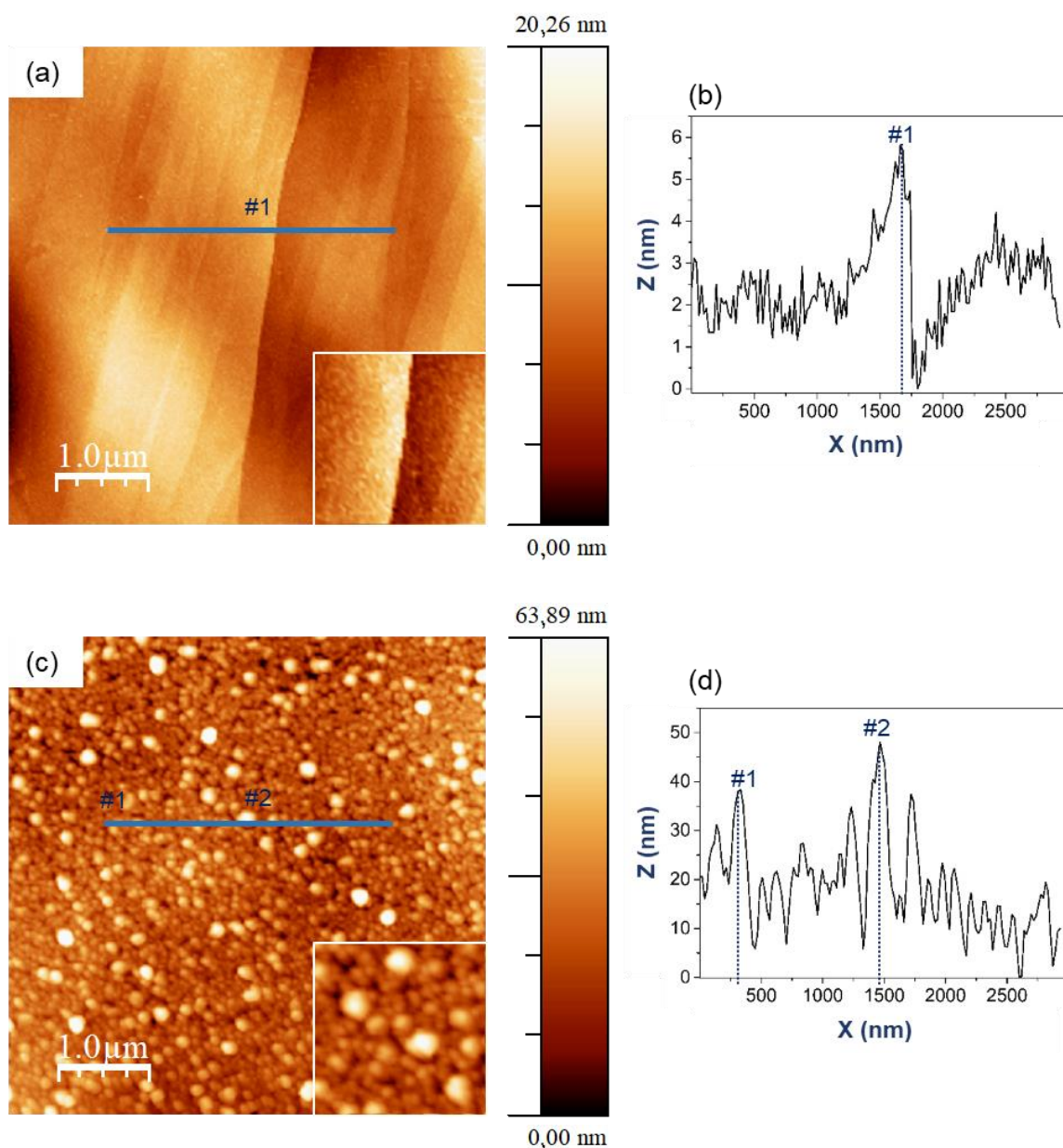
Ostatnią omawianą linią będzie C 1s, w której bezpośrednio po naniesieniu 3 nm Ti/TiO<sub>2</sub> na podłoże HOPG(0001), zaobserwowane zostały: (i) C [98] pochodzące z podłoża i znajdujące się przy charakterystycznej energii 284,2 eV; FWHM 1,9 eV oraz (ii) zanieczyszczenia związane z obecnością związków zawierających grupy karboksylowe COOH [101] i/lub związki chemiczne występujące z grupami CH<sub>2</sub>-/CH<sub>3</sub>- [102], [103] i [104], występujące przy energii 288,3 eV; FWHM 1,9 eV. Ponadto na widmach XPS zaobserwowane zostały śladowe ilości nanokrystalicznego TiC [128], który mógł odpowiadać za przesunięcie widm o 1 eV w kierunku niższych energii BE.

Poniżej przedstawione zostało złożenie uzyskanych topografii AFM wykonanych bezpośrednio po naniesieniu 3 nm Ti/TiO<sub>2</sub> na podłoże HOPG(0001) wraz z tym otrzymanym po zaplanowanym cyklu ogrzewania próbki w systemie UHV.

*Wyznaczona średnia chropowatość powierzchni była każdorazowo mierzona na podstawie obrazu o wymiarach 5 μm × 5 μm.*

---

<sup>128</sup> M. Magnuson i inni, „Electronic structure and chemical bonding of nanocrystalline-TiC/amorphous-C nanocomposites,” *Phys. Rev. B*, tom 80, nr 23, p. 235108, 2009, doi: 10.1103/PhysRevB.80.235108,



**Rys. 49.** Uzyskane topografie AFM o rozmiarze  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  oraz  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  (wstawka): (a) bezpośrednio po naniesieniu 3 nm tytanu/tlenu tytanu na podłożu HOPG(0001) wraz z zaznaczonym przekrojem poprzecznym (b) i (c) po pełnej sekwencji ogrzewania interfejsu w systemie UHV wraz z zaznaczonym przekrojem poprzecznym (d).

W przypadku pierwszego uzyskanego obrazu AFM, zaobserwowane są pojedyncze oraz wielokrotne tarasy [129], natomiast na zamieszczonej wstawce przedstawiony jest wielokrotny taras o wysokości  $h = (4,7 \pm 0,5) \text{ nm}$ . Wartość średniej szorstkości podłoża wynosił, odpowiednio: (i)  $\text{RMS}_a = (2,8 \pm 0,2) \text{ nm}$ , w przypadku pomiaru bezpośrednio po naniesieniu 3 nm Ti/TiO<sub>2</sub> na

<sup>129</sup> S. Hembacher i inni, „Revealing the hidden atom in graphite by low-temperature atomic force microscopy,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, tom 100, nr 22, p. 12539–12542, 2003, doi: 10.1073/pnas.2134173100,

HOPG(0001) oraz (ii)  $RMS_c = (8,8 \pm 0,1)$  nm po pełnym cyklu wygrzewania próbki. Nanoszony materiał najprawdopodobniej wiąże się z podłożem HOPG(0001) za pomocą oddziaływań van der Waalsa, przez co może się przemieszczać tworząc obserwowane aglomeraty tytanowe. Powstałe w ten sposób cząstki charakteryzowały się wymiarami: (i) w przypadku wysokości od kilku do więcej niż 50 nm oraz (ii) szerokość znów od kilku do ponad 200 nm.

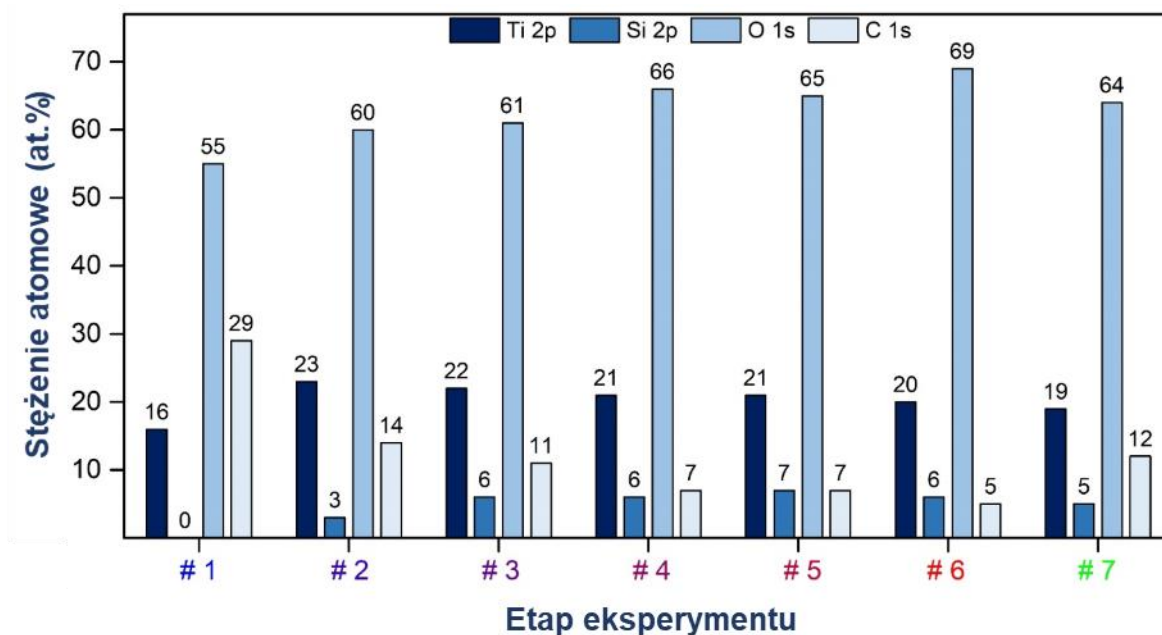
### *1.3. Badanie oddziaływań tytanu/dwutlenku tytanu z grafenem/4H-SiC(0001)*

Ostatnią zinterpretowaną próbką będzie ta, która powstała po jonowym nanoszeniu 3 nm tytanu/dwutlenku tytanu na podłoże grafen/4H-SiC(0001). W przypadku analizy wyników, zmierzonych za pomocą techniki XPS, skupiłam się na liniach pochodzących od: Ti 2p, Si 2p, O 1s oraz C 1s. W trakcie badań ponownie zastosowany został cykl wygrzewania próbki, w celu sprawdzenia oddziaływań pomiędzy naniesioną warstwą Ti/TiO<sub>2</sub> i grafenem i/lub SiC(0001).

Pomiar XPS, wykonany po naniesieniu 3 nm Ti/TiO<sub>2</sub> na grafen/4H-SiC(0001) wykazał zawartość tytanu na poziomie 16 at.%. Kolejny eksperyment (#2) wykazał wzrost ilości tytanu do wartości 23 at.%, co było spowodowane przez oczyszczenie podłoża z zanieczyszczeń takich jak: (i) związki zawierające grupy karboksylowe COOH [101] i/lub (ii) związki chemiczne występujące z grupami CH<sub>2</sub>-/CH<sub>3</sub>- [102], [103] i [104]. Kontynuacja procesu wygrzewania podłoża spowodowała spadek zawartości tytanu z poziomu 23 at.% (#2) do 20 at.% (#6).

W przypadku pierwszego pomiaru XPS nie zaobserwowano linii pochodzącej od Si 2p, co może sugerować, iż naniesiona warstwa Ti/TiO<sub>2</sub> jest ciągła. Zastosowanie 15 minutowego wygrzania próbki w temp. 700 K spowodowało pojawienie się linii krzemowej, co jest najpewniej związane z częściową ekspozycją podłoża SiC(0001). Dalszy cykl wygrzewania próbki spowodował wzrost zawartości Si maksymalnie do wartości 7 at.% (#5).





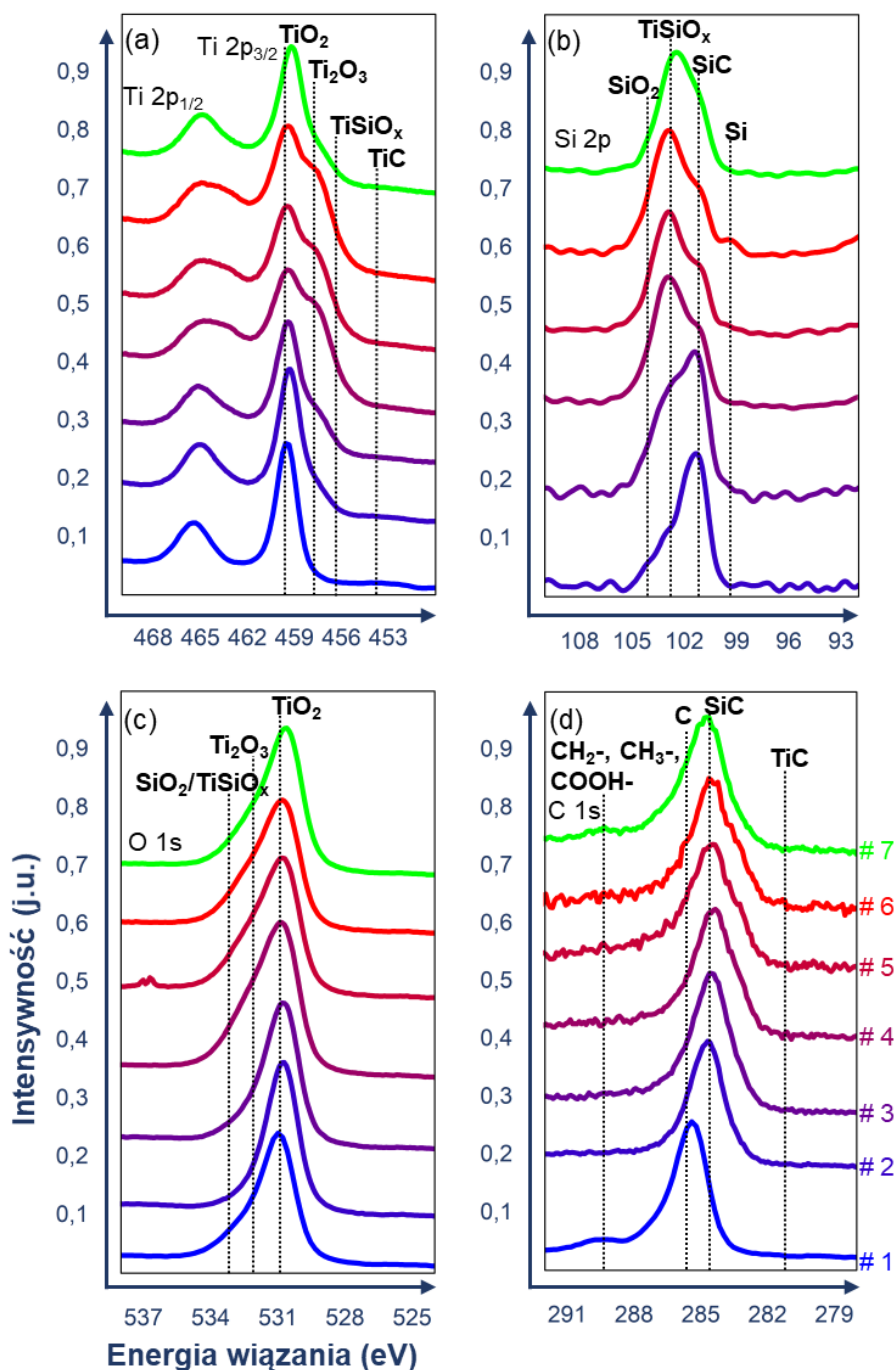
**Rys. 50.** Stężenie atomowe dla linii Ti 2p, Si 2p, O 1s oraz C 1s (#1 – #7 jak poprzednio).

Pomiar XPS wykonany bezpośrednio po naniesieniu 3 nm tytanu/dwutlenku tytanu na grafen wykazał aż 55 at.% zawartości tlenu, co było najprawdopodobniej spowodowane przez: (i) utlenienie wierzchniej warstwy naniesionego materiału i/lub (ii) obecne zanieczyszczenia takie jak np. związki zawierające grupy karboksylowe COOH [101]. Następnie wartość ta wzrastała z 60 at.% (#2) do 69 at.% (#6), co można powiązać z formowaniem się tlenku grafenu (*ang. graphene oxide*, GO) na powierzchni próbki [130].

W trakcie pierwszego pomiaru XPS zaobserwowano 29 at.% węgla, który należy powiązać z zastosowanym podłożem tj. grafenem i SiC(0001). Dodatkowo obecne są na próbce zanieczyszczenia takie, jak: (i) związki zawierające grupy karboksylowe COOH [101] i/lub (ii) związki chemiczne występujące z grupami CH<sub>2</sub>-/CH<sub>3</sub>- [102], [103] i [104]. Zastosowany cykl grzewczy spowodował spadek zawartości węgla z wspomnianych 29 at.% do 5 at.% (# 6), co oznacza iż powierzchnia została silnie pozbawiona związków bogatych w węgiel w tym także z grafenu, który został zdefektowany (szczegółowy opis znajduje się przy wynikach z pomiarów Ramana).

W dalszej kolejności przedstawiona została analiza szczegółowa dla linii Ti 2p, Si 2p, O 1s oraz C 1s w rejonach charakterystycznych energii.

<sup>130</sup> A. Ganguly i inni, „Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution In Situ X-ray-Based Spectroscopies,” *J. Phys. Chem. C*, tom 115, nr 34, p. 17009–17019, 2011, doi: 10.1021/jp203741y,



**Rys. 51.** Otrzymane widma XPS dla linii: (a) Ti 2p, (b) Si 2p, (c) O 1s oraz (d) C 1s zarejestrowane po naniesieniu tytanu/tlenku tytanu na podłożu grafen/4H-SiC(0001) (#1 – #7 jak dotąd).

W przypadku pierwszego pomiaru XPS, wykonanego przy RT, obserwowane są: (i)  $\text{TiO}_2$  [100] (w ilości 93%) znajdujący się przy charakterystycznej energii 459,5 eV; FWHM 1,6 eV oraz (ii)  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  [100] (7%) przy energii 457,5 eV; FWHM 2,2 eV. Po pierwszym 15 minutowym wygrzewaniu próbki w temp. 700 K ilość Ti(IV) zmniejszyła się do 88% przy jednoczesnym wzroście Ti (III) do 12 %, co było spowodowane redukcją naniesionego tlenku tytanu.

W przypadku pomiaru wykonanego w #3 pojawił się związek  $\text{TiSiO}_x$  [118] i [119] przy energii 456,6 eV; FWHM 1,4 eV, jednakże nie obserwowany był związek  $\text{TiSi}_2$ . Zaskakujące jest to, że w przypadku pomiarów wykonanych w #5 i #6 zawartości  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  oraz  $\text{TiSiO}_x$  nie uległ zmianie. Pomiar wykonany po 3 minutowym wystawieniu próbki na działanie powietrza atmosferycznego przedstawił: (i) wzrost zawartości  $\text{TiO}_2$  do 81% przy jednoczesnym spadku  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  do 18% oraz (ii) obecność  $\text{TiSiO}_x$  – 1%. Dodatkowo na widmach XPS obserwowane są śladowe ilości pochodzące najprawdopodobniej ze związku  $\text{TiC}$  [121] (~453,5 eV).

W przypadku pierwszego pomiaru XPS linia Si 2p nie była obserwowana, co było spowodowane przez zakrycie podłoża próbki za pomocą naniesionego materiału. Eksperyment wykonany po 15 minutowym wygrzaniu próbki w 700 K spowodował pojawienie się maksimum pochodzącego od krzemu, w skład którego wchodziły takie związki jak: (i)  $\text{SiC}$  [125], zlokalizowany przy energii 101,2 eV; FWHM 1,4 eV, (ii)  $\text{TiSiO}_x$  [118], [119] przy energii 103,0 eV; FWHM 2,0 eV oraz (iii) śladowe ilości pochodzące od  $\text{SiO}_2$  [131] przy 104,0 eV; FWHM 2,0 eV. Pomiar wykonany po godzinnym wygrzewaniu próbki w 1050 K spowodował pojawienie się śladowych ilości niezwiązanego Si [132].

W trakcie analizy linii O 1s, można wyróżnić takie związki jak: (i)  $\text{TiO}_2$  [100] znajdującego się przy energii 530,6 eV; FWHM 1,3 eV, (ii)  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  [127] zlokalizowanego przy 531,8 eV; FWHM 2,4 eV oraz (iii) złożenie  $\text{SiO}_2$  [131] i  $\text{TiSiO}_x$  [118], [119] występujące przy energii 533,0 eV; FWHM 1,9 eV. Parametr, który określa stosunek tytanu do tlenu, został wyznaczony w następujący sposób:

- a) w tym przypadku brano pod uwagę:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  oraz  $\text{TiSiO}_x$ ,
- b) następnie obliczony był wkład procentowy dla powyżej wspomnianych związków np. w przypadku #1 z 16 at.% aż 93% pochodziły od  $\text{TiO}_2$  (co daje wkład ~14,9 at.%), natomiast 7% –  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (1,1 at.%),
- c) kolejnym krokiem było podzielenie uzyskanych wartości przez ilość tlenu (55 at.%),
- d) ostatnim etapem było zsumowanie wyznaczonych wartości (w opisanym przykładzie daje to 0,29, z którego 0,27 pochodzi od  $\text{TiO}_2$  natomiast 0,02 od  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ).

---

<sup>131</sup> J. R. Pitts i inni, „XPS and ISS of submonolayer coverage of Ag on  $\text{SiO}_2$ ,” *Appl. Surf. Sci.*, tom 26, nr 1, p. 107–120, 1986, doi: 10.1016/0169-4332(86)90056-5,

<sup>132</sup> F. Sirotti i inni, „Synchrotron-radiation photoemission and x-ray absorption of Fe silicides,” *Phys. Rev. B*, tom 48, nr 11, p. 8299–8306, 1993, doi: 10.1103/physrevb.48.8299,

**Tabela 6.** Wyznaczony parametr  $(\text{Ti}/\text{O})_{\text{całk}}$  dla zaobserwowanych tlenków/związków tytanu.

Etap doświadczenia	Tlenki/związki tytanu (%)			$(\text{Ti}/\text{O})_{\text{całk}}$
	TiO <sub>2</sub>	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiSiO <sub>x</sub>	
# 1	93	7	–	0,29
# 2	88	12	–	0,38
# 3	81	18	1	0,36
# 4	68	30	2	0,32
# 5	71	27	2	0,32
# 6	71	27	2	0,29
# 7	81	18	1	0,30

W przypadku przedstawionych badań zaobserwowana zawartość O 1s była znacznie większa niż wynikałoby to z zidentyfikowanych związków zawierających tlen. Przy pierwszym pomiarze XPS wartość parametru  $(\text{Ti}/\text{O})_{\text{całk}}$  wynosiła 0,29, co mogło być spowodowane zanieczyszczeniami pochodzącymi z związków zawierających grupy karboksylowe COOH [101]. Zastosowanie pierwszego etapu wygrzewania próbki (#2) spowodowało wzrost wartości do 0,38, co można interpretować jako oczyszczenie podłoża z powyżej wspomnianych zanieczyszczeń. Natomiast dalsze zastosowanie cyklu grzewczego doprowadza do stopniowego spadku parametru  $(\text{Ti}/\text{O})_{\text{całk}}$  od wartości 0,38 do 0,29 (#6). Otrzymane rezultaty przedstawiają znacznie zawyżoną ilość tlenu, którą można wyjaśnić tworzeniem tzw. tlenku grafenu (*ang. graphene oxide, GO*), który jest nośnikiem związków zawierających grupy karboksylowe COOH [130] i [133].

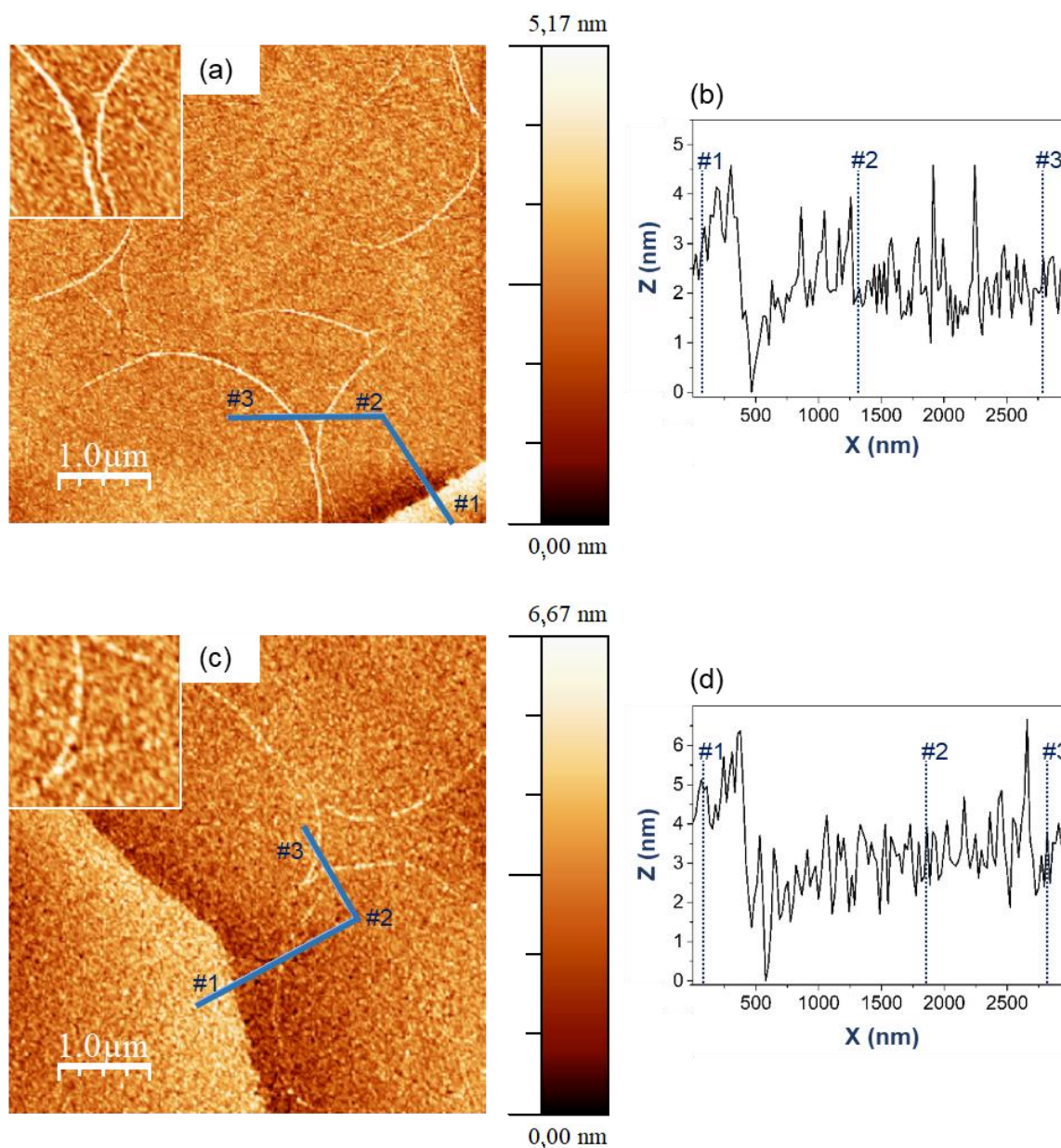
Jako ostatnia przedstawiona zostanie linia C 1s, w skład której wchodził: (i) węgiel związany z podłożem grafenowym [134], który zlokalizowany jest przy energii 285,0 eV; FWHM 1,6 eV, (ii) SiC [125] występujący przy energii 287,1 eV; FWHM 2,0 eV oraz (iii) zanieczyszczenia związane z związkami zawierającymi grupy karboksylowe COOH [101] i/lub przez związki chemiczne występujące z grupami CH<sub>2</sub>-/CH<sub>3</sub>- [102], [103] i [104], które są zaobserwowane przy energii 289,7 eV; FWHM 1,8 eV. W otrzymanych widmach XPS występują śladowe ilości TiC [121] będące na granicy detekcji.

<sup>133</sup> B. Ramezanzadeh i inni, „A facile route of making silica nanoparticles-covered graphene oxide nanohybrids (SiO<sub>2</sub>-GO); fabrication of SiO<sub>2</sub>-GO/epoxy composite coating with superior barrier and corrosion protection performance,” *Chem. Eng. J.*, tom 303, p. 551–528, 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.06.028,

<sup>134</sup> D. Pierucci i inni, „Self-organized metal-semiconductor epitaxial graphene layer on off-axis 4H-SiC(0001),” *Nano Res.*, tom 8, nr 3, p. 1026–1037, 2015, doi: 10.1007/s12274-014-0584-y,

Poniżej przedstawione zostaje zestawienie uzyskanych topografii AFM wykonanych bezpośrednio po naniesieniu 3 nm tytanu/dwutlenku tytanu na podłoże grafen/4H-SiC(0001) oraz tych po pełnym cyklu wygrzewania próbki w systemie UHV.

*Wyznaczona średnia chropowatość powierzchni była każdorazowo mierzona na podstawie obrazu o wymiarach  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ .*



**Rys. 52.** Uzyskane topografie AFM o rozmiarze  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$  oraz  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  (wstawka): (a) bezpośrednio po naniesieniu 3 nm tytanu/tlenu tytanu na podłoże grafen/4H-SiC(0001) wraz z zaznaczonym przekrojem poprzecznym (b) i (c) po pełnej sekwencji wygrzewania próbki w systemie UHV wraz z zaznaczonym przekrojem poprzecznym (d).

W przypadku topografii AFM uzyskanych bezpośrednio po naniesieniu tytanu/dwutlenku tytanu na podłoże grafen/4H-SiC(0001) odczytana średnia chropowatość interfejsu wynosiła  $RMS_a = (1,0 \pm 0,2)$  nm. Na przedstawionym obrazie widoczne są tarasy (oznaczone jako #1) związane z podłożem SiC(0001), których wysokość wynosi  $h = (4,2 \pm 0,4)$  nm. Ponadto obserwowane są jasne linie [135] i [136] o wysokościach dochodzących nawet do 3 nm, które są związane najprawdopodobniej z zdefektowaną warstwą grafenową. W przypadku uzyskanej spektroskopii AFM, wykonanej po zaplanowanym cyklu wygrzewania próbki, średnia szorstkość podłoża nieznacznie wzrosła do  $RMS_c = (1,2 \pm 0,1)$  nm – w granicach błędu nie uległa zmianie, a także uzyskany obraz niewiele się zmienił.

Naniesiona warstwa tytanu/dwutlenku tytanu (~3 nm) umożliwiła zauważenie różnicy pomiędzy podłożami HOPG(0001) oraz grafen-4H/SiC(0001). W przypadku pierwszego z nich obserwowany jest wzrost średniej szorstkości z wartości: (i)  $RMS_a = (2,8 \pm 0,2)$  nm występującej bezpośrednio po naniesieniu tytanu/tlenku tytanu na podłoże do (ii)  $RMS_c = (8,8 \pm 0,1)$  nm. Widoczna zmiana może być spowodowana przez dyfuzję naniesionego tytanu/dwutlenku. W przypadku badań wykonanych na podłożu grafen/SiC(0001) dochodzi do defektowania pojedynczej warstwy węglowej [137] i [138]. Dodatkowo zastosowane przy hodowli grafenu podłoże SiC(0001) także wchodzi w reakcję z naniesionym tytanem, co było obserwowane przy pomocy tworzącego się związku  $TiSiO_x$ . W celu potwierdzenia zdefektowania podłoża przeprowadzono spektroskopię Ramana, której rezultaty zostały przedstawione poniżej.

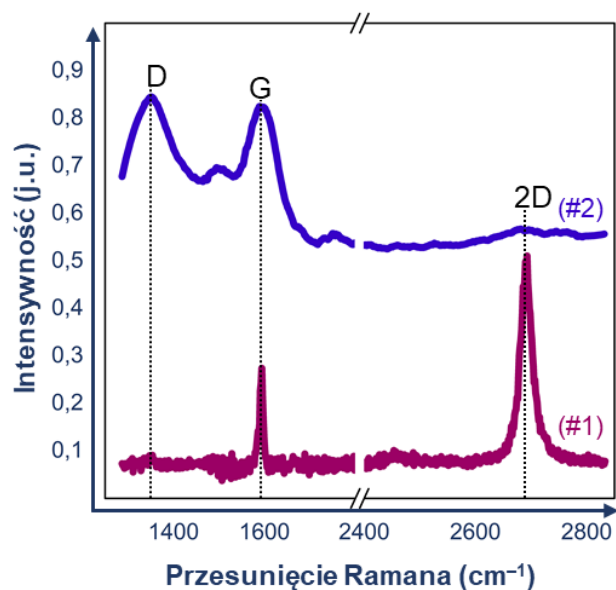
---

<sup>135</sup> G. Rius i inni, „Nanostructuring of epitaxial graphene layers on SiC by means of field-induced atomic force microscopy modification,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, tom 27, nr 6, p. 3149, 2009, doi: 10.1116/1.3250208,

<sup>136</sup> K. Gajewski i inni, „Scanning probe microscopy investigations of the electrical properties of chemical vapor deposited graphene grown on a 6H-SiC substrate,” *Micron*, tom 68, p. 17–22, 2015, doi: 10.1016/j.micron.2014.08.005,

<sup>137</sup> I. Pasternak i inni, „Large-area high-quality graphene on Ge(001)/Si(001) substrates,” *Nanoscale*, tom 8, nr 21, p. 11241–11247, 2016, doi: 10.1039/C6NR01329E,

<sup>138</sup> J. M. Urban i inni, „Nitrogen doping of chemical vapor deposition grown graphene on 4H-SiC (0001),” *J. Appl. Phys.*, tom 115, nr 23, p. 233504, 2014, doi: 10.1063/1.4884015,



**Rys. 53.** Spektroskopia Ramana dla: #1 referencyjnego podłoża grafen/4H-SiC(0001) oraz #2 widma uzyskanego po pełnej sekwencji ogrzewania interfejsu w systemie UHV.

Powyżej przedstawiona spektroskopia Ramana (Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych) badała wpływ: (i) naniesionej warstwy Ti/TiO<sub>2</sub> na powierzchnie grafen/4H-SiC(0001) oraz (ii) zastosowanego cyklu wygrzewania próbki w systemie UHV. Na powyższym rysunku przedstawione zostały widma dla: #1 referencyjnego podłoża grafen/4H-SiC(0001), na które następnie naniesiono 3 nm tytanu/dwutlenku tytanu przy pomocy jonowej napyłarki MED 020 oraz wygrzano – widmo #2.

Otrzymana spektroskopia Ramana dla referencyjnego podłoża pozwala stwierdzić, że początkowo próbka była monowarstwą grafenową wychodowaną na SiC(0001) [139] i [140], o czym świadczy stosunek intensywności pasma G do 2D (~0,5)[141]. Natomiast po naniesieniu tytanu/dwutlenku tytanu oraz zastosowaniu pełnej sekwencji grzewczej próbki w systemie UHV, zaobserwowano zdefektowanie powierzchni grafenowej (pik D). W celu weryfikacji, który etap badań był odpowiedzialny za powstałe defekty przeprowadzono poniżej przedstawione badania podstawowe.

<sup>139</sup> G. Kowalski i inni, „New X-ray insight into oxygen intercalation in epitaxial graphene grown on 4H-SiC(0001),” *J. Appl. Phys.*, tom 117, nr 10, p. 105301, 2015, doi: 10.1063/1.4914161,

<sup>140</sup> K. Grodecki i inni, „SEM and Raman analysis of graphene on SiC(0001),” *Micron*, tom 80, p. 20–23, 2016, doi: 10.1016/j.micron.2015.05.013,

<sup>141</sup> M. Szybowicz i A. Dychalska, „Charakteryzacja struktur grafenowych na podłożach stałych metodami spektroskopowymi,” *LAB Lab. Apar. Badania*, tom 21, nr 4, p. 20–27, 2016,

### 1.3.1. Oddziaływania tytanu/dwutlenku tytanu z powierzchnią grafenu/4H-SiC(0001)

W trakcie badań wzięto pod uwagę dwa aspekty, takie jak: (i) wybrana metoda nakładania tytanu/dwutlenku tytanu na podłoże grafenu/SiC, a ściślej mówiąc duża energia docierających jonów nakładanego materiału do powierzchni podłoża ( $E \sim 10$  eV [52]) oraz (ii) zastosowany cykl wygrzewania próbki w systemie UHV. Z tego też powodu zbadano wpływ sposobu nakładania materiału na podłoże grafenowe. Przeanalizowano takie aspekty, jak:

- 1) grubość nakładanej warstwy tytanu/tlenku tytanu,
- 2) wartość przepływającego prądu pomiędzy katodą i anodą oraz
- 3) energia docierających jonów osadzanego materiału do powierzchni próbki, którą próbowano zmniejszyć poprzez manipulację wysokością stolika.

W tabeli poniżej zamieszczone zostały wszystkie parametry zastosowane przy nakładaniu cienkiej warstwy tytanu/tlenku tytanu na podłoże grafenu/SiC.

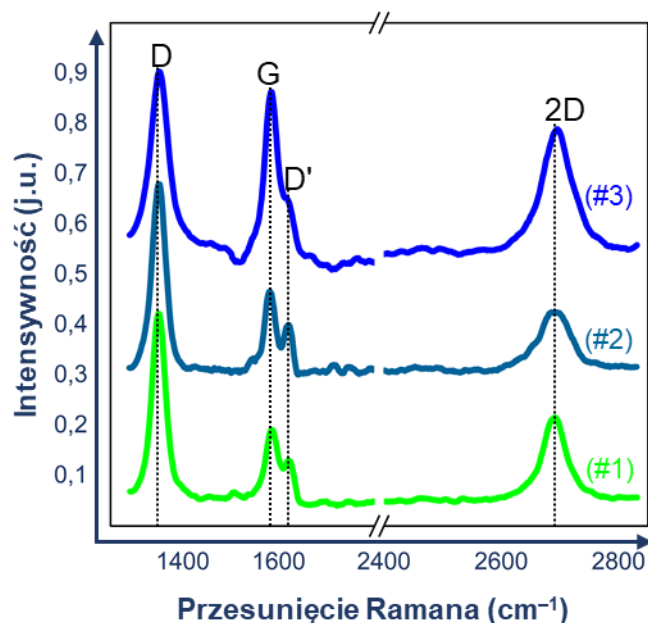
**Tabela 7.** Zestawienie parametrów zastosowanych przy jonowym nanoszeniu tytanu/tlenku tytanu na podłoże grafenu/4H-SiC(0001).

Próbka	Grubość nakładanej warstwy (nm)	Prąd (mA)	Wysokość mierzona pomiędzy tarczą i stolikiem (cm)	Czas nakładania warstwy (s)
#1	0,3 – 0,5	10,6	5,5	784
#2	0,5 – 1,0	50	5,5	80
#3	0,3 – 0,5	7,6	8,8	2288

\*Wartość ciśnienia, w którym następowało wyładowanie jarzeniowe wynosiło 3 Pa ( $3 \times 10^{-2}$  mbar).

W przypadku każdej z próbek postanowiono nanieść cieńszą warstwę materiału – docelowo rzędu 0,5 nm, w celu zmniejszenia ewentualnych oddziaływań pomiędzy nanoszonym materiałem, a powierzchnią próbki ( $\text{TiSiO}_x$ ). Dodatkowo sprawdzono także wpływ przykładanego prądu oraz odległości pomiędzy katodą i anodą. Poniżej zamieszczone zostały uzyskane spektroskopia Ramana dla powyższych próbek.





**Rys. 54.** Uzyskane spektroskopie Ramana dla badanych interfejsów (#1 – #3 jak poprzednio).

W przypadku uzyskanych spektroskopii Ramana dla badanych próbek zaobserwowano piki D, G, 2D oraz pasmo D' (rozszczenia piku G), które było spowodowane przez silne zanieczyszczenia i/lub obecne na powierzchni ładunki powierzchniowe [69]. Na podstawie powyżej zamieszczonych widm Ramana parametry zastosowane podczas preparatyki #3 wydają się najkorzystniejsze, ponieważ udział pasma D' w zaobserwowanym widmie jest najmniejszy oraz największy jest wkład piku 2D, jednakże w każdym przypadku występuje pik defektowy – D.

Zastosowane parametry preparatyki próbek udowodniły, że sam proces nanoszenia materiału powodował defektowanie grafenu. Kluczową rolę odgrywała prawdopodobnie kwestia energii docierających atomów tytanu/tlenku tytanu do powierzchni próbki. Sam zastosowany proces grzewczy przyczynił się do powstania kompleksów Ti-Si-O.

#### 1.4. Wnioski

W przypadku jonowego nanoszenia tytanu/tlenku tytanu na podłoże SiO<sub>2</sub>/Si(100) uzyskane obrazy AFM przedstawiają niemal gładką powierzchnię. Natomiast topografia uzyskana, po zastosowanym cyklu grzewczym w systemie UHV, posiada lokalne wgłębienia, które są rezultatem oddziaływań pomiędzy Ti/TiO<sub>2</sub> oraz podłożem – TiSiO<sub>x</sub> i TiSi<sub>2</sub> [142]. Zawartość dwutlenku tytanu (TiO<sub>2</sub>) została zmniejszona, ponieważ Si może ogrywać rolę pochłaniacza tlenowego [143].

Topografia AFM uzyskana bezpośrednio po naniesieniu tytanu/tlenku tytanu na HOPG(0001) jest gładka, oraz posiada charakterystyczne dla tego podłoża tarasy (pojedyncze oraz wielokrotne). Natomiast w przypadku obrazów uzyskanych po pełnym cyklu grzewczym widoczne są aglomeraty związane z dyfuzją osadzonego materiału. W przypadku tego podłoża jedynymi obserwowanymi związkami były: TiO<sub>2</sub> oraz Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Przedstawione wyniki doświadczalne pozwalają stwierdzić, że znaczący wpływ na powstałe uszkodzenia wierzchniej warstwy próbek miała energia ( $E \sim 10$  eV [52]) nakładanych atomów/klastrów tytanu/tlenku tytanu, zwłaszcza dla podłoża grafen/4H-SiC(0001). Powyższa wartość jest zdecydowanie większą od energii wiązania pojedynczego atomu węgla w sieci grafenu [144]. Dodatkowo dochodzi do oddziaływań pomiędzy nakładanym materiałem oraz powierzchnią SiC – TiSiO<sub>x</sub> [118], [119], co oznacza, że przed wytworzeniem powyżej wspomnianego związku grafen zostaje zdefektowany.

Różnice występujące w otrzymanych topografiach AFM wykonanych: (i) bezpośrednio po naniesieniu tytanu/tlenku tytanu na zastosowane podłoża oraz (ii) po pełnej sekwencji wygrzewania próbek w systemie UHV, można także powiązać z energią powierzchniową podłoża (SE, *ang. surface energies*) i tak:

- a. w przypadku Si(100) jest to wielkość rzędu 100-200 mJ/m<sup>2</sup> [145], co oznacza dobrą zwilżalność podłoża przy pomocy osadzanego materiału,
- b. dla grafitu SE wynosi 54,8 mJ/m<sup>2</sup> [146], co faktycznie oznacza, że proces wygrzewania podłoża spowodował tworzenie się skupisk materiału – granulek,

---

<sup>142</sup> A. Hakkı i inni, „The Effect of Interfacial Chemical Bonding in TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Composites on Their Photocatalytic NO<sub>x</sub> Abatement Performance,” *J. Vis. Exp.*, nr 125, 2017, PMID: PMC5608545,

<sup>143</sup> D. Wrana i inni, „A bottom-up process of self-formation of highly conductive titanium oxide (TiO) nanowires on reduced SrTiO<sub>3</sub>,” *Nanoscale*, tom 11, nr 1, p. 89–97, 2019, doi: 10.1039/C8NR04545C,

<sup>144</sup> A. Bhattacharya i inni, „Transition-Metal decoration enhanced room-temperature hydrogen storage in a defect-modulated graphene sheet,” *J. Phys. Chem. C*, tom 114, nr 22, p. 10297–10301, 2010, doi: 10.1021/jp100230c,

<sup>145</sup> H. Moriceau i inni, „Overview of recent direct wafer bonding advances and applications,” *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, tom 1, nr 4, p. 043004, 2011, doi: 10.1088/2043-6262/1/4/043004,

<sup>146</sup> S. Wang i inni, „Wettability and Surface Free Energy of Graphene Films,” *Langmuir*, tom 25, nr 18, p. 11078–11081, 2009, doi: 10.1021/la901402f,

- c. SE dla grafenu wynosi  $46,7 \text{ mJ/m}^2$  [146], jednakże z powodu obserwowanych zniszczeń (spektroskopia Ramana) należy uwzględnić w tym przypadku SE dla powierzchni SiC(0001), która wynosi około  $5000 \text{ mJ/m}^2$  [147], co wyjaśnia bardzo dobre oddziaływanie pomiędzy tytanem i SiC oraz dużą zwilżalność próbki.

#### Mój wkład w postęp eksperymentu

W przypadku pomiarów związanych z badaniem oddziaływań cienkich warstw Ti/TiO<sub>2</sub> nanoszonych na podłoże Si(100), HOPG(0001) oraz grafen/4H-SiC(0001) jestem autorem wszystkich pomiarów XPS i AFM oraz ich analizy. Pomiar widm Ramana był wykonany poprzez współpartnera projektu: dr Paweł Ciepiewski, Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ITME (dziś Sieć Badawcza Łukasiewicz, Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki), jednakże jestem odpowiedzialna za przedstawioną analizę uzyskanych widm. Dodatkowo przeprowadzałam preparatykę omawianych próbek tj. proces nanoszenia warstw, a także przygotowałam pierwszą wersję artykułu, w którym jestem jedynym autorem wszystkich zamieszczonych rysunków.

---

<sup>147</sup> L. Li i inni, „First principles calculations study of crystallographic orientation effects on SiC/Ti and SiC/Cr interfaces,” *Microelectron. Reliab.*, tom 83, p. 119–126, 2018, doi: 10.1016/j.microrel.2018.02.019,

## PODSUMOWANIE I DALSZE PERSPEKTYWY

Przedstawione badania związane z nanoszeniem cienkiej warstwy ( $\sim 3$  nm) Au i Pt na powierzchni rutyłu  $\text{TiO}_2(001)$  stanowią domknięcie wcześniejszych badań związanych z efektem wtórnego wytrącania się pojedynczych atomów metali. Zebrane wyniki z takich technik pomiarowych jak: XPS, STM, SEM oraz XRD przedstawiają dane, z których wynika, że w przypadku tych dwóch metali nie obserwowany jest powyższy efekt.

W trakcie badań wyszczególniono dwa aspekty, które mogą być odpowiedzialne za brak efektu wtórnego wytrącania się atomów Au i Pt na powierzchni rutyłu  $\text{TiO}_2(001)$ , takie jak:

- 1) promień kowalencyjny zastosowanych metali szlachetnych w porównaniu do tytanu, gdzie:
  - (i) w przypadku platyny jest to wartość  $1,23 \text{ \AA}$ , a dla (ii) złota –  $1,24 \text{ \AA}$ , co jest stosunkowo dużą wartością w porównaniu do tytanu ( $1,36 \text{ \AA}$ ). Warto wspomnieć, iż efekt wtórnego wytrącania atomów był obserwowany w przypadku takich metali jak Fe ( $1,16 \text{ \AA}$ ), Co ( $1,11 \text{ \AA}$ ) oraz Ni ( $1,10 \text{ \AA}$ ), a więc dla znacznie mniejszych wartości.
- 2) różnica pomiędzy masą jonową podłoża ( $m_{\text{Ti}} \approx 48 \text{ u}$ ) w porównaniu do zastosowanych metali szlachetnych – Au ( $m_{\text{Au}} \approx 197 \text{ u}$ ) oraz Pt ( $m_{\text{Pt}} \approx 195 \text{ u}$ ) jest znacznie większa od badań związanych z Fe ( $\sim 56 \text{ u}$ ), Co ( $\sim 59 \text{ u}$ ) i Ni ( $\sim 59 \text{ u}$ ).

W dalszych badaniach warto byłoby skupić uwagę na innych czynnikach determinujących występowanie tego efektu, lub jego brak. Warto byłoby, w analogiczny sposób, przebadać inne metale takie jak np. mangan. Kolejnym aspektem godnym uwagi jest określenie głębokości wnikania atomów oraz sprawdzenie czy istnieje jakaś bariera np. temperatura graniczna, która zatrzymałaby je wewnątrz kryształu.

Natomiast w badaniach związanych z jonowym nanoszeniem cienkich warstw ( $\sim 3$  nm) tytanu/dwutlenku tytanu na powierzchnię Si(100), HOPG(0001) oraz grafen/4H-SiC(0001) badano oddziaływania pomiędzy naniesioną warstwą a powierzchnią próbki. W przypadku powierzchni  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  zastosowany cykl wygrzewania próbek doprowadził do postania kompleksów Ti-Si oraz Ti-Si-O, co zostało zaobserwowane przy pomocy badań XPS oraz AFM.

Naniesiona warstwa Ti/ $\text{TiO}_2$  związała się z podłożem HOPG(0001) najprawdopodobniej za pomocą oddziaływań van der Waalsa, przez co mogła się przemieszczać na powierzchni próbki tworząc aglomeraty tytanowe. Powstałe w ten sposób cząstki charakteryzowały się takimi wymiarami jak: (i) wysokość od kilku do więcej niż  $50 \text{ nm}$  oraz (ii) szerokość znów od kilku do ponad  $200 \text{ nm}$ .

Jako ostatnie przedstawione zostały rezultaty otrzymane po naniesieniu tytanu/dwutlenku tytanu na powierzchnię grafen/4H-SiC(0001), gdzie można stwierdzić, że dochodzi do defektowania

monowarstwy grafenu za pomocą tytanu. Trzeba wspomnieć, że otrzymane dotąd rezultaty nie przeczą możliwości zastosowania hybrydy grafen/TiO<sub>2</sub> w kontekście technologii OLED, ponieważ tytan nie łączy się z węglem. Niepokojącym zjawiskiem jest to, że tytan/dwutlenek tytanu wchodzi w reakcję z podłożem SiC(0001) tworząc kompleks Ti-Si-O, co może komplikować dalsze eksperymenty, jednakże rozwiązaniem tego problemu może być inny sposób preparatyki próbek tj. metoda, w której energia osadzanych jonów będzie mniejsza.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Hosseini i H. A. Kishawy, „Cutting Tool Materials and Tool Wear, Machining of Titanium Alloys,” w *SPRINGER*, 2014, p. 31–56.
- [2] G. Lütjering i J. C. Williams, „Titanium: Engineering Materials and Processes,” w *SPRINGER*, 2007.
- [3] Y. M. Ahmed, K. Salleh, M. Sahari, M. Ishak i B. A. Khidhir, „Titanium and its Alloy,” *Int. J. Sci. Res.*, tom 3, nr 10, p. 1351–1361, 2014.
- [4] M. K. Nowotny, P. Bogdanoff, T. Dittrich, S. Fiechter, A. Fujishima i H. Tributsch, „Observations of p-type semiconductivity in titanium dioxide at room temperature,” *Mater. Lett.*, tom 64, nr 8, p. 928–930, 2010.
- [5] S. Sakthivel i H. Kisch, „Photocatalytic and Photoelectrochemical Properties of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide,” *ChemPhysChem*, tom 4, nr 5, p. 487–490, 2003.
- [6] Z. Fan, F. Meng, M. Zhang, Z. Wu, Z. Sun i A. Li, „Solvothermal synthesis of hierarchical TiO<sub>2</sub> nanostructures with tunable morphology and enhanced photocatalytic activity,” *Appl. Surf. Sci.*, tom 360, p. 298–305, 2016.
- [7] A. Y. Ahmed, T. A. Kandiel, T. Oekermann i D. Bahnemann, „Photocatalytic Activities of Different Well-defined Single Crystal TiO<sub>2</sub> Surfaces: Anatase versus Rutile,” *J. Phys. Chem. Lett.*, tom 2, nr 19, p. 2461–2465, 2011.
- [8] D. A. H. Hanaor i C. C. Sorrell, „Review of the anatase to rutile phase transformation,” *J. Mater. Sci.*, tom 46, nr 4, p. 855–874, 2011.
- [9] J.-G. Li i T. Ishigaki, „Brookite→rutile phase transformation of TiO<sub>2</sub> studied with monodispersed particles,” *Acta Mater.*, tom 52, nr 17, p. 5143–5150, 2004.
- [10] K. Momma i F. Izumi, „VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data,” *J. Appl. Crystallogr.*, tom 44, nr 6, p. 1272–1276, 2011.
- [11] U. Diebold, „The surface science of titanium dioxide,” *Surf. Sci. Rep.*, tom 48, p. 53–229, 2003.

- [12] M. J. Donachie, „Introduction to selection of titanium alloys,” w *Titanium: a technical guide*, 2000, p. 5–12.
- [13] B. Jedynak i E. Mierzwińska-Nastalska, „Tytan – właściwości i zastosowanie w protetyce stomatologicznej,” w *DENTAL FORUM /1/2013/XXXXI*, 2013.
- [14] J. Nowotny, „Applications, Oxide semiconductors for solar energy conversion: Titanium dioxide,” w *CRC Press*, 2012, p. 323–329.
- [15] B. Wei i M. Calatayud, „The Subsurface Diffusion of Hydrogen on Rutile TiO<sub>2</sub> Surfaces: A Periodic DFT Study,” *Topics in Catalysis*, tom 65, p. 270–280, 2022.
- [16] A. Busiakiewicz, „Temperature-dependent composition of Fe/TiO<sub>2</sub>(110) and Fe/TiO<sub>2</sub>(001) interfaces,” *Appl. Surf. Sci.*, tom 311, p. 391–398, 2014.
- [17] J. Sasaki, N. L. Peterson i K. Hoshino, „Tracer impurity diffusion in single-crystal rutile (TiO<sub>2</sub>-x),” *J. Phys. Chem. Solids.*, tom 46, nr 11, p. 1267–1283, 1985.
- [18] I. Vaquila, L. I. Vergara, M. C. G. Passeggi, R. A. Vidal i J. Ferrón, „Chemical reactions at surfaces: titanium oxidation,” *Surf. Coatings Technol.*, tom 122, nr 1, p. 67–71, 1999.
- [19] J. Stringer, „The oxidation of titanium in oxygen at high temperatures,” *Acta Metall.*, tom 8, nr 11, p. 758–766, 1960.
- [20] L. Jones i P. Atkins, „Reakcje chemiczne,” w *Chemia ogólna: cząsteczki, materia, reakcje*, wydawnictwo naukowe PWN S.A., 2004, p. 91–141.
- [21] O. Kubaschewski i G. V. Samsonov (Ed.), „The Oxide Handbook,” *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie*, tom 86, nr 8, p. 761–762, 1982.
- [22] B. A. Grzybowski, „Chemistry,” w *Motion: Reaction-Diffusion Systems for Micro- and Nanotechnology*, 2009.
- [23] H. Mehrer, „Diffusion,” w *Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*, Springer, 2007.
- [24] Z. Grzesik, „Podstawy dyfuzji,” (prezentacja: [https://home.agh.edu.pl/~grzesik/Fizykochemia\\_NS/fizykochemia\\_W5.pdf](https://home.agh.edu.pl/~grzesik/Fizykochemia_NS/fizykochemia_W5.pdf); stan na 20.11.2022).

- [25] M. E. Glicksman, *Diffusion in Solids: field theory, solid-state principles, and applications*, Wiley-Interscience, 1999.
- [26] W. F. Smith, *Foundations of Materials Science and Engineering*, (3rd ed.), McGraw-Hill, 2004.
- [27] X. Xia, S. Xie, M. Liu, H.-C. Peng, N. Lu, J. Wang, M. J. Kim i Y. Xia, „On the role of surface diffusion in determining the shape or morphology of noble-metal nanocrystals,” *PNAS*, tom 110, nr 17, p. 6669–6673, 2013.
- [28] I. Zubel, *Kształowanie struktur przestrzennych w krzemie metodą trawienia anizotropowego do zastosowań w mikroelektronice*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 2004.
- [29] G. V. Samsonov (Ed.) i M. E. Straumanis, „Handbook of the Physicochemical Properties of the Elements,” *Physics Today*, tom 21, nr 9, p. 97, 1968.
- [30] T. Yasuda, Y. Ma, S. Habermehl, i G. Lucovsky, „Low-temperature preparation of SiO<sub>2</sub>/Si(100) interfaces using a two-step remote plasma-assisted oxidation-deposition process,” *Appl. Phys. Lett.*, tom 60, nr 4, p. 434–436, 1992.
- [31] T. Latychevskaia, S.-K. Son, Y. Yang, D. Chancellor, M. Brown, S. Ozdemir, I. Madan, G. Berruto, F. Carbone, A. Mishchenko i K. S. Novoselov, „Stacking transition in rhombohedral graphite,” *Front. Phys.*, tom 14, nr 1, p. 13608, 2019.
- [32] Ł. Smęadowski i R. Muzyka, „Grafen – metody otrzymania a zastosowanie i właściwości,” *Karbo*, tom 2, p. 128–136, 2013.
- [33] O. E. Andersson, B. L. V. Prasad, H. Sato, T. Enoki, Y. Hishiyama, Y. Kaburagi, M. Yoshikawa i S. Bandow, „Structure and electronic properties of graphite nanoparticles,” *Phys. Rev. B*, tom 58, nr 24, p. 16387–16395, 1998.
- [34] N. Ooi, A. Rairkar i J. B. Adams, „Density functional study of graphite bulk and surface properties,” *Carbon*, tom 44, nr 2, p. 231–242, 2006.
- [35] Karta charakterystyki „Grafit firmy ROTH,” zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 1907/2006 (REACH), zmienionej 2015/830/UE, numer artykułu: 7614, Wersja: 2.0.



- [36] W. Strupiński, „Grafen – technologia produkcji i perspektywy zastosowań,” (prezentacja: <https://docplayer.pl/46305521-Grafen-technologie-produkcji-i-perspektywy-zastosowan.html>; stan na 20.11.2022).
- [37] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar i J. Hone, „Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene,” *Science*, tom 321, nr 5887, p. 385–388, 2008.
- [38] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov i A. K. Geim, „Two-dimensional atomic crystals,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, tom 102, nr 30, p. 10451–10453, 2005.
- [39] J. Borysiuk, R. Bożek, W. Strupiński, A. Wysmołek, K. Grodecki, R. Stępniewski i J. M. Baranowski, „Transmission electron microscopy and scanning tunneling microscopy investigations of graphene on 4H-SiC(0001),” *J. Appl. Phys.*, tom 105, p. 023503, 2009.
- [40] Autoreferat postępowania habilitacyjnego dr inż. Włodzimierz Strupiński, załącznik nr 2.
- [41] C. G. Rocha, M. H. Rummeli, I. Ibrahim, H. Sevincli, F. Börrnert, J. Kunstmann, A. Bachmatiuk, M. Pötschke, W. Li, S. A. M. Makharza, S. Roche, B. Büchner i G. Cuniberti, „Tailoring the physical properties of graphene,” w *Graphene: synthesis and applications*, CRC Press, 2012, p. 1–27.
- [42] S. Hofmann, M. Thomschke, B. Lüssem i K. Leo, „Top-emitting organic light-emitting diodes,” *Opt Express.*, tom 19, nr S6, p. A1250–A1264, 2011.
- [43] G. Giordano, „Design and characterization of organic electroluminescent microcavities,” w *Organic electroluminescent planar microcavity*, 2016.
- [44] A. Bergauer i C. Eisenmenger-Sittner, „Thin film technology: physics of thin films,” (prezentacja: [https://static.ifp.tuwien.ac.at/homepages/Personen/duenne\\_schichten\\_alt/pdf/t\\_p\\_ds\\_contents\\_cover.pdf](https://static.ifp.tuwien.ac.at/homepages/Personen/duenne_schichten_alt/pdf/t_p_ds_contents_cover.pdf) stan na 20.11.2022).
- [45] L. Eckertová, „Methods of Preparation of Thin Films,” w *Physics of Thin Films*, Springer New York, 1977, p. 14–51.
- [46] H. Frey (Ed.) i H. R. Khan, *Handbook of Thin-Film Technology*, Springer, 2015.

- [47] A. Baptista, F. Silva, J. Porteiro, J. Míguez i G. Pinto , „Sputtering Physical Vapour Deposition (PVD) Coatings: A Critical Review on Process Improvement and Market Trend Demands,” *Coatings*, tom 8, nr 11, p. 402, 2018.
- [48] K. Polański, instrukcja laboratoryjna pt. “Wytwarzanie i pomiar grubości cienkich warstw metalicznych”,.
- [49] A. L. Gobbi i P. A. P. Nascente, „D.C. Sputtering,” w *Encyclopedia of Tribology*, Springer US, 2013, p. 699–706.
- [50] G. H. t. Brink, X. Zhu, W. Guo, K. Blauw, L. Assink, V. B. Svetovoy, B. J. Kooi i G. Palasantzas, „Wetting of surfaces decorated by gas-phase synthesized silver nanoparticles: Effects of Ag adatoms, nanoparticle aging, and surface mobility,” *J. Chem. Phys.*, tom 155, nr 21, p. 214701, 2021.
- [51] A. R. Garcia-Taormina, C. M. Kurpiers, R. Schwaiger i A. M. Hodge, „Coatings for Core-shell Composite Micro-lattice Structures: Varying Sputtering Parameters,” *Adv. Eng. Mater.*, tom 24, p. 2101264, 2021.
- [52] M. Stepanova i S. K. Dew, „ Estimates of differential sputtering yields for deposition applications,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, tom 19, nr 6, p. 2805, 2001.
- [53] K. Seshan, *Handbook of Thin Film Deposition*, Elsevier Science & Technology Books, 2012.
- [54] J. F. Watts i J. Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, John Wiley & Sons, Ltd, 2003.
- [55] J. C. Lindon, G. E. Tranter i J. L. Holmes, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Academic Press, 2000.
- [56] J. Camra i M. Najbar, „Spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim,” w *Fizykochemiczne metody badań katalizatorów kontaktowych*, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, 2000, p. 79–96.
- [57] A. Hryniewicz i E. Rokita, *Fizyczne metody badań w biologii, medycynie i ochronie środowisk*, PWN, 1999.
- [58] A. Oleś, *Metody doświadczalne fizyki ciała stałego*, Wydawnictwa Naukowo Techniczne, 1998.

- [59] S. Turczyniak, „Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów,” w *Adsorbenty i katalizatory: wybrane technologie a środowisko*, 2012, p. 205–219.
- [60] D. Briggs i M. P. Seah, *Practical Surface Analysis, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Wiley, 1990.
- [61] S. P. Suprun, V. G. Kesler i E. V. Fedosenko, „Observation of Chemical Reactions in Solid Phase Using X-Ray Photoelectron Spectroscopy,” w *Stoichiometry and Materials Science - When Numbers Matter*, InTech, 2012.
- [62] L. Yan, J. E. Elenewski, W. Jiang i H. Chen, „Computational modeling of self-trapped electrons in rutile TiO<sub>2</sub>,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, tom 17, nr 44, p. 29949–29957, 2015.
- [63] C. S. Fadley, „Basic Concepts of X-ray Photoelectron Spectroscopy,” w *Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications*, Academic Press, 1978, p. 1–156.
- [64] P. Persson, S. Lunell, A. Szöke, B. Ziaja i J. Hajdu, „Shake-up and shake-off excitations with associated electron losses in X-ray studies of proteins,” *Protein Sci.*, tom 10, p. 2480–2484, 2001.
- [65] C. Paluszkiwicz, „Spektroskopia optyczna w zakresie podczerwieni i spektroskopia Ramana,” w *Fizyczne metody badań w biologii, medycynie i ochronie środowiska: praca zbiorowa*, 2013, p. 160–186.
- [66] K. Grodecki, „Spektroskopia ramanowska grafenu,” *Mater. Elektron*, tom 41, nr 1/2013, 2013.
- [67] L. M. Proniewicz i A. Wesełucha-Birczyńska, „Zjawisko ramanowskiego rozpraszania światła,” w *Fizykochemiczne metody badań katalizatorów kontaktowych*, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, 2000, p. 117–139.
- [68] R. Mazurkiewicz i E. Salwińska, „Spektroskopia w podczerwieni,” w *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 1995, p. 323–387.
- [69] A. R. Barron, „Characterization of Graphene by Raman Spectroscopy,” w *Physical Methods in Chemistry and Nano Science*, 2015, p. 809–812.

- [70] H. Kaczmarek, R. Czajka, M. Nowicki i D. Ołdak, „Badanie polimerów z wykorzystaniem metody mikroskopii sił atomowych (AFM),” *Polimery*, tom 47, nr 11–12, p. 775–783, 2002.
- [71] H. Rebecca and B. Lisa (tł. M. Woźniak i J. A. Kozubowski), „STM/AFM mikroskopy ze skanującą sondą: elementy teorii i praktyki,” 2002.
- [72] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero i A. M. Baro, „WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology,” *Rev. Sci. Instrum.*, tom 78, nr 1, p. 013705, 2007.
- [73] S. J. Ling, J. Sanny i W. Moebs, „Tunelowanie cząstek przez bariery potencjału,” w *Fizyka dla szkół wyższych, Tom 3*, Openstax Polska, 2018, p. 309–319.
- [74] P. Kim, T. W. Odom, J. Huang, C. M. Lieber, „STM study of single-walled carbon nanotubes,” *Carbon*, tom 38, p. 1741–1744, 2000.
- [75] A. Busiakiewicz, „Solubility and precipitation of Fe on reduced TiO<sub>2</sub>(001),” *Thin Solid Films*, tom 550, p. 347–353, 2014.
- [76] A. Busiakiewicz, W. Kozłowski, P. Dąbrowski, M. Rogala i Z. Klusek, „Temperature-induced segregation of Co- and Ni-rich nanoparticles on rutile TiO<sub>2</sub> (001),” *Mater. Res. Express*, tom 3, nr 8, p. 085004, 2016.
- [77] A. Busiakiewicz, A. Kisielewska, I. Piwoński i D. Batory, „The effect of Fe segregation on the photocatalytic growth of Ag nanoparticles on rutile TiO<sub>2</sub>(001),” *Appl. Surf. Sci.*, tom 401, p. 378–384, 2017.
- [78] J.J. Spivey, „Complete catalytic oxidation of volatile organics,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, tom 26, p. 2165–2180, 1987.
- [79] C.T. Campbell, „Ultrathin metal films and particles on oxide surfaces: structural, electronic and chemisorptive properties,” *Surf. Sci. Rep.*, tom 27, nr 1–3, p. 1–111, 1997.
- [80] F. Meng i Z. Sun, „Enhanced photocatalytic activity of silver nanoparticles modified TiO<sub>2</sub> thin films prepared by RF magnetron sputtering,” *Mater. Chem. Phys.*, tom 118, p. 349–353, 2009.

- [81] X.Z. Ji i G.A. Somorjai, „Continuous hot electron generation in Pt/TiO<sub>2</sub>, Pd/TiO<sub>2</sub>, and Pt/GaN catalytic nanodiodes from oxidation of carbon monoxide,” *J. Phys. Chem. B*, tom 109, p. 22530–22535, 2005.
- [82] C. Zhang, H. He i K. Tanaka, „Catalytic performance and mechanism of a Pt/TiO<sub>2</sub> catalyst for the oxidation of formaldehyde at room temperature,” *Appl. Catal. B Environ.*, tom 65, nr 1–2, p. 37–43, 2006.
- [83] L.M. Ahmed, I. Ivanova, F.H. Hussein i D.W. Bahnemann, „Role of platinum deposited on TiO<sub>2</sub> in photocatalytic methanol oxidation and dehydrogenation reactions,” *Int. J. Photoenergy*, tom 2014, p. ID 503516, 2014.
- [84] N. Umezawa, H.H. Kristoffersen, L.B. Vilhelmsen i B. Hammer, „Reduction of CO<sub>2</sub> with water on Pt-loaded rutile TiO<sub>2</sub>(110) modeled with density functional theory,” *J. Phys. Chem. C*, tom 120, nr 17, p. 9160–9164, 2016.
- [85] E. Mete, D. Uner, O. Gülseren i Ş. Ellialtıođlu, „Pt-incorporated anatase TiO<sub>2</sub>(001) surface for solar cell applications: first-principles density functional theory calculations,” *Phys. Rev. B*, tom 79, p. 125418, 2009.
- [86] S. Padikkaparambil, B. Narayanan, Z. Yaakob, S. Viswanathan i S.M. Tasirin, „Au/TiO<sub>2</sub> reusable photocatalysts for dye degradation,” *Int. J. Photoenergy*, tom 2013, p. ID 752605, 2013.
- [87] D. Zhang, M. Wen, S. Zhang, P. Liu, W. Zhu, G. Li i H. Li, „Au nanoparticles enhanced rutile TiO<sub>2</sub> nanorod bundles with high visible-light photocatalytic performance for NO oxidation,” *Appl. Catal. B Environ.*, tom 5, p. 610–616, 2014.
- [88] D. Tsukamoto, Y. Shiraishi, Y. Sugano, S. Ichikawa, S. Tanaka i T. Hirai, „Gold nanoparticles located at the interface of anatase/rutile TiO<sub>2</sub> particles as active plasmonic photocatalysts for aerobic oxidation,” *J. Am. Chem. Soc.*, tom 134, p. 6309–6315, 2012.
- [89] F. Su, T. Wang, R. Lv, J. Zhang, P. Zhang, J. Lu i J. Gong, „Dendritic Au/TiO<sub>2</sub> nanorod arrays for visible-light driven photoelectrochemical water splitting,” *Nanoscale*, tom 5, p. 9001–9009, 2013.

- [90] M. Murdoch, G.I.N. Waterhouse, M.A. Nadeem, J.B. Metson, M.A. Keane, R.F. Howe, J. Llorca i H. Idriss, „The effect of gold loading and particle size on photocatalytic hydrogen production from ethanol over Au/TiO<sub>2</sub> nanoparticles,” *Nat. Chem.*, tom 3, p. 489–492, 2011.
- [91] B. O'Regan i M. Grätzel, „A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films,” *Nature*, tom 353, p. 737–740, 1991.
- [92] I. Robel, V. Subramanian, M. Kuno i P.V. Kamat, „Quantum dot solar cells. Harvesting light energy with CdSe nanocrystals molecularly linked to mesoscopic TiO<sub>2</sub> films,” *Am. Chem. Soc.*, tom 128, p. 2385–2393, 2006.
- [93] H. Wang, X. Zhang, Y. Su, H. Yu, S. Chen, X. Quan i F. Yang, „Photoelectrocatalytic oxidation of aqueous ammonia using TiO<sub>2</sub> nanotube arrays,” *Appl. Surf. Sci.*, tom 311, p. 851–857, 2014.
- [94] L.E. Pérez-Jiménez, J.C. Solis-Cortazar, L. Rojas-Blanco, G. Perez-Hernandez, O.S. Martinez, R.C. Palomera, F. Paraguay-Delgado, I. Zamudio-Torres i E.R. Morales, „Enhancement of optoelectronic properties of TiO<sub>2</sub> films containing Pt nanoparticles,” *Results Phys.*, tom 12, p. 1680–1685, 2019.
- [95] P.M. Martins, C.G. Ferreira, A.R. Silva, B. Magalhães, M.M. Alves, L. Pereira, P.A.A.P. Marques, M. Melle-Franco i S. Lanceros-Méndez, „TiO<sub>2</sub>/graphene and TiO<sub>2</sub>/graphene oxide nanocomposites for photocatalytic applications: A computer modeling and experimental study,” *Compos. Part B Eng.*, tom 145, p. 39–46, 2018.
- [96] N.N.T. Ton, A.T.N. Dao, K. Kato, T. Ikenaga, D.X. Trinh i T. Taniike, „One-pot synthesis of TiO<sub>2</sub>/graphene nanocomposites for excellent visible light photocatalysis based on chemical exfoliation method,” *Carbon*, tom 133, p. 109–117, 2018.
- [97] Q. Zhang, N. Bao, X. Wang, X. Hu, X. Miao, M. Chaker i D. Ma, „Advanced fabrication of chemically bonded graphene/TiO<sub>2</sub> continuous fibers with enhanced broadband photocatalytic properties and involved mechanisms exploration,” *Sci. Rep.*, tom 6, p. 38066, 2016.
- [98] C. J. Powell, „Recommended Auger parameters for 42 elemental solids,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, tom 185, nr 1–2, p. 1–3, 2012.

- [99] N. H. Turner i A. M. Single , „Determination of peak positions and areas from wide-scan XPS spectra,” *Surf. Interface Anal.*, tom 15, nr 3, p. 215–222, 1990.
- [100] D. Gonbeau, C. Guimon, G. Pfister-Guillouzo, A. Levasseur, G. Meunier i R. Dormoy , „XPS study of thin films of titanium oxysulfides,” *Surf. Sci.*, tom 254, nr 1–3, p. 81–89, 1991.
- [101] J. Charlier, V. Detalle, F. Valin, C. Bureau i G. Lécayon, „Study of ultrathin polyamide-6,6 films on clean copper and platinum,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, tom 15, nr 2, p. 353–364, 1997.
- [102] C. L. Pang, R. Lindsay i G. Thornton, „Chemical reactions on rutile TiO<sub>2</sub>(110),” *Chem. Soc. Rev.*, tom 37, nr 10, p. 2328, 2008.
- [103] A. G. Thomas i K. L. Syres, „Adsorption of organic molecules on rutile TiO<sub>2</sub> and anatase TiO<sub>2</sub> single crystal surfaces,” *Chem. Soc. Rev.*, tom 41, nr 11, p. 4207–4217, 2012.
- [104] N. Ohtsu, N. Masahashi, Y. Mizukoshi i K. Wagatsuma, „Hydrocarbon Decomposition on a Hydrophilic TiO<sub>2</sub> Surface by UV Irradiation: Spectral and Quantitative Analysis Using in-Situ XPS Technique,” *Langmuir*, tom 25, nr 19, p. 11586–11591, 2009.
- [105] S. Tanuma, C. J. Powell i D. R. Penn, „Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50-2000 eV range,” *Surf. Interface Anal.*, tom 21, nr 3, p. 165–176, 1994.
- [106] B. J. Morgan i G. W. Watson, „Intrinsic n-type Defect Formation in TiO<sub>2</sub> : A Comparison of Rutile and Anatase from GGA+ U Calculations,” *J. Phys. Chem. C*, tom 114, nr 5, p. 2321–2328, 2010.
- [107] P. Kim, T. W. Odom, J. Huang i C. M. Lieber, „STM study of single-walled carbon nanotubes,” *Carbon*, tom 38, nr 11–12, p. 1741–1744, 2000.
- [108] G. I. N. Waterhouse i M. R. Waterland, „Opal and inverse opal photonic crystals: Fabrication and characterization,” *Polyhedron*, tom 26, nr 2, p. 356–368, 2007.
- [109] M. Romeo, J. Majerus, P. Legare, N. J. Castellani i D. B. Leroy, „Photoemission study of Pt adlayers on Ni(111),” *Surf. Sci.*, tom 238, nr 1–3, p. 163–168, 1990.

- [110] T. Prohaska, J. Irrgeher, J. Benefield, J. K. Böhlke, L. Chesson, T. B. Coplen, T. Ding, P. J. H. Dunn, M. Gröning, N. E. Holden, H. A. J. Meijer, H. Moossen, A. Possolo, Y. Takahashi, J. Vogl, T. Walczyk, J. Wang, M. E. Wieser, S. Yoneda, X.-K. Zhu i J. Meija, „Standard atomic weights of the elements 2021 (IUPAC Technical Report),” *Pure and Applied Chemistry*, tom 94, p. 573–600, 2021.
- [111] P. Pyykkö i M. Atsumi, „Molecular Single-Bond Covalent Radii for Elements 1-118,” *Chem. - A Eur. J.*, tom 15, nr 1, p. 186–197, 2009.
- [112] P. Pyykkö i M. Atsumi, „Molecular double-bond covalent radii for elements Li–E112,” *Chem. - A Eur. J.*, tom 15, nr 46, p. 12770–12779, 2009.
- [113] P. Pyykkö, S. Riedel i M. Patzschke, „Triple-Bond Covalent Radii,” *Chem. - A Eur. J.*, tom 11, nr 12, p. 3511–3520, 2005.
- [114] J. Meyer, P. R. Kidambi, B. C. Bayer, C. Weijtens, A. Kuhn, A. Centeno, A. Pesquera, A. Zurutuza, J. Robertson i S. Hofmann, „Metal Oxide Induced Charge Transfer Doping and Band Alignment of Graphene Electrodes for Efficient Organic Light Emitting Diodes,” *Sci. Rep.*, tom 4, nr 1, p. 5380, 2014.
- [115] M. Tanielian, D. Pramanik i S. Blackstone, „Controlling the titanium silicide penetration into the polysilicon during oxidation of TiSi<sub>2</sub> polysilicon structures,” *IEEE Electron Device Lett.*, tom 6, nr 5, p. 221–223, 1985.
- [116] F. d’Heurle, E. A. Irene i C. Y. Ting, „Oxidation of silicide thin films: TiSi<sub>2</sub>,” *Appl. Phys. Lett.*, tom 42, nr 4, p. 361–363, 1983.
- [117] D. Vojtěch, B. Bártová i T. Kubatík, „High temperature oxidation of titanium–silicon alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, tom 361, nr 1–2, p. 50–57, 2003.
- [118] D. Brassard, D. K. Sarkar, M. A. El Khakani i L. Ouellet, „Tuning the electrical resistivity of pulsed laser deposited TiSiO<sub>x</sub> thin films from highly insulating to conductive behaviors,” *Appl. Phys. Lett.*, tom 84, nr 13, p. 2304–2306, 2004.
- [119] H. Hernández-Arriaga, E. López-Luna, E. Martínez-Guerra, M. M. Turrubiarres, A. G. Rodríguez i M. A. Vidal, „Growth of HfO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanolaminates by atomic layer deposition and HfO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> by atomic partial layer deposition,” *J. Appl. Phys.*, tom 121, nr 6, p. 064302, 2017.



- [120] J. Engqvist i U. Jansson, „Initial stages of growth during CVD of W on TiSi<sub>2</sub> substrates,” *Thin Solid Films*, tom 263, nr 1, p. 54–64, 1995.
- [121] A. A. Galuska, J. C. Uht i N. Marquez, „Reactive and nonreactive ion mixing of Ti films on carbon substrates,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, tom 6, nr 1, p. 110–122, 1988.
- [122] J. H. Na, M. Kitamura, D. Lee i Y. Arakawa, „High performance flexible pentacene thin-film transistors fabricated on titanium silicon oxide gate dielectrics,” *Appl. Phys. Lett.*, tom 90, p. 163514, 2007.
- [123] P. Chowdhury, H. C. Barshilia, N. Selvakumar, B. Deepthi, K. S. Rajam, A. R. Chaudhuri i S. B. Krupanidhi, „The structural and electrical properties of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by thermal oxidation,” *Physica B: Condensed Matter*, tom 403, p. 3718–3723, 2008.
- [124] S. Bouguerra, A. Gavina, M. Ksibi, M. da-G. Rasteiro, T. Rocha-Santos i R. Pereira, „Ecotoxicity of titanium silicon oxide (TiSiO<sub>4</sub>) nanomaterial for terrestrial plants and soil invertebrate species,” *Ecotoxicology and Environmental Safety*, tom 129, p. 291–301, 2016.
- [125] M. Dasog, L. F. Smith, T. K. Purkait i J. G. C. Veinot, „Low temperature synthesis of silicon carbide nanomaterials using a solid-state method,” *Chem. Commun.*, tom 49, nr 62, p. 7004–7006, 2013.
- [126] G. M. Ingo, S. Dirè i F. Babonneau, „XPS studies of SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> powders prepared by sol-gel process,” *Appl. Surf. Sci.*, tom 70–71, p. 230–234, 1993.
- [127] M. V. Kuznetsov, J. F. Zhuravlev i V. A. Gubanov, „XPS analysis of adsorption of oxygen molecules on the surface of Ti and TiN<sub>x</sub> films in vacuum,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, tom 58, nr 3, p. 169–176, 1992.
- [128] M. Magnuson, E. Lewin, L. Hultman i U. Jansson, „Electronic structure and chemical bonding of nanocrystalline-TiC/amorphous-C nanocomposites,” *Phys. Rev. B*, tom 80, nr 23, p. 235108, 2009.
- [129] S. Hembacher, F. J. Giessibl, J. Mannhart i C. F. Quate, „Revealing the hidden atom in graphite by low-temperature atomic force microscopy,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, tom 100, nr 22, p. 12539–12542, 2003.

- [130] A. Ganguly, S. Sharma, P. Papakonstantinou i J. Hamilton, „Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution In Situ X-ray-Based Spectroscopies,” *J. Phys. Chem. C*, tom 115, nr 34, p. 17009–17019, 2011.
- [131] J. R. Pitts, T. M. Thomas, A. W. Czanderna i M. Passler, „XPS and ISS of submonolayer coverage of Ag on SiO<sub>2</sub>,” *Appl. Surf. Sci.*, tom 26, nr 1, p. 107–120, 1986.
- [132] F. Sirotti, M. De Santis i G. Rossi, „Synchrotron-radiation photoemission and x-ray absorption of Fe silicides,” *Phys. Rev. B*, tom 48, nr 11, p. 8299–8306, 1993.
- [133] B. Ramezanzadeh, Z. Haeri i M. Ramezanzadeh, „A facile route of making silica nanoparticles-covered graphene oxide nanohybrids (SiO<sub>2</sub>-GO); fabrication of SiO<sub>2</sub>-GO/epoxy composite coating with superior barrier and corrosion protection performance,” *Chem. Eng. J.*, tom 303, p. 551–528, 2016.
- [134] D. Pierucci, H. Sediri, M. Hajlaoui, E. Velez-Fort, Y. J. Dappe, M. G. Silly, R. Belkhou, A. Shukla, F. Sirotti, N. Gogneau i A. Ouerghi, „Self-organized metal-semiconductor epitaxial graphene layer on off-axis 4H-SiC(0001),” *Nano Res.*, tom 8, nr 3, p. 1026–1037, 2015.
- [135] G. Rius, N. Camara, P. Godignon, F. Pérez-Murano i N. Mestres, „Nanostructuring of epitaxial graphene layers on SiC by means of field-induced atomic force microscopy modification,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, tom 27, nr 6, p. 3149, 2009.
- [136] K. Gajewski, D. Kopiec, M. Moczala, A. Piotrowicz, M. Zielony, G. Wielgoszewski, T. Gotszalk i W. Strupiński, „Scanning probe microscopy investigations of the electrical properties of chemical vapor deposited graphene grown on a 6H-SiC substrate,” *Micron*, tom 68, p. 17–22, 2015.
- [137] I. Pasternak, P. Dabrowski, P. Ciepielewski, V. Kolkovsky, Z. Klusek, J. M. Baranowski i W. Strupinski, „Large-area high-quality graphene on Ge(001)/Si(001) substrates,” *Nanoscale*, tom 8, nr 21, p. 11241–11247, 2016.

- [138] J. M. Urban, P. Dąbrowski, J. Binder, M. Kopciuszyński, A. Wysmołek, Z. Klusek, M. Jałochowski, W. Strupiński i J. M. Baranowski, „Nitrogen doping of chemical vapor deposition grown graphene on 4H-SiC (0001),” *J. Appl. Phys.*, tom 115, nr 23, p. 233504, 2014.
- [139] G. Kowalski, M. Tokarczyk, P. Dąbrowski, P. Ciepielewski, M. Możdżonek, W. Strupiński i J. M. Baranowski, „New X-ray insight into oxygen intercalation in epitaxial graphene grown on 4H-SiC(0001),” *J. Appl. Phys.*, tom 117, nr 10, p. 105301, 2015.
- [140] K. Grodecki, I. Jozwik, J. M. Baranowski, D. Teklinska i W. Strupinski, „SEM and Raman analysis of graphene on SiC(0001),” *Micron*, tom 80, p. 20–23, 2016.
- [141] M. Szybowicz i A. Dychalska, „Charakteryzacja struktur grafenowych na podłożach stałych metodami spektroskopowymi,” *LAB Lab. Apar. Badania*, tom 21, nr 4, p. 20–27, 2016.
- [142] A. Hakki, L. Yang, F. Wang i D. E. Macphee, „The Effect of Interfacial Chemical Bonding in TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Composites on Their Photocatalytic NO<sub>x</sub> Abatement Performance,” *J. Vis. Exp.*, nr 125, 2017.
- [143] D. Wrana, C. Rodenbücher, B. R. Jany, O. Kryshtal, G. Cempura, A. Kruk, P. Indyka, K. Szot i F. Krok, „A bottom-up process of self-formation of highly conductive titanium oxide (TiO) nanowires on reduced SrTiO<sub>3</sub>,” *Nanoscale*, tom 11, nr 1, p. 89–97, 2019.
- [144] A. Bhattacharya, S. Bhattacharya, C. Majumder i G. P. Das, „Transition-Metal decoration enhanced room-temperature hydrogen storage in a defect-modulated graphene sheet,” *J. Phys. Chem. C*, tom 114, nr 22, p. 10297–10301, 2010.
- [145] H. Moriceau, F. Rieutord, F. Fournel, Y. L. Tiec, L. D. Cioccio, C. Morales, A. M. Charvet i C. Deguet, „Overview of recent direct wafer bonding advances and applications,” *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, tom 1, nr 4, p. 043004, 2011.
- [146] S. Wang, Y. Zhang, N. Abidi i L. Cabrales, „Wettability and Surface Free Energy of Graphene Films,” *Langmuir*, tom 25, nr 18, p. 11078–11081, 2009.
- [147] L. Li, W. Jin, H. Yang, K. Gao, P. Guo, X. Pang i A. A. Volinsky, „First principles calculations study of crystallographic orientation effects on SiC/Ti and SiC/Cr interfaces,” *Microelectron. Reliab.*, tom 83, p. 119–126, 2018.

## SPIS RYSUNKÓW

Rys. 1. Komórki elementarne, dwóch alotropowych faz metalicznego tytanu, gdzie: (a) przedstawia fazę $\alpha$ , natomiast (b) wysokotemperaturową fazę $\beta$ (stałe sieci krystalograficznej na podstawie [3]). .....	9
Rys. 2. Struktury komórek elementarnych: (a) rutyłu, (b) anatazu i (c) brukitu (schematy zostały wykonane przy pomocy programu „Vesta jp-minerals” – [10]; kolor niebieski to tlen natomiast czerwony – tytan). .....	10
Rys. 3. Przykłady rutyłu $\text{TiO}_2$ dla: (a) płaszczyzny (001), (b) (100) oraz (c) (110), gdzie kolor niebieski to tlen, a czerwony – tytan [15]; widok z boku.....	12
Rys. 4. Temperaturowa zależność współczynnika dyfuzji metali do wnętrza rutyłu $\text{TiO}_2$ [17]. .....	13
Rys. 5. Diagram fazowy przedstawiający możliwe zestawienia tytan-tlen (zaczepnięte z [21]).....	14
Rys. 6. Schemat przedstawiający dyfuzję atomów X oraz Y zainicjowana temperaturą.....	15
Rys. 7. Struktura krystaliczna podłoża Si(100) (stałe sieci krystalograficzne na podstawie [28]). ..	17
Rys. 8. Topografie AFM dla podłoża $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ o rozmiarze $3,7 \mu\text{m} \times 3,7 \mu\text{m}$ (a) wraz z zaznaczonym przekrojem poprzecznym (b). .....	18
Rys. 9. Schemat struktury heksagonalnej grafitu typu: (a) ABA i (b) ABC (uwzględniając [32] i [33]). .....	19
Rys. 10. Topografie STM dla podłoża HOPG(0001) o rozmiarze $1,2 \mu\text{m} \times 1,2 \mu\text{m}$ (a) wraz z zaznaczonymi tarasami, gdzie: (b) to pojedyncze tarasy o $h_1 = 0,40 \text{ nm}$ i $h_2 = 0,34 \text{ nm}$ oraz (c) $H = 4,08 \text{ nm}$ . .....	20
Rys. 11. Zestawienie przedstawiające: (a) schemat pojedynczej warstwy grafenu (przy uwzględnieniu [32] i [33]) oraz (b) topografia STM (obraz zaczerpnięty z [39]). .....	21
Rys. 12. Schemat budowy OLEDu przy zastosowaniu: katody składającej się z TMO ( $\text{TiO}_{2-x}$ ) osadzanego na powierzchni grafenu/ $\text{SiC}(0001)$ , warstw organicznych oraz anody będącej Au. ....	22
Rys. 13. Schemat przedstawiający jonową preparatykę cienkich warstw.....	24
Rys. 14. Zdjęcie: (a) napyłarki Quorum 150T (ilustracja zaczerpnięte ze strony producenta tj. <a href="http://www.quorumtech.com/q150t-turbo-pumped-sputter-coatercarbon-coater">www.quorumtech.com/q150t-turbo-pumped-sputter-coatercarbon-coater</a> ) i (b) systemu próżniowego MED 020 (prod. Bal-Tec).....	25
Rys. 15. Wykres przedstawiający energię wybitych jonów do wydajności w przypadku jonowej preparatyki cienkich warstw dla wybranych metali, w tym Ti (zaczerpnięte z [53]).....	26
Rys. 16. Schemat przedstawiający aspekt wybijania $\text{Ti}/\text{TiO}_2$ (2) z tarczy (3) przy pomocy jonów $\text{Ar}^+$ o napięciu $\sim 300\text{V}$ (1). .....	26

Rys. 17. Porównanie widm XPS dla miedzi zaobserwowanych przy zastosowaniu promieniowania $K\alpha$ Al (górze) oraz $K\alpha$ Mg (dół) [54]. .....	27
Rys. 18. Schemat przedstawiający wybitcie elektronu 1s za pomocą wiązki promieniowania X. ....	28
Rys. 19. Uzyskane widmo XPS dla podłoża grafen/4H-SiC(0001), wraz z stężeniem atomowym dla linii O 1s, C 1s i Si 2p. ....	29
Rys. 20. Schemat blokowy XPS, w którym: (1) źródło promieniowania X, (2) próbka, (3) system ogniskowania wybitych elektronów, (4) analizator i (5) detektor. ....	30
Rys. 21. Schemat przedstawiający metodykę pomiaru widma Ramana, gdzie: (1) przedstawia źródło emitujące światło, (2) próbka, (3) promieniowanie rozproszone oraz (4) detektor. ....	31
Rys. 22. Schemat mechanizmu rozproszenia Ramana wraz z zaznaczonymi składowymi. ....	32
Rys. 23. Schemat blokowy AFM, w którym: (1) laser, (2) dźwignia z ostrzem, (3) skaner piezoelektryczny, (4) badana próbka, (5) fotodiody oraz (6) detektor i układ kontroli sprzężenia zwrotnego. ....	34
Rys. 24. Zależność sił oddziaływania od odległości pomiędzy atomami wraz z schematem prowadzenia badań w trybie pracy: (A) z przerywanym kontaktem, (B) kontaktowym i (C) bez kontaktu. ....	35
Rys. 25. Uzyskany obraz stosowanej sondy AFM przy pomocy mikroskopu optycznego. ....	36
Rys. 26. Schemat przedstawiający tunelowanie elektronu dla: (a) polaryzacji ujemnej, w której elektron tuneluje z ostrza do próbki i (b) polaryzacja dodatnia – z próbki do sondy. ....	37
Rys. 27. Schemat przedstawiający nieskończoną studnię potencjału. ....	38
Rys. 28. Schemat przedstawiający skończoną studnię potencjału. ....	39
Rys. 29. Porównanie obu trybów pracy mikroskopu tunelowego, gdzie: (a) przedstawia tryb stałej odległości natomiast (b) tryb stałego prądu. ....	40
Rys. 30. Schematyczny rysunek przedstawiający proporcję pomiędzy zastosowaną sondą pomiarową oraz badaną próbką. ....	41
Rys. 31. Przykładowe obrazy SEM wytrawionych igieł wolframowych w roztworze NaOH o stężeniu 2 mole/litr wykonane w: (a) mikroskali z powiększeniem 500 x oraz (b) nanoskali – 100 kx z promieniem krzywizny ok. 30 nm. ....	41
Rys. 32. Badania XPS dla AuNSs/TiO <sub>2</sub> (001), w których przechodząc od dołu do góry przedstawione zostały widma uzyskane: #1 bezpośrednio po naniesieniu 3 nm Au na powierzchni rutylu TiO <sub>2</sub> (001), oraz po każdorazowym wygrzewaniu próbki przez 30 minut w systemie UHV przy temperaturach: #2 – 1073 K, #3 – 673 K oraz #4 – 873 K. ....	45
Rys. 33. Otrzymane widma XPS dla linii: (a) Au 4f, (b) Ti 2p, (c) O 1s oraz (d) C 1s zarejestrowane dla AuNSs/TiO <sub>2</sub> (001) (#1 – #4 jak poprzednio). ....	47

Rys. 34. Stężenie atomowe dla linii Au 4f, Ti 2p, O 1s i C 1s. Przechodząc od lewej do prawej, przedstawione zostały wartości uzyskane bezpośrednio po naniesieniu 3 nm złota na powierzchni rutyłu TiO <sub>2</sub> (001) w RT (293 K) oraz po zastosowaniu 30 minutowego wygrzewania próbki w systemie UHV w temperaturach: 1073 K, 673 K i 873 K.....	49
Rys. 35. Uzyskana topografia STM o rozmiarze 300 nm × 300 nm dla AuNSs/TiO <sub>2</sub> (001) wykonana po pełnej sekwencji wygrzewania próbki.....	50
Rys. 36. Obraz SEM dla powstałych nanostruktur Au na powierzchni TiO <sub>2</sub> (001).....	52
Rys. 37. Widmo GI-XRD zarejestrowane dla AuNSs/TiO <sub>2</sub> (001) po zastosowaniu pełnej sekwencji wygrzewania próbki w systemie UHV.....	55
Rys. 38. Badania XPS dla PtNSs/TiO <sub>2</sub> (001), w których przechodząc od dołu do góry przedstawione zostały widma uzyskane: #1 bezpośrednio po naniesieniu 3 nm Pt na powierzchni TiO <sub>2</sub> (001), oraz po każdorazowym wygrzewaniu próbki przez 30 minut w systemie UHV przy temperaturach: #2 – 1073 K, #3 – 673 K oraz #4 – 873 K.....	56
Rys. 39. Otrzymane widma XPS dla linii: (a) Pt 4f, (b) Ti 2p, (c) O 1s oraz (d) C 1s zarejestrowane dla PtNSs/TiO <sub>2</sub> (001) (#1 – #4 jak poprzednio). ....	57
Rys. 40. Stężenie atomowe dla linii Pt 4f, Ti 2p, O 1s i C 1s. Przechodząc od lewej do prawej, przedstawione zostały wartości uzyskane bezpośrednio po naniesieniu 3 nm platyny na powierzchni TiO <sub>2</sub> (001) w RT (293 K) oraz po zastosowaniu 30 minutowego wygrzewania próbki w systemie UHV w temperaturach: 1073 K, 673 K i 873 K.....	58
Rys. 41. Uzyskana topografia STM o rozmiarze 300 nm × 300 nm dla PtNSs/TiO <sub>2</sub> (001).....	60
Rys. 42. Obraz SEM dla powstałych nanostruktur Pt na powierzchni TiO <sub>2</sub> (001). ....	61
Rys. 43. Widmo GI-XRD zarejestrowane dla PtNSs/TiO <sub>2</sub> (001) po zastosowaniu pełnej sekwencji wygrzewania próbki w systemie UHV.....	63
Rys. 44. Stężenie atomowe dla linii Ti 2p, Si 2p, O 1s oraz C 1s. Przechodząc od lewej do prawej, przedstawione zostały widma uzyskane: #1 bezpośrednio po jonowym naniesieniu tytanu na Si (100) w RT, #2 po 15 minutach grzania w temp. 700 K, #3 20 minut w 900 K, #4 15 minut przy temp. 1050 K, #5 30 minut w 1050 K, #6 60 minut w temp. 1050 K oraz #7 po 3 minutowym wystawieniu interfejsu na działanie powietrza atmosferycznego.....	67
Rys. 45. Otrzymane widma XPS dla linii: (a) Ti 2p, (b) Si 2p, (c) O 1s oraz (d) C 1s zarejestrowane po naniesieniu tytanu/tlenku tytanu na podłożu Si(100) (#1 – #7 jak poprzednio).....	69
Rys. 46. Uzyskane topografie AFM o rozmiarze 5 μm × 5 μm oraz 1 μm × 1 μm (wstawka): (a) bezpośrednio po naniesieniu 3 nm tytanu/tlenku tytanu na podłożu SiO <sub>2</sub> /Si(100) wraz z zaznaczonym przekrojem poprzecznym (b) i (c) po pełnej sekwencji ogrzewania interfejsu w systemie UHV wraz z zaznaczonym przekrojem poprzecznym (d). ....	73

Rys. 47. Stężenie atomowe dla linii Ti 2p, O 1s oraz C 1s (#1 – #7 jak poprzednio). .....	74
Rys. 48. Otrzymane widma XPS dla linii: (a) Ti 2p, (b) O 1s oraz (c) C 1s zarejestrowane po naniesieniu tytanu/tlenku tytanu na podłożu HOPG(0001) (#1 – #7 jak poprzednio).....	76
Rys. 49. Uzyskane topografie AFM o rozmiarze 5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ oraz 1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ (wstawka): (a) bezpośrednio po naniesieniu 3 nm tytanu/tlenku tytanu na podłożu HOPG(0001) wraz z zaznaczonym przekrojem poprzecznym (b) i (c) po pełnej sekwencji ogrzewania interfejsu w systemie UHV wraz z zaznaczonym przekrojem poprzecznym (d). .....	79
Rys. 50. Stężenie atomowe dla linii Ti 2p, Si 2p, O 1s oraz C 1s (#1 – #7 jak poprzednio). .....	81
Rys. 51. Otrzymane widma XPS dla linii: (a) Ti 2p, (b) Si 2p, (c) O 1s oraz (d) C 1s zarejestrowane po naniesieniu tytanu/tlenku tytanu na podłożu grafen/4H-SiC(0001) (#1 – #7 jak dotąd). .....	82
Rys. 52. Uzyskane topografie AFM o rozmiarze 5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ oraz 1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ (wstawka): (a) bezpośrednio po naniesieniu 3 nm tytanu/tlenku tytanu na podłożu grafen/4H-SiC(0001) wraz z zaznaczonym przekrojem poprzecznym (b) i (c) po pełnej sekwencji wygrzewania próbki w systemie UHV wraz z zaznaczonym przekrojem poprzecznym (d). .....	85
Rys. 53. Spektroskopia Ramana dla: #1 referencyjnego podłoża grafen/4H-SiC(0001) oraz #2 widma uzyskanego po pełnej sekwencji ogrzewania interfejsu w systemie UHV. ....	87
Rys. 54. Uzyskane spektroskopia Ramana dla badanych interfejsów (#1 – #3 jak poprzednio). .....	89

## SPIS TABEL

Tabela 1. Dane krystalograficzne dla struktur krystalicznych dwutlenku tytanu [11].....	11
Tabela 2. Wyznaczone parametry STM, SEM oraz XPS dla próbki AuNSs/TiO <sub>2</sub> .....	54
Tabela 3. Wyznaczone parametry STM, SEM oraz XPS dla próbki PtNSs/TiO <sub>2</sub> . ....	62
Tabela 4. Wyznaczony parametr (Ti/O) <sub>całk</sub> dla zaobserwowanych tlenków/związków tytanu.....	71
Tabela 5. Wyznaczony parametr (Ti/O) <sub>całk</sub> dla zaobserwowanych tlenków tytanu. ....	77
Tabela 6. Wyznaczony parametr (Ti/O) <sub>całk</sub> dla zaobserwowanych tlenków/związków tytanu.....	84
Tabela 7. Zestawienie parametrów zastosowanych przy jonowym nanoszeniu tytanu/tlenku tytanu na podłożu grafen/4H-SiC(0001). .....	88

## DOROBEK NAUKOWY

### Publikacje:

- 1) A. Busiakiewicz, A. Kisielewska, I. Piwoński, D. Batory, K. Pabianek, “Formation of gold and platinum nanostructures on rutile  $\text{TiO}_2(001)$  by thermal treatment of thin films in vacuum”, *Vacuum*, vol. 163, pp. 248–254, 2019, doi :10.1016/j.vacuum.2019.02.026, if: 2,906,
- 2) K. Pabianek, P. Krukowski, K. Polański, P. Ciepielewski, J.M. Baranowski, M. Rogala, W. Kozłowski, A. Busiakiewicz, “Interactions of Ti and its oxides with selected surfaces: Si(100), HOPG(0001) and graphene/4H-SiC(0001)”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 397, p. 126033, 2020, doi : 10.1016/j.surfcoat.2020.126033, if: 3,784.
- 3) P. J. Kowalczyk, P. Krukowski, D. A. Kowalczyk, K. Pabianek, I. Lutsyk, M. Rogala, P. Dąbrowski, A. Busiakiewicz, M. Piskorski, W. Kozłowski, B. Łuszczynska, R. Udovytyska, J. Jung, J. Ulański, J. Baranowski, S. A. Brown, G. Bian, “Elastyczne ogniwa fotowoltaiczne na bazie materiałów dwuwymiarowych i ich hybryd”, *przegląd elektrotechniczny*, ISSN 0033-2097, R. 98 Nr 2/2022, doi: 10.15199/48.2022.02.26,

### Prezentacje na konferencjach

- 1) Z. Klusek, I. Lutsyk, D.A. Kowalczyk, K. Pabianek, P. Dąbrowski, M. Rogala, A. Busiakiewicz, P. Krukowski, P.J. Kowalczyk, W. Kozłowski, J. Ulański, J. Jung, G. Wiosna-Satyga, *Grafenowe układy hybrydowe: fizyka, wytwarzanie, zastosowanie*, XXI Kryształ Molekularne 2018, 03 – 07 września 2018 Łódź-Kolumna, Polska – oral,
- 2) A. Busiakiewicz, A. Kisielewska, I. Piwoński, K. Pabianek, *Wytwarzanie oraz właściwości nanostruktur Au i Pt na podłożu  $\text{TiO}_2(001)$* , X Seminarium Badań prowadzone metodami skaningowej mikroskopii bliskich oddziaływań STM/AFM 2018, 28 listopada – 02 grudnia 2018, Zakopane, Polska – poster,
- 3) K. Pabianek, A. Busiakiewicz, P. Ciepielewski, E.Z. Frątczak, P. Dąbrowski, P.J. Kowalczyk, W. Kozłowski, M. Rogala, M. Piskorski, Z. Klusek, *Badanie oddziaływania tytanu oraz jego tlenków z podłożami: Si(100), HOPG i grafen/SiC dla zastosowań w technologii OLED*, X Seminarium Badań prowadzone metodami skaningowej mikroskopii bliskich oddziaływań STM/AFM 2018, 28 listopada – 02 grudnia 2018, Zakopane, Polska – poster,



- 4) P.J. Kowalczyk, W. Kozłowski, A. Busiakiewicz, M. Rogala, P. Dąbrowski, S. Pawłowski, J. Czerwińska, E.Z. Frątczak, M. Piskorski, P. Krukowski, D.A. Kowalczyk, K. Pabianek, I. Lutsyk, Z. Klusek, *Struktura elektronowa bizmutenu*, X Seminarium Badań prowadzone metodami skaningowej mikroskopii bliskich oddziaływań STM/AFM 2018, 28 listopada – 02 grudnia 2018, Zakopane, Polska – poster,
- 5) E.Z. Frątczak, D.A. Kowalczyk, K. Pabianek, P. Dąbrowski, M. Rogala, J. Czerwińska, T. Kłab, W. Kozłowski, A. Busiakiewicz, P.J. Kowalczyk, Z. Sieradzi, Z. Klusek, *Wykorzystanie technik skaningowej mikroskopii bliskich oddziaływań do badań wielowarstwowych wydruków Ink-Jet na potrzeby elektroniki elastycznej*, X Seminarium Badań prowadzone metodami skaningowej mikroskopii bliskich oddziaływań STM/AFM 2018, 28 listopada – 02 grudnia 2018, Zakopane, Polska – poster,
- 6) K. Pabianek, A. Busiakiewicz, P. Ciepiewski, P. Krukowski, M. Piskorski, E.Z. Frątczak, P. Dąbrowski, P.J. Kowalczyk, W. Kozłowski, M. Rogala, Z. Klusek, *Titanium and its oxides on selecter surfaces: silicon(100), graphite(0001) and graphene/4H-SiC(0001) for applications in OLED technology*, 9th International Workshop on Surface Physics, 24–28 czerwca 2019, Trzebnica (konferencja międzynarodowa), Polska – poster,
- 7) A. Busiakiewicz, K. Pabianek, A. Kisielewska, I. Piwoński, W. Kozłowski, Z. Klusek, *TiO<sub>2</sub>: from reversible segregation of transition metal nanostructures for photocatalysis to modification of graphene for OLED technology*, 9th International Workshop on Surface Physics, 24 – 28 czerwca 2019, Trzebnica (konferencja międzynarodowa), Polska – oral,
- 8) P.J. Kowalczyk, P. Krukowski, D.A. Kowalczyk, K. Pabianek, I. Lutsyk, M. Rogala, P. Dąbrowski, A. Busiakiewicz, M. Piskorski, W. Kozłowski, B. Łuszczynska, R. Udovytska, J. Jung, J. Ulański, J. M. Baranowski, S.A. Brown, G. Bian *Elastyczne ogniwa fotowoltaiczne na bazie materiałów dwuwymiarowych i ich hybryd (ORAL)*, XX Krajowa Konferencja Elektroniki 05 - 09 września 2021, Darłowo, Polska

## Granty

Praca powstawała przy wsparciu grantu NCN OPUS-11: Hybrydowy układ grafen-tlenek metalu przejściowego: synteza i zastosowanie jako anody oraz katody w organicznych diodach emitujących światło, 2016/21/B/ST5/00984,