

**Estudo da Estrutura de Nanoilhas de Grafeno por
Microscopia de Varredura por Tunelamento**

Sofia de Oliveira Parreiras

Junho de 2017

Estudo da Estrutura de Nanoilhas de Grafeno por Microscopia de Varredura por Tunelamento

Sofia de Oliveira Parreiras

Orientador: Prof. Dr. Roberto Magalhães Paniago

Co-Orientadores: Dr. Aitor Mugarza, Prof. Dr. Maximiliano Delany Martins

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Física.

Junho de 2017

“É um paradoxo, ainda verdadeiro, dizer que quando mais nós sabemos mais ignorantes nos tornamos no senso absoluto, pois é somente através da iluminação que nos tornamos conscientes de nossas limitações. Precisamente um dos resultados mais gratificantes da evolução intelectual é a abertura contínua de novas e maiores perspectivas. ”

Nikola Tesla

AGRADECIMENTOS

Deixo aqui meu agradecimento a todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho. Em especial agradeço aos meus pais pelo apoio incondicional. Ao Dr. Roberto Paniago pela oportunidade e por todo apoio e confiança. Ao Dr. Maximiliano Martins pela orientação e amizade ao longo de todos esses anos. Ao Dr. Aitor Mugarza pela oportunidade, pelos ensinamentos e por ter me recebido tão bem em seu grupo. Ao Dr. Gustavo Ceballos pelas sugestões valiosas e ajuda com os problemas que ninguém mais conseguia resolver. Ao Dr. David Serrate pela paciência e ajuda inestimável no período que passei em Zaragoza. A Dra. Aran Garcia-Lekue pelas simulações de DFT. A todos os colegas da Física, do ICN e do CDTN, muitos para citar nominalmente, mas especialmente ao Michele e ao César, colaboradores neste trabalho. Ao Pedro Paniago pelo programa de correção de distorções nas imagens de STM. Às agências de fomento CNPq, Capes e Fapemig pelo apoio financeiro.

RESUMO

O crescimento epitaxial de grafeno sobre superfícies metálicas é um método promissor para o desenvolvimento de aplicações tecnológicas. Devido à pequena diferença entre parâmetros de rede e à forte interação, o substrato de Ni(111) é particularmente interessante para o crescimento controlado de nanoilhas isoladas de grafeno com morfologias bem definidas (triangulares ou hexagonais). A redução do tamanho para a escala nanométrica altera os mecanismos de nucleação estabilizando diferentes tipos de bordas, dependendo do empilhamento atômico, e alterando o equilíbrio de energia do sistema. Com isso é possível preparar estruturas que são restritas à nanoescala motivando estudos de crescimento para controlá-las.

Neste trabalho imagens de alta resolução de microscopia de varredura por tunelamento foram utilizadas para estudar nanoilhas de grafeno crescidas sobre Ni(111) por deposição por vapor químico e sujeitas a diferentes temperaturas de recozimento. Foram determinadas as configurações de empilhamento atômico, fronteiras de domínios e a estrutura de bordas das nanoilhas. Foi descoberto um mecanismo não-convencional de preparação que separa os regimes térmicos de crescimento, reconstrução de bordas e configuração final de empilhamento. Isto leva a nanoilhas com morfologias que são incompatíveis com a sua simetria de empilhamento. Ilhas inteiras têm suas configurações de empilhamento deslocadas durante o resfriamento, enquanto que outras apresentam transições contínuas nas bordas. Uma análise estatística da estrutura de domínios revela como ilhas policristalinas com estruturas irregulares podem ser modificadas através de tratamentos térmicos permitindo selecionar a forma de ilhas com um tipo de empilhamento predominante.

Adicionalmente, foi estudado o efeito da formação de ligas de superfície nas propriedades estruturais de nanoilhas de grafeno. Ligas Fe-Ni e Co-Ni modificam o equilíbrio de energia das bordas, o que leva a uma alteração na morfologia das ilhas. Foi observado que as ilhas preparadas sobre ligas apresentam, em geral, uma estrutura policristalina, porém a distribuição de domínios é alterada.

ABSTRACT

The epitaxial growth of graphene over metallic surfaces is one of the promising methods for the developing of technological applications. Due to the small mismatch between the two lattices and the strong interaction, the Ni(111) substrate is particularly interesting for the controlled growth of isolated graphene nanoislands with well-defined morphologies (triangular or hexagonal). The size reduction to the nanometer scale modifies the nucleation and growth mechanisms stabilizing different types of edges depending on the atomic stacking. This offers the possibility to synthesize structures that are exclusive to the nanoscale, but also calls for fundamental growth studies in order to control them.

High-resolution Scanning Tunneling Microscopy images were used to study graphene nanoislands grown on Ni(111) by chemical vapor deposition and post-annealing at different temperatures. The atomic stacking configurations, domain boundaries, and edge structure of the nanoislands were determined. We find a non-conventional multistep mechanism that separates the thermal regimes for growth, edge reconstruction, and final stacking configuration, leading to nanoisland morphologies that are incompatible with their stacking symmetry. Whole islands shift their stacking configuration during cooling down, and others present continuous transitions at the edges. A statistical analysis of the domain structures obtained at different annealing temperatures reveals how polycrystalline, ill-defined structures heal into shape-selected islands of a single predominant stacking.

Additionally, the effect of the surface alloying on the structural properties of graphene nanoislands was investigated. Fe-Ni and Co-Ni alloys modify the energy equilibrium of the edges, leading to changes on the islands morphologies. It was observed that the islands prepared on alloys, in general, exhibit a polycrystalline structure, but the distribution of domains is altered.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2. ESTRUTURA E PROPRIEDADES DO GRAFENO	6
2.1. Estrutura cristalina do grafeno	6
2.2. Estrutura eletrônica do grafeno.....	7
2.3. Grafeno epitaxial em superfícies metálicas	10
2.4. Mecanismo de crescimento do grafeno.....	11
2.5. Interação grafeno/metálico.....	12
2.6. Intercalação na interface grafeno/metálico.....	13
CAPÍTULO 3. NANOESTRUTURAS DE GRAFENO SOBRE Ni(111)	15
3.1. Estrutura do grafeno sobre Ni(111).....	15
3.2. Estrutura de domínios	19
3.3. Preparação de grafeno sobre Ni(111).....	21
3.4. Efeito da temperatura em nanoilhas de grafeno sobre Ni(111).....	23
3.5. Estrutura atômica de nanoilhas de grafeno sobre Ni(111).....	26
3.6. Dinâmica do crescimento de nanoilhas de grafeno sobre Ni(111).....	29
3.7. Sumário	33
CAPÍTULO 4. MATERIAIS E MÉTODO	35
4.1. Aparato experimental.....	35
4.1.1. Laboratório de Espectroscopia Hiperfina e Física de Superfície – UFMG/Belo Horizonte	35
4.1.2. Grupo de Manipulação Atômica e Espectroscopia - ICN2/Barcelona.....	37
4.2. Preparação das amostras	38
4.3. Caracterização das amostras.....	39
4.3.1. Microscopia de Varredura por Tunelamento	39
4.3.2. Difração de Elétrons de Baixa Energia.....	43
4.3.3. Espectroscopia de Elétrons Auger	44
4.4. Análise dos resultados de STM.....	45
CAPÍTULO 5. MONOCAMADAS DE GRAFENO EM Ni(111)	49

5.1. Preparação do substrato de Ni(111).....	49
5.2. Crescimento de grafeno sobre Ni(111)	51
5.3. Intercalação de ferro na interface de Gr/Ni(111).....	57
<u>CAPÍTULO 6. MORFOLOGIA E ESTRUTURA ATÔMICA DE NANOILHAS DE GRAFENO SOBRE Ni(111)</u>	60
6.1. Identificação de domínios.....	63
6.2. Morfologia das nanoilhas top-fcc e top-hcp.....	66
6.3. Morfologia com simetria proibida das ilhas bridge-top.....	69
6.4. Fronteiras de domínios.....	72
6.5. Ilhas embebidas.....	76
6.6. Domínios Rodados.....	78
<u>CAPÍTULO 7. EVOLUÇÃO DA ESTRUTURA DE DOMÍNIOS COM A TEMPERATURA</u>	81
7.1. Metodologia para identificar transições de domínios.....	81
7.2. Influência da temperatura na estrutura de domínios.....	86
<u>CAPÍTULO 8. INTERCALAÇÃO NA INTERFACE DE NANOILHAS DE Gr/Ni(111)</u>	90
8.1. Calibração da taxa de deposição.....	90
8.2. Intercalação de Fe.....	91
8.2.1. Estrutura atômica das nanoilhas após a intercalação de ferro.....	95
8.2.2. Estado de interface após a intercalação de ferro.....	97
<u>CAPÍTULO 9. NANOILHAS DE GRAFENO SOBRE Fe-Ni/Ni(111)</u>	99
9.1. Padrão Moiré da liga Fe-Ni.....	99
9.2. Estrutura das nanoilhas de grafeno sobre Fe-Ni.....	102
<u>CAPÍTULO 10. NANOILHAS DE GRAFENO SOBRE Co-Ni/Ni(111)</u>	108
10.1. Estrutura das nanoilhas de grafeno sobre Co-Ni.....	109
<u>CAPÍTULO 11. CONCLUSÕES</u>	113

<u>ANEXO A – EXEMPLOS DE ANÁLISE DA ESTRUTURA</u>	<u>117</u>
<u>ANEXO B – SIMULAÇÕES DE DFT</u>	<u>128</u>
<u>REFERÊNCIAS</u>	<u>129</u>

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

O silício tem sido extremamente importante no desenvolvimento da tecnologia de semicondutores, principalmente no que se refere a dispositivos eletrônicos. No entanto, a evolução exponencial descrita pela Lei de Moore para a eletrônica baseada em silício está próxima de atingir os limites fundamentais das escalas físicas. Isso leva à necessidade de novos materiais que possibilitem uma continuação no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos. O grafeno (Gr) é um material que tem sido proposto como candidato para tecnologias complementares ao silício [1-3]. O grafeno é um material com uma única camada atômica de espessura, composto por átomos de carbono ordenados em uma estrutura de colmeia.

Em 2004 Novoselov et al. relataram a produção pela primeira vez de grafeno isolado de alta qualidade e estável em condição ambiente [4]. Isto, juntamente com as suas propriedades estruturais e eletrônicas únicas, tornou o grafeno um dos tópicos científicos mais estudados [5]. A estrutura eletrônica do grafeno possui propriedades especiais e incomuns. Seus portadores de carga são férmions de Dirac que não possuem massa e atuam como partículas relativísticas. Isto leva a novos fenômenos físicos como, por exemplo, o Efeito Hall Quântico Anômalo [5,6]. Outra característica especial da estrutura eletrônica do grafeno é o ponto de Dirac, um ponto particular da Zona de Brillouin em que as bandas de condução e valência se tocam na Energia de Fermi [5]. Além dessas propriedades eletrônicas, o grafeno também é caracterizado por possuir rigidez mecânica, resistência e elasticidade, elevada condutividade elétrica e térmica, transparência e impermeabilidade a qualquer gás e baixa reatividade química [7]. Adicionalmente, o grafeno pode atuar como uma camada protetora em superfícies metálicas. Devido ao fato de ser pouco reativo e muito resistente contra a oxidação e reações químicas, o grafeno é ideal para inibir corrosões eletroquímicas em superfícies metálicas [5,8,9].

O uso do grafeno tem sido proposto em eletrônica na fabricação de transistores, dispositivos de armazenamento de energia, eletrodos, tintas condutoras, compósitos poliméricos, displays flexíveis e transparentes, bem como outros dispositivos eletrônicos [7]. O grande potencial de aplicações em eletrônica se deve à alta mobilidade dos elétrons, que não é significativamente afetada pela dopagem química e permanece alta mesmo em condições ambientes [3,4]. Essa propriedade única possibilita o desenvolvimento de, por exemplo, um transistor balístico que funcione em

temperatura ambiente [3]. Além disso, a sua impermeabilidade possibilita a aplicação em revestimentos protetores transparentes, impedindo a corrosão e outras reações com o ambiente [10,11]. O grafeno também pode ser utilizado, dentre outros, em dispositivos fotônicos, como fotodetectores, e em aplicações biomédicas, como biossensores eletroquímicos e óticos [10]. Já o óxido de grafeno pode ser facilmente funcionalizado para ser utilizado como alvo para administração de medicamentos ou agente fototérmico para o tratamento de câncer [12]. No caso de nanoestruturas de grafeno existe um grande potencial de aplicação em dispositivos eletrônicos como transistores [13], válvulas de spin [14], supercapacitores [15] e baterias iônicas de lítio [16].

Existem diversos métodos para a preparação de grafeno: esfoliação mecânica de grafite, esfoliação química, precipitação a partir de carbeto de silício, segregação do carbono dissolvido em metais e crescimento por deposição de vapor químico (CVD) em superfícies metálicas. Nos dois últimos, segregação e CVD, o grafeno cresce epitaxialmente sobre o substrato. O método de preparação mais promissor é o CVD por possibilitar o crescimento controlado de grafeno com alta qualidade e em larga escala [5]. No método CVD, um gás precursor, geralmente um hidrocarboneto, é decomposto, em um processo ativado pela temperatura, e o carbono dissolve no substrato. Em seguida o carbono segrega na superfície formando grafeno. Este método é muito utilizado na preparação de grafeno sobre metais de transição, já que estes atuam como catalisadores do processo.

O crescimento sobre superfícies ordenadas oferece a possibilidade de se obter grafeno epitaxial ou semi-epitaxial, e a variação do substrato permite alterar a interação metal-grafeno. Diferentes metais de transição têm sido utilizados como substrato na preparação por CVD, como Ni(111), Co(0001), Ru(0001), Rh(111), Pd(111), Ir(111), Pt(111) e Cu(111). No caso do Ni(111), a grande proximidade de seu parâmetro de rede com o do grafeno o torna um substrato ideal, em que a rede do grafeno se sobrepõe exatamente sobre a do níquel. Nos substratos em que isso não ocorre, a interação entre o grafeno e o metal depende da posição relativa dos átomos de carbono em relação ao substrato. Isso leva a um enrugamento do grafeno, gerando um padrão Moiré [17].

Dentre as questões importantes a serem compreendidas estão a determinação de como o grafeno interage com o metal e como a estrutura eletrônica do grafeno é alterada pelo metal, determinando, por exemplo, se o ponto de Dirac é ou não preservado. Deste modo, a escolha do substrato é uma forma de controlar as propriedades do grafeno, o que é essencial para o desenvolvimento de aplicações [5,18]. No caso do Ni, a forte

interação do grafeno com o substrato abre um *gap* de energia. As propriedades magnéticas também podem ser alteradas quando o grafeno é adsorvido em substratos ferromagnéticos [19]. Outra forma de modificar as propriedades do grafeno é através da intercalação de outros materiais na interface entre o grafeno e o substrato, o que pode levar ao aparecimento de fenômenos como a supercondutividade [18]. Na intercalação o material é depositado sobre o grafeno e desce para se posicionar na interface entre o grafeno e o substrato. Este processo geralmente ocorre com o auxílio de um tratamento térmico.

O crescimento epitaxial de grafeno em metais tem sido extensivamente estudado nos últimos anos, no entanto ainda está faltando uma completa compreensão de sua dinâmica de nucleação e crescimento. No caso do Gr/Ni(111) pode ocorrer o crescimento de domínios, ou seja, áreas com diferentes empilhamentos dos átomos de carbono em relação ao substrato. Esses domínios podem ser separados por regiões de transição, devido a distorções da rede, ou por uma fronteira bem definida, devido a defeitos na rede [20,21]. A relevância disto é maior quando o tamanho é reduzido para a escala nanométrica. No caso de nanoestruturas, o confinamento devido à presença de bordas e de fronteiras de domínios, e os mecanismos de nucleação e crescimento alteram a estabilidade e as propriedades do grafeno [22,23]. Dependendo da estrutura de bordas podem ser induzidos *gaps* de energia dependentes do tamanho [24-26] que alteram as respostas óticas e plasmônicas [27,28]. As bordas também podem levar ao surgimento de fenômenos como magnetismo de bordas unidimensional [29,30] ou filtragem de spins [31].

A pequena diferença entre os parâmetros de rede do grafeno e do Ni(111), e a forte interação entre eles possibilita o crescimento controlado de nanoilhas de grafeno com bordas bem definidas. É possível controlar a estrutura das bordas e selecionar sua forma através da temperatura [23,32]. A forte interação também determina a morfologia e pode estabilizar diferentes tipos de bordas: *armchair*, *zigzag* ou reconstruídas. O processo de preparação envolve a dosagem de propeno a temperatura ambiente, seguida por um tratamento térmico, entre 350 e 600 °C, para decompor o propeno e formar fases ordenadas de grafeno. Por último é feito um segundo tratamento térmico, entre 450 e 650 °C, em que a temperatura determina a forma e a distribuição de tamanho das ilhas. São formadas ilhas triangulares ou hexagonais combinando bordas *zigzag* e reconstruídas [23,32].

Além da morfologia e da estrutura de bordas, as propriedades eletrônicas das nanoilhas também são dependentes da estrutura cristalina interna e da estrutura de fronteiras entre domínios [33-37]. Existem dois tipos possíveis de transição entre domínios no grafeno: uma transição contínua ou uma fronteira de defeitos topológicos [20], sendo que em cada caso as propriedades eletrônicas vão ser afetadas de forma diferente. Na transição contínua ocorre uma distorção contínua e suave da rede atômica hexagonal do grafeno. Neste caso, as fronteiras desaparecem quando as ilhas são separadas do substrato. Já na transição por defeitos ocorre um reordenamento dos átomos na fronteira entre os domínios, em que podem ser formados pentágonos, heptágonos ou octógonos. Defeitos topológicos podem induzir *gaps* [33] ou canais condutores unidimensionais [21,38]. Assim, é muito importante controlar as configurações de empilhamento e as estruturas de bordas e domínios de nanoilhas de grafeno.

Neste trabalho foram preparadas ilhas por CVD seguido por um tratamento térmico. Em especial, é demonstrado que, através do ajuste da temperatura, é possível controlar a morfologia e as estruturas cristalina e de bordas. Foi realizado um estudo estatístico da dependência destas propriedades com a temperatura de preparação. Quando preparadas em temperaturas abaixo de 525 °C, as nanoilhas apresentam uma morfologia irregular e uma estrutura policristalina, composta por domínios com diferentes estruturas de empilhamento. Nesta situação podem ser observados dois tipos diferentes de fronteiras entre os domínios. Além disso foram observados pontos quânticos. Em temperaturas intermediárias, entre 525 e 575 °C, é demonstrado que o método de preparação leva a um mecanismo de crescimento em múltiplas etapas. Neste processo podem ser formadas ilhas com uma morfologia e uma estrutura de bordas que são inconsistentes com a simetria de empilhamento. Para temperaturas de preparação acima de 575 °C, as ilhas obtidas têm forma e estrutura de bordas bem-definidas e são predominantemente monocristalinas, ou seja, possuem uma única estrutura de empilhamento, predominantemente *top-fcc*. Com isso é possível selecionar a estrutura das ilhas através da temperatura de preparação.

Por último, foi estudado o efeito do substrato nas propriedades estruturais das nanoilhas. Foram realizados experimentos de intercalação de Fe na interface entre as nanoilhas e o substrato de Ni(111). Somente foi observada a intercalação de ilhas pequenas, sendo que a mesma estrutura das ilhas sobre Ni(111) foi mantida. As nanoilhas de grafeno também foram preparadas sobre ligas Fe-Ni e Co-Ni. A estrutura

crystalina, a morfologia e a estrutura de bordas das nanoilhas são modificadas quando as ilhas são preparadas sobre as ligas. No caso de Fe-Ni foi observado que estas propriedades dependem da espessura da liga, já para Co-Ni não existe uma dependência clara entre as propriedades das ilhas e a espessura da liga.

Esta tese está organizada da seguinte forma. No capítulo 2 são descritas propriedades estruturais e métodos de crescimento do grafeno, seguido de uma revisão bibliográfica sobre nanoilhas de grafeno no capítulo 3. No capítulo 4 são descritas a infraestrutura e as técnicas experimentais utilizadas. No capítulo 5 é apresentado um estudo do crescimento de monocamadas de grafeno sobre Ni(111) utilizando o método de CVD. Nos capítulos 6 e 7 são apresentados os resultados dos experimentos de STM em nanoilhas de grafeno sobre Ni(111) em que foram determinadas as propriedades estruturais e morfológicas, bem como o efeito da temperatura de preparação. O capítulo 8 contém os resultados relativos à intercalação de Fe na interface entre as nanoilhas de grafeno e o substrato de Ni(111). Nos capítulos 9 e 10 são apresentados os resultados da preparação de nanoilhas de grafeno sobre Fe-Ni e Co-Ni. Por último, no capítulo 11, são apresentadas as conclusões principais.

CAPÍTULO 2. ESTRUTURA E PROPRIEDADES DO GRAFENO

O átomo de carbono pode formar diferentes estruturas quimicamente estáveis que possuem propriedades distintas como: diamante, grafite, grafeno, nanotubos, fulereno, polímeros etc. Isso ocorre devido à presença de quatro elétrons de valência com energias muito próximas, o que facilita a hibridização, que pode ser sp , sp^2 ou sp^3 . O grafeno é uma estrutura bidimensional (2D) com hibridização do tipo sp^2 em que os átomos se organizam em uma rede planar em forma de colmeia (*honeycomb*) com um único átomo de espessura. O grafeno é a base para formação de outras estruturas baseadas em carbono com diferentes dimensionalidades: fulereno (0D), nanotubos de carbono (1D) e grafite (3D) [3,6]. Essas estruturas estão representadas na figura 2.1.

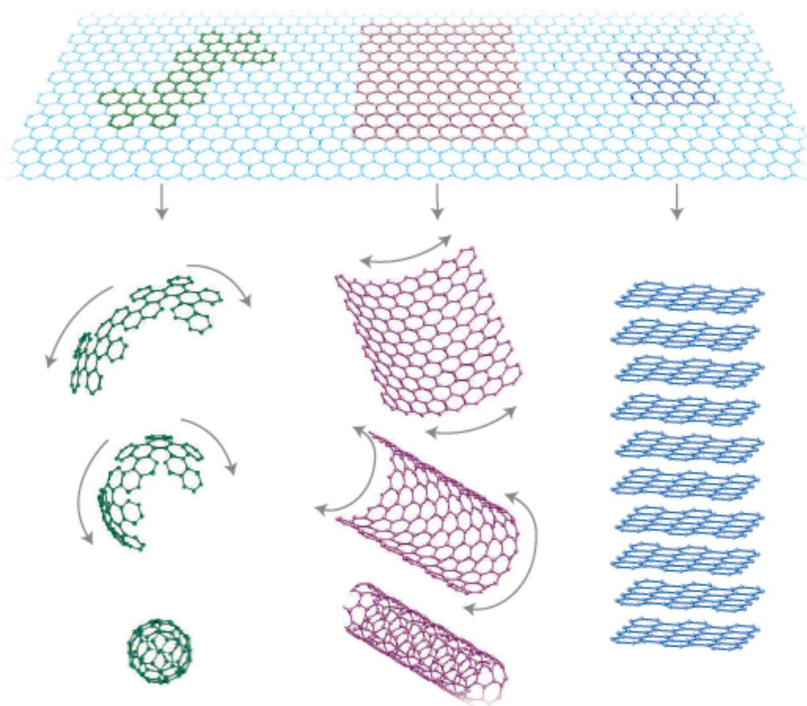


Figura 2.1 – Estrutura do grafeno (topo), fulereno (esquerda), nanotubos de carbono (centro) e grafite (direita) [3].

2.1. Estrutura cristalina do grafeno

O grafeno é uma estrutura planar de átomos de carbono organizados em forma de colméia, cuja rede é descrita através da superposição de duas redes triangulares, representadas por A e B na figura 2.1.1, onde os vetores unitários estão indicados por \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , sendo dados por

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad (2.1.1)$$

onde a é a distância interatômica, que é igual a 1,42 Å. O parâmetro de rede do grafeno é de 2,46 Å. No grafeno, cada átomo de carbono está ligado a outros três átomos através das três ligações híbridas, que surgem da hibridização de dois orbitais p com o orbital s formando uma rede planar. Nessa estrutura, os átomos possuem ligações do tipo σ que são responsáveis pela estrutura robusta do grafeno. O terceiro orbital p é perpendicular à rede planar formando uma banda π preenchida pela metade, uma vez que cada átomo possui um elétron livre. Essa banda é responsável pela condução eletrônica. Por essa banda ser perpendicular, a interação com um substrato pode alterar a estrutura eletrônica do grafeno [1,6,39].

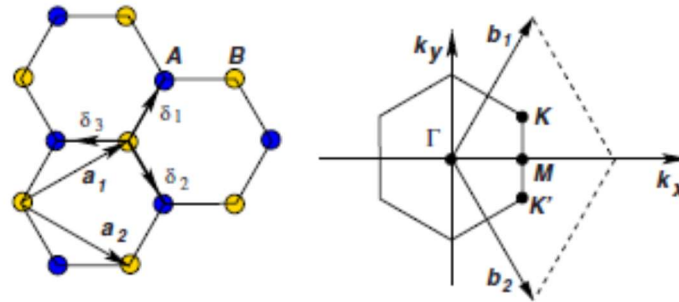


Figura 2.1.1 – Estrutura do grafeno composta por duas subredes triangulares A e B (esquerda) e a zona de Brillouin (direita) [6].

Também na figura 2.1.1 está representada a rede recíproca do grafeno, sendo seus vetores unitários dados pela equação (2.1.2). Os pontos K e K' da rede recíproca, determinados pela equação (2.1.3), são denominados pontos de Dirac.

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \quad (2.1.2)$$

$$\vec{K} = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right), \quad \vec{K}' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right) \quad (2.1.3)$$

2.2. Estrutura eletrônica do grafeno

Os pontos de Dirac são os pontos de interseção entre as bandas de valência (π) e condução (π^*), conforme está representado na figura 2.2.1. A interseção ocorre na energia de Fermi e é a origem das propriedades semimetálicas do grafeno [1,2,39].

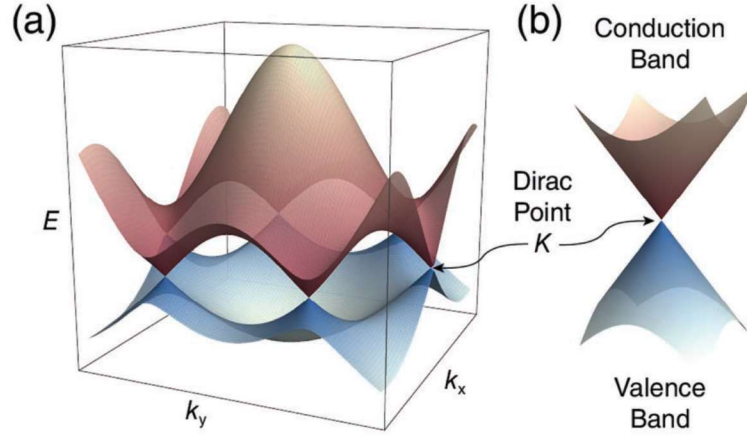


Figura 2.2.1 – (a) Estrutura eletrônica de bandas do grafeno e (b) dispersão linear próximo ao ponto de Dirac [2].

A estrutura eletrônica do grafeno pode ser descrita pelo modelo de *Tight-Binding* [6]. Nesse modelo é considerado que os elétrons podem saltar entre vizinhos. Considerando uma aproximação para segundos vizinhos, o Hamiltoniano pode ser escrito como

$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} (a_{\sigma,i}^\dagger b_{\sigma,j} + a_{\sigma,i} b_{\sigma,j}^\dagger) - t' \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle, \sigma} (a_{\sigma,i}^\dagger a_{\sigma,j} + b_{\sigma,i}^\dagger b_{\sigma,j} + a_{\sigma,i} a_{\sigma,j}^\dagger + b_{\sigma,i} b_{\sigma,j}^\dagger) \quad (2.2.1)$$

onde t é a energia de salto para o primeiro vizinho e t' é a energia de salto para o segundo vizinho. O operador $a_{\sigma,i}^\dagger$ ($a_{\sigma,i}$) aniquila (cria) um elétron com spin σ no sítio \vec{R}_i da subrede A e o operador $b_{\sigma,i}^\dagger$ ($b_{\sigma,i}$) atua de forma similar para a subrede B . Para esse Hamiltoniano foi considerado $\hbar = 1$ e $\sigma = (\uparrow, \downarrow)$. A partir desse modelo obtêm-se bandas de energia com a seguinte forma [6]

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \pm t \sqrt{3 + f(\vec{k})} - t' f(\vec{k}) \quad (2.2.2)$$

$$f(\vec{k}) = 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right) \quad (2.2.3)$$

onde o sinal positivo (negativo) se aplica à banda π^* (π). Para $t' = 0$ o espectro de energia é simétrico em torno de zero, no entanto, para t' finito as bandas se tornam

assimétricas. Considerando $\vec{k} = \vec{K} + \vec{q}$, com $|\vec{q}| \ll |\vec{K}|$ e expandindo (2.2.2) em torno de \vec{K} chega-se na seguinte relação para a dispersão de energia

$$E_{\pm}(\vec{q}) \approx 3t' \pm v_F |\vec{q}| - \left(\frac{9t'a^2}{4} \pm \frac{3ta^2}{8} \sin(3\theta_q) \right) |q|^2 \quad (2.2.4)$$

onde q é o momento medido em relação ao ponto de Dirac e $v_F = 3ta/2$ é a velocidade de Fermi. Em uma aproximação para primeiros vizinhos e considerando apenas os termos de primeira ordem, a dispersão de energia próxima ao nível de Fermi é linear ($E_{\pm}(\vec{q}) \approx \pm v_F |\vec{q}|$) [6].

Partículas com dispersão linear de energia são geralmente caracterizadas por possuir energia puramente cinética, como é o caso de fótons e neutrinos que possuem massa nula. Logo, os portadores de carga do grafeno se comportam como partículas de massa nula que são denominadas Férmions de Dirac, possuindo uma mobilidade de carga extremamente alta à temperatura ambiente podendo chegar a até $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$. A velocidade de Fermi dos portadores de carga é de aproximadamente $c/300 \cong 1 \times 10^6 \text{ m/s}$ [2,39].

Outra conexão com a relatividade vem do fato de que o Hamiltoniano (2.2.1), que descreve as partículas perto do ponto de Dirac, pode ser escrito na forma da equação de Dirac para partículas relativísticas de massa nula

$$H = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & k_x - ik_y \\ k_x + ik_y & 0 \end{pmatrix} = \hbar v_F \vec{\sigma} \cdot \vec{k} = v_F \vec{\sigma} \cdot \vec{q} \quad (2.2.5)$$

em que \vec{q} é o vetor momento medido em relação ao ponto K , e $\vec{\sigma}$ é a matriz de Pauli bidimensional que representa o pseudospin (índice que indica a subrede A ou B). Uma propriedade importante dos pseudospins é a quiralidade, que é a projeção de $\vec{\sigma}$ na direção de \vec{k} . A quiralidade, uma consequência da existência de duas subredes, indica que os elétrons e buracos estão intrinsecamente ligados uma vez que se originam das mesmas subredes de carbono. A razão pela qual os pontos K e K' são denominados pontos de Dirac é que as bandas de condução (energia positiva) e de valência (energia negativa) de energia se tocam nos pontos K e K' , da mesma forma que as bandas de elétrons e pósitrons se tocam no momento zero no limite de massa zero da equação relativística de Dirac [1,3,40].

2.3. Grafeno epitaxial em superfícies metálicas

O grafeno adsorvido em metais já é conhecido há pelo menos 40 anos. No entanto, após a produção de grafeno isolado em 2004 [4], o interesse nesse tópico foi renovado. Assim, o grafeno preparado sobre substratos metálicos tem sido, nos últimos anos, um dos principais de tópicos de investigação em grafeno.

O principal desafio para a utilização de grafeno em aplicações tecnológicas é a fabricação de folhas contínuas de alta qualidade e espessura controlável em larga escala [41-43]. Os principais métodos desenvolvidos para a preparação de grafeno são (i) a esfoliação mecânica de grafite [4,44,45], (ii) a redução do óxido de grafite esfoliado [46,47], (iii) a precipitação a partir de carbetos de silício [48-50], (iv) a segregação do carbono dissolvido em metais [50-52], e (v) o crescimento por deposição de vapor químico (CVD) em superfícies metálicas [41-43,53-55].

A esfoliação mecânica, apesar de gerar grafeno de alta qualidade, não é apropriada para produção em larga escala e dificilmente pode ser utilizada em aplicações práticas, sendo mais útil no estudo das propriedades fundamentais do grafeno. O processo de redução de óxido de grafite é mais eficiente na produção de grandes volumes, porém produz grafeno de baixa qualidade elétrica devido à dificuldade de remover completamente o oxigênio. A precipitação a partir de carbetos de silício permite a fabricação em grandes áreas, mas é limitado pelo alto custo que impede a produção em escala industrial e a dificuldade de crescer monocamadas [1,2,43,55].

O grafeno pode ser crescido epitaxialmente em substratos metálicos por dois métodos: segregação e CVD. Em ambas as situações são produzidas estruturas semelhantes e o crescimento pode ser restringido a monocamadas. No primeiro caso, o aquecimento do substrato a altas temperaturas faz com que impurezas de carbono, ou dopantes previamente introduzidos, segreguem na superfície [5].

Já na preparação por CVD, o grafeno é preparado a partir da decomposição de hidrocarbonetos ou polímeros. As moléculas são adsorvidas à temperatura ambiente, em seguida a amostra é aquecida para propiciar a decomposição das moléculas e a dessorção do hidrogênio. Outra possibilidade é a adsorção com a amostra já aquecida, sendo possível controlar o crescimento de monocamadas. Monocamadas de grafeno de alta qualidade são obtidas através de um resfriamento lento da amostra, enquanto que taxas altas de resfriamento levam à formação de multicamadas com mais defeitos [56]. Este controle representa uma vantagem em relação à esfoliação mecânica, em que é produzida uma mistura de mono e multicamadas [5].

Originalmente apenas hidrocarbonetos simples e de alta pureza, como etileno (C_2H_4), propeno (C_3H_6), acetileno (C_2H_2) e metano (CH_4), eram utilizados para a produção de grafeno por CVD. No entanto, atualmente moléculas mais complexas também têm sido utilizadas com sucesso. Uma questão importante é que o mecanismo que regula o auto-ordenamento durante o crescimento do grafeno requer a presença de um metal de transição como catalisador [54].

Dentre os métodos de preparação de grafeno, o método de CVD para o crescimento de grafeno sobre metais de transição aparece como o mais promissor. Dentre as suas vantagens estão: a alta qualidade que pode ser obtida, a viabilidade de produção em larga escala mantendo a qualidade, e o crescimento controlado de monocamadas [5,55,56]. Dentre os diversos substratos que podem ser utilizados para o crescimento de grafeno por CVD estão: Co(0001) [57], Ru(0001) [58-60], Ni(111) [20,23,31,61,62], Rh(111) [63-66], Cu(111) [42,67], Pt(111) [68,69] e Ir(111) [70-72].

2.4. Mecanismo de crescimento do grafeno

A preparação por CVD envolve a decomposição de hidrocarbonetos ou polímeros. O processo de decomposição ocorre com a ajuda de calor e de metais de transição como catalisadores. O número de camadas preparadas pode ser controlado através do tipo e da espessura do metal utilizado.

O crescimento de grafeno em metais de transição envolve duas etapas principais: a dissolução do carbono no metal, seguida da segregação deste carbono, o que leva a formação do grafeno. O processo está esquematizado na figura 2.4.1. No primeiro passo o hidrocarboneto adsorve quimicamente na superfície metálica. Nos metais de transição, a adsorção química é catalisada pelo subnível *d* incompleto, que funciona como um receptor de elétrons. A temperatura é a principal fonte de energia para a decomposição dos hidrocarbonetos e a ativação da catálise. No segundo passo ocorre a dissociação do carbono através da dehidrogenação. No terceiro passo ocorre a dissolução dos átomos de carbono, que difundem para dentro do metal.

No quarto passo o excesso de carbono diluído difunde para a superfície. No quinto e último passo ocorre o processo de segregação que leva à formação de grafeno. O processo de segregação começa quando a concentração de átomos de carbono no metal alcança um valor limite em que a solubilidade do metal diminui. Mesmo que o fornecimento de hidrocarboneto tenha sido encerrado, a segregação continua até que a

concentração de carbono no metal seja reduzida até um valor de equilíbrio. As concentrações de nucleação e de equilíbrio dependem das condições de preparação [55].

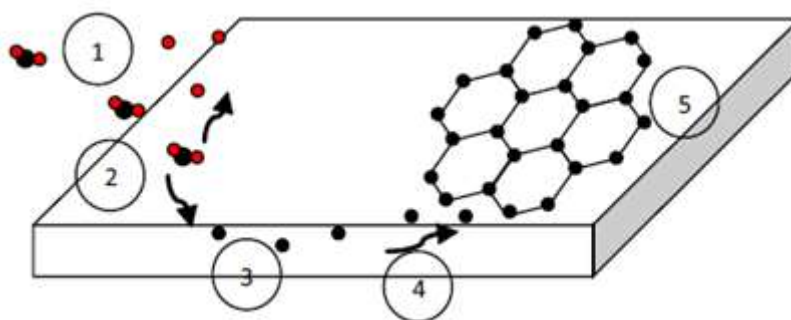


Figura 2.4.1 – Esquema de formação do grafeno por CVD [55].

A nucleação do grafeno na superfície do metal pode ocorrer homoganeamente nos terraços ou nos defeitos, como degraus. É muito importante compreender o processo de nucleação para preparar amostras de alta qualidade. Se existem muitos pontos de nucleação do grafeno na superfície, a coalescência das ilhas pode levar à formação de fronteiras de domínios e defeitos nas bordas. Isto altera as propriedades eletrônicas do grafeno [73].

O número de pontos de nucleação no caso da superfície de Ni(111) é muito pequeno, o que é um fator importante para o crescimento de grafeno monocristalino. O Ni possui uma alta solubilidade do carbono quando comparado com outros substratos. Assim, os átomos de carbono dissolvem no substrato e apenas poucas ilhas, que possuam um tamanho mínimo, podem crescer. Com isso, são formadas grandes folhas de grafeno monocristalino [62]. Com relação aos pontos de nucleação, a barreira de energia para a nucleação próxima aos degraus é cerca de 2 eV menor do que nos terraços. Portanto, a nucleação ocorre preferencialmente nas bordas dos degraus com uma taxa entre 10^4 - 10^7 vezes maior do que nos terraços [74].

2.5. Interação grafeno/metal

A interação do grafeno com um determinado metal, além de estabelecer sua forma e dinâmica de crescimento, pode ainda modificar a estrutura eletrônica do grafeno. A interação na interface grafeno/metal pode ser dividida em três grupos, representados por diferentes cores na figura 2.5.1. A cor azul indica a formação de carbeto e posterior formação de grafeno sobre o carbeto, mas não diretamente no metal.

Já a cor amarela indica uma interação fraca entre o metal e o grafeno. Para essa situação a banda π mantém-se quase inalterada, com o cone de Dirac e o ponto K intactos [17].

Ti carbide	V	Cr	Mn	Fe	Co ^s d=2.1 ^e c=0 π =?	Ni ^s d=2.1 ⁿ c=0 π = 2 eV ^o	Cu ^M d=3 (3.3) ⁱ c=? π = intact ^u
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru ^s d=2.1-3.6 ^{b,c} c=1.5 ^b (0.82 ^c) π = 2.6 eV ^d	Rh ^s d=2.2-3.8 ^f c=1.6 ^g π =?	Pd ^M d=2.5 ^p c=? π =?	Ag ^M d=3.3 ^v c=? π = intact ^w
Hf carbide	Ta carbide	W carbide	Re ^s d=2.1-3.8 ^a c=1.6 ^a π =?	Os	Ir ^{S/M} d=3.4-4 ^{h,k} c=0.3 ⁱ π =intact ^m	Pt ^M d=3.3 ^{aj} c=? π = intact ^s	Au ^M d=3.3 ^x c=? π = intact ^y

Figura 2.5.1 – Interação entre metais de transição e o grafeno. Azul – Grafeno pode crescer no carbeto. Vermelho – Interação forte. Amarelo – Interação fraca. O parâmetro d é a separação, em Å, entre o grafeno e o metal, valores diferentes podem indicar a formação de superestruturas Moiré. O enrugamento da folha de grafeno é dado por c , em Å. O deslocamento para baixo da banda π é dado por π (*intact*, significa que é observada uma dispersão linear no ponto de Dirac) [17].

A cor vermelha indica os elementos em que há forte interação entre o metal e o grafeno. Nesse caso, o grafeno forma uma estrutura de monodomínio e ocorre uma grande alteração na banda π , com um deslocamento entre 1 e 3 eV, abrindo um *gap* de energia. A abertura do *gap* acontece devido à quebra de simetria entre as duas subredes de carbono e à forte hibridização entre os estados π do grafeno e d do substrato [18].

Nos casos em que há uma diferença entre os parâmetros de rede do grafeno e do metal, os átomos de carbono ocupam diferentes sítios de absorção no substrato metálico. Com isso, podem ocorrer grandes variações na interação metal-carbono dependendo da posição relativa dos átomos. A menor interação ocorre quando o hexágono formado pelos átomos de carbono está centrado sobre um átomo da camada metálica superficial. A repetição periódica dessas variações leva à formação de um padrão Moiré [17].

2.6. Intercalação na interface grafeno/metal

Uma forma de modificar e controlar as propriedades na interface grafeno/substrato é através da intercalação, que é a inserção de outros materiais entre o

grafeno e o substrato [18]. A interação entre o grafeno e os diferentes substratos metálicos pode ser modificada através da intercalação de diferentes elementos químicos. Experimentalmente a intercalação é alcançada depositando o material a ser intercalado sobre a superfície, coberta de grafeno, à temperatura ambiente. Em seguida, o material depositado difunde através do grafeno e se posiciona entre este e o substrato. Para metais alcalinos a intercalação ocorre espontaneamente, já para metais de transição é necessário um tratamento térmico posterior [5].

Estudos da intercalação em grafite, na forma de *bulk*, levaram à descoberta de uma grande variedade de propriedades eletrônicas, que vão da supercondutividade ao magnetismo. O aumento da proporção superfície/volume no grafeno pressagia que diferentes propriedades químicas e físicas devam aparecer com a intercalação. Além disso, devido ao fato de o grafeno ser quimicamente pouco reativo, a intercalação protege a camada intercalada, o que é uma vantagem em relação a uma adsorção física ou química de moléculas na superfície. [75].

Dentre os materiais que podem ser utilizados para a intercalação, os metais de transição, e mais especificamente os materiais magnéticos, possuem uma reatividade química maior do que metais nobres. Isso os torna ideais para modificações nas bandas de energia do grafeno e no desenvolvimento de dispositivos spintrônicos [76,77]. Também nesse caso, o grafeno pode servir como camada de proteção do componente intercalado, evitando assim a oxidação [76].

A intercalação de metais é um tópico de grande interesse no desenvolvimento de dispositivos spintrônicos baseados em grafeno [78-90]. Como o grafeno é atômicamente fino e pouco reativo, sistemas ferromagnéticos baseados em grafeno são potenciais candidatos, por exemplo, a novos dispositivos de Magnetorresistência de Tunelamento (TMR) e Magnetorresistência Gigante (GMR) [77], memórias de alta densidade não-voláteis e dispositivos de filtragem de spin [78].

CAPÍTULO 3. NANOESTRUTURAS DE GRAFENO SOBRE Ni(111)

Nanoestruturas de grafeno tem atraído grande interesse científico devido à forma não-trivial como as propriedades do grafeno são alteradas. A estrutura das bordas e o empilhamento dos átomos de grafeno em relação ao substrato afetam as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas. Além disso, estes fatores são importantes na determinação da forma de equilíbrio e na cinética de crescimento das nanoestruturas de grafeno [91], e também alteram a estrutura eletrônica interfacial [92]. Dependendo da estrutura atômica, as bordas podem induzir *gaps* de energia devido ao confinamento quântico [81] ou estados unidimensionais com polarização de spin [29], além de alterar o espalhamento dos elétrons de superfície [31].

3.1. Estrutura do grafeno sobre Ni(111)

Nanoestruturas de grafeno têm sido preparadas em diversos substratos: SiO₂ [93,94], Ir(111) [22,95-97], Pt(111) [98,99], Co(0001) [57,100] e Ni(111) [23,31,32,101]. Este último é particularmente interessante para a preparação pois permite o crescimento controlado de estruturas com bordas bem definidas. Isto se deve à pequena diferença entre os parâmetros de rede de superfície dos dois materiais (Ni(111): 2,49 Å, Gr: 2,46 Å) e à forte interação entre eles. Recentemente foi demonstrado que a combinação dessas duas propriedades pode levar ao crescimento de nanoilhas isoladas, sendo possível controlar em escala atômica a morfologia e a estrutura das bordas [23,32].

Na figura 3.1.1 são representadas seis diferentes estruturas de empilhamento dos átomos de grafeno na superfície do Ni(111), são elas: *top-fcc*, *top-hcp*, *bridge-top*, *hcp-fcc*, *bridge-fcc* e *bridge-hcp*. As setas indicam a direção em que o grafeno deve sofrer translação para que ocorra uma transição de um tipo de empilhamento para outro. Considerando os empilhamentos *top-fcc*, *top-hcp* e *hcp-fcc*, a simetria C₃ leva a três direções de translação possíveis para empilhamentos *bridge*, como as três são equivalentes apenas uma foi representada na figura.

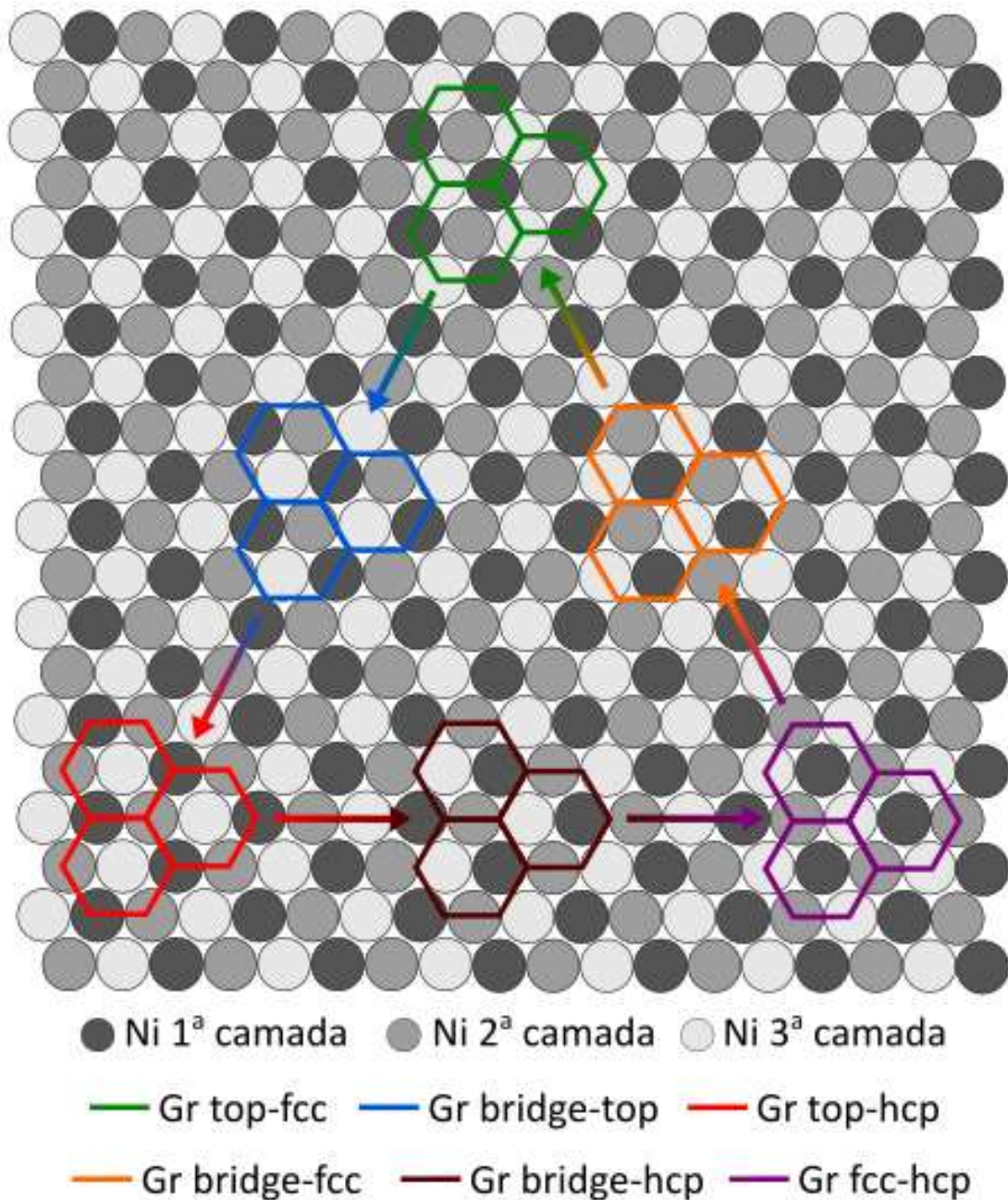


Figura 3.1.1 – Disposição do grafeno na superfície do Ni(111).

Na figura 3.1.2 são apresentados resultados de cálculos de DFT para as diferentes estruturas de empilhamento possíveis [102]. A linha sólida do gráfico indica a energia de ligação entre o átomo de carbono e a superfície de Ni(111), já a linha tracejada representa a distância entre o grafeno e a camada superior de Ni. O eixo y do gráfico representa o deslocamento da folha de grafeno em relação ao substrato de Ni para que ocorra a transição entre dois tipos de empilhamento. Este deslocamento ocorre nas mesmas direções indicadas por setas na figura 3.1.1. Foram calculados valores de energia e distância de separação para os seis tipos de empilhamento representados na

figura 3.1.1 e para estruturas intermediárias nas direções de translação. Como pode ser observado no gráfico, a configuração de menor energia é *bridge-top* (ou *top-bridge*) seguida por *top-fcc* e *top-hcp*. As outras configurações possuem energias maiores. No entanto, a diferença de energia entre *top-fcc* e *top-bridge* é muito pequena ($\approx 3,5$ meV/átomo), sendo da mesma ordem de precisão dos cálculos. Assim estas duas configurações são consideradas energeticamente equivalentes e igualmente prováveis.

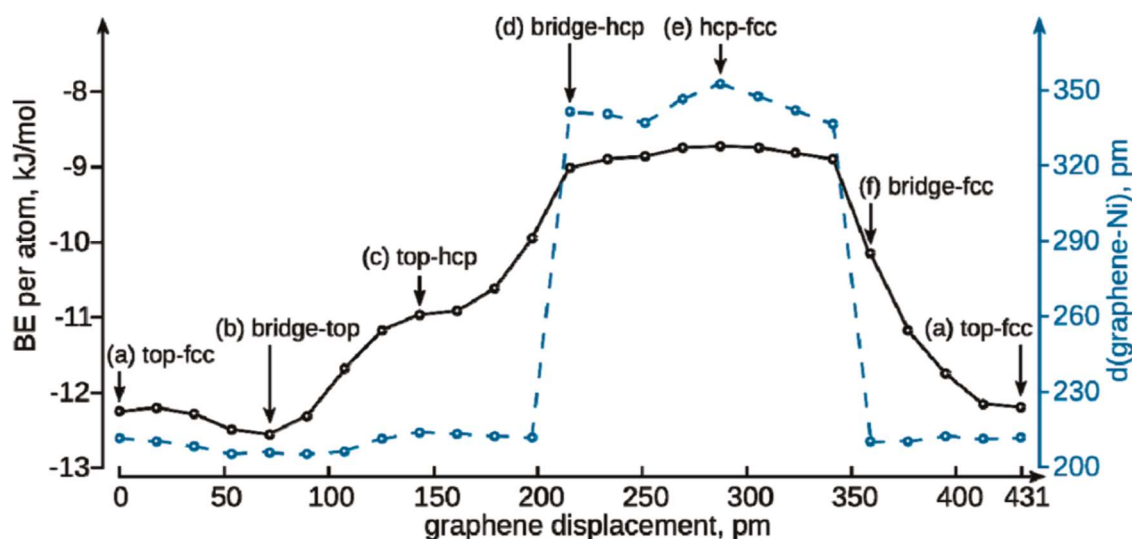


Figura 3.1.2 – Linha sólida – energia de ligação para as diferentes configurações do Gr sobre Ni(111), $1 \text{ kJ/mol} \approx 0.010 \text{ eV/átomo}$; linha pontilhada – distância entre o grafeno e o átomo superior de Ni [102].

Dentre os seis tipos de empilhamento possíveis, já foi comprovada experimentalmente a estabilidade das estruturas *top-fcc*, *top-hcp* e *bridge-top*, com uma predominância dos dois primeiros [20,21,102]. Como esses três empilhamentos também são os que possuem menor energia, somente eles serão considerados na tese.

Cada tipo de empilhamento possui estruturas de bordas diferentes. Existem dois tipos principais de bordas para o grafeno: *armchair* (ac) e *zigzag* (zz). No caso de empilhamentos *top-fcc* e *top-hcp* pode-se diferenciar a borda *zigzag* entre *zz-top*, quando o átomo externo está no topo de um átomo de níquel (Ni) da primeira camada atômica ou *zz-hollow* caso esteja sobre um átomo da segunda ou terceira camada. A estrutura atômica das bordas está representada esquematicamente nas figuras 3.1.3 e 3.1.4 para empilhamentos dos tipos *top-fcc* e *top-hcp*, respectivamente. No caso do empilhamento *bridge-top* também existem dois tipos de bordas *zigzag* que estão representadas na figura 3.1.5 e designadas como tipo A e tipo B.

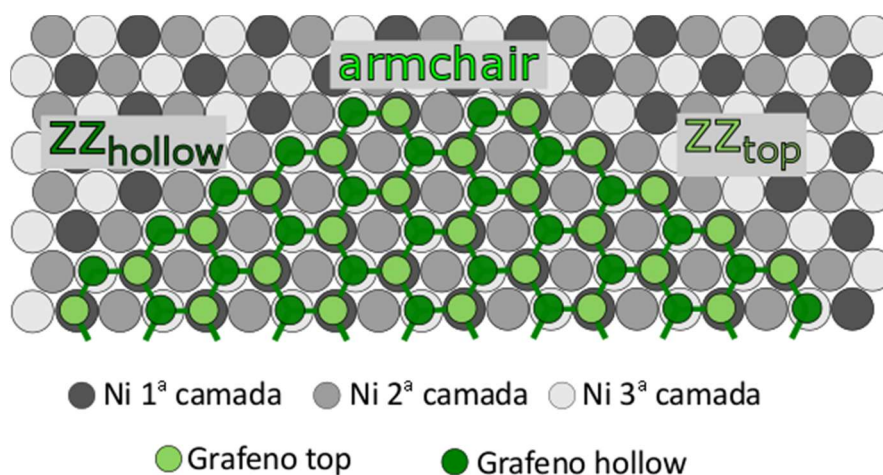


Figura 3.1.3 – Representação esquemática dos diferentes tipos de bordas possíveis em ilhas com empilhamento *top-fcc*.

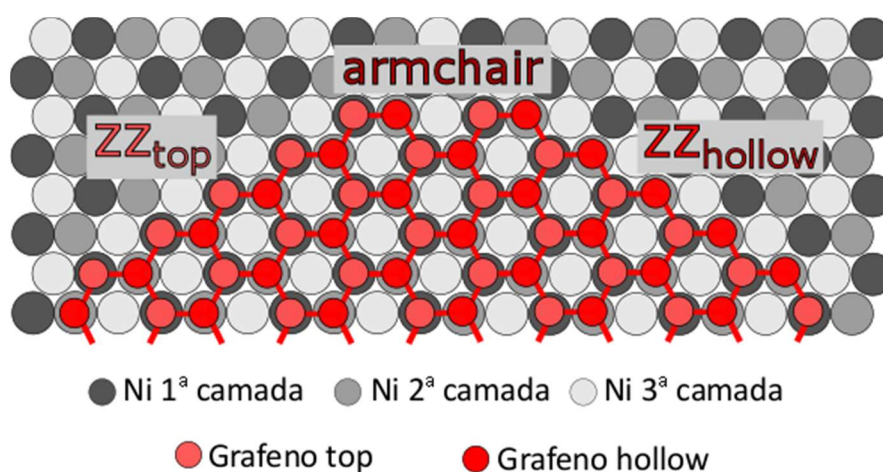


Figura 3.1.4 – Representação esquemática dos diferentes tipos de bordas possíveis em ilhas com empilhamento *top-hcp*.

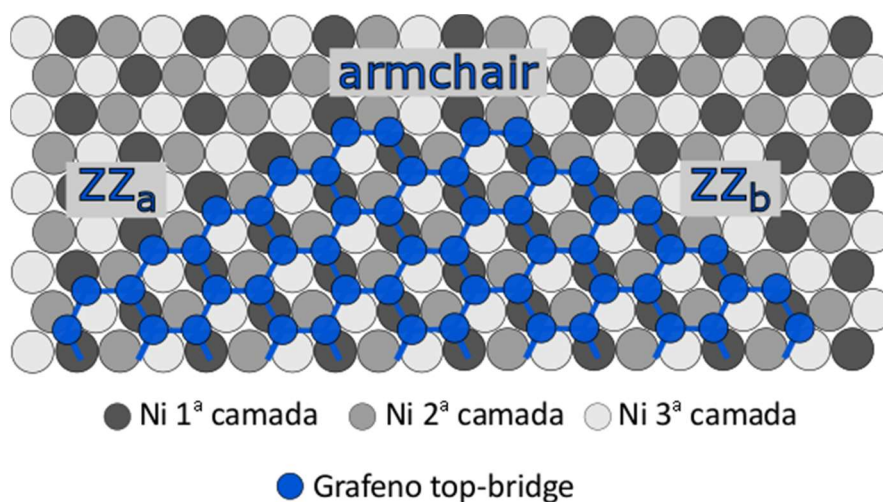


Figura 3.1.5 – Representação esquemática dos diferentes tipos de bordas possíveis em ilhas com empilhamento *bridge-top*.

3.2. Estrutura de domínios

No caso de monocamadas de grafeno, as estruturas *top-fcc*, *top-hcp* e *bridge-top* podem coexistir em uma mesma amostra formando uma estrutura policristalina, como observado na figura 3.2.1. Os domínios com diferentes empilhamentos são separados por regiões de transição, devido à distorção da rede, ou por uma fronteira bem definida, devido a defeitos na rede [20,21]. No caso de uma transição por defeitos entre estruturas *top-fcc* e *top-hcp*, isso ocorre através de uma linha em que são alternados pentágonos e octógonos (fig. 3.2.2). Neste trabalho, esta estrutura será denominada fronteira topológica do tipo 558. Essas distorções e defeitos podem alterar as propriedades do grafeno. Isso se torna ainda mais importante quando se reduz a escala para estudar nanoestruturas, situação em que é decisivo o efeito de bordas devido ao confinamento [22,23].

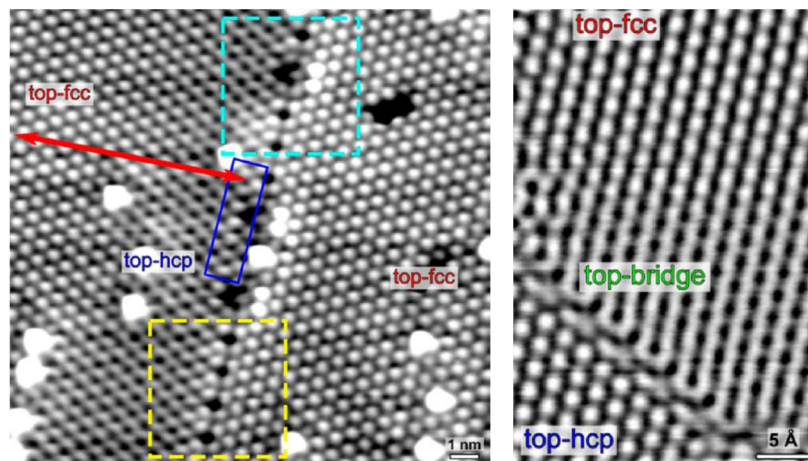


Figura 3.2.1 – Domínios com diferentes empilhamentos observados em uma monocamada de grafeno sobre Ni(111) [20].

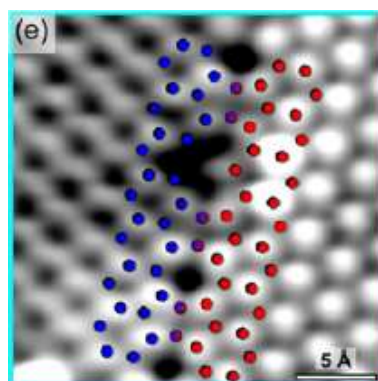


Figura 3.2.2 – Transição por defeitos entre o grafeno *top-hcp* (azul) e *top-fcc* (vermelho) [20].

Monocamadas de grafeno também podem apresentar uma estrutura desordenada, que é atribuída à temperatura de preparação (fig. 3.2.3). Dependendo da temperatura de preparação podem ser formados domínios que estão orientados em uma direção girada em relação ao substrato de Ni. Na figura 3.2.4 é possível observar dois grãos com uma orientação relativa de $21,8^\circ$ que são separados por uma estrutura de defeitos do tipo Stone-Wales, composta por pares de pentágonos e heptágonos distorcidos [103]. Neste trabalho, esta estrutura será denominada fronteira topológica do tipo 57. Quando o ângulo relativo é de 30° , ou seja, uma transição entre bordas zigzag e *armchair*, os pentágonos e octógonos devem ser regulares, como apresentado na figura 3.2.5 [104]. Já na figura 3.2.6 pode-se observar outra fronteira simétrica possível, neste caso para um ângulo de $32,2^\circ$ [105].

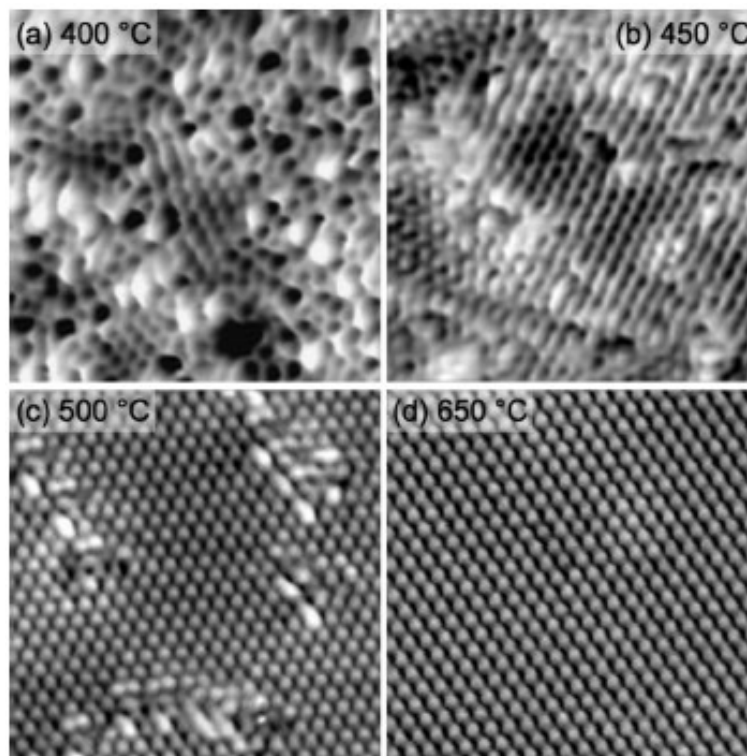


Figura 3.2.3 – Estrutura do grafeno preparado a diferentes temperaturas: (a) 400 °C; (b) 450 °C; (c) 500 °C e (d) 650 °C [103].

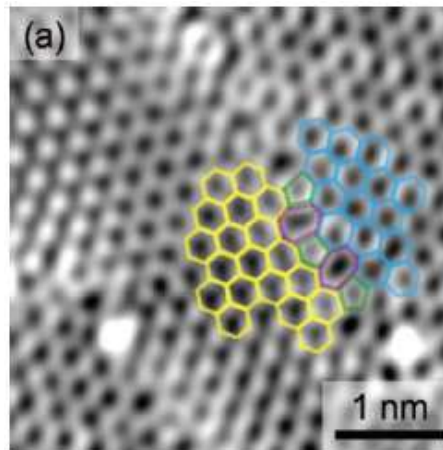


Figura 3.2.4 – Dois grãos de grafeno (amarelo e azul) com uma orientação relativa de $21,8^\circ$ [103].

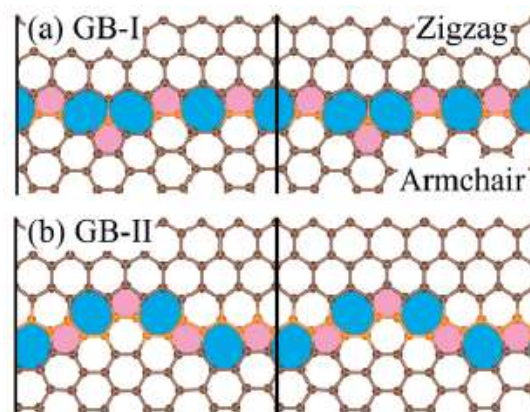


Figura 3.2.5 – Dois tipos de transições regulares possíveis entre bordas *zigzag* e *armchair* do grafeno [104].

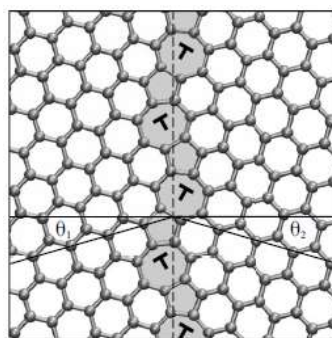


Figura 3.2.6 – Transição proposta entre dois grãos de grafeno com uma orientação relativa de $32,2^\circ$ [105].

3.3. Preparação de grafeno sobre Ni(111)

Monocamadas de grafeno podem ser preparadas epitaxialmente sobre Ni(111) através de dois métodos: segregação e CVD [5]. No caso do crescimento por CVD, o cristal de Ni, em uma câmara de Ultra Alto Vácuo (UHV), é preparado através de ciclos

de bombeamento por íons de Argônio (*sputtering*) e recozimento (*annealing*) até que uma superfície limpa e bem ordenada é obtida. Em seguida, a superfície de Ni, previamente aquecida, é exposta a uma atmosfera de um hidrocarboneto. Os hidrocarbonetos mais usados são propeno (propileno, C₃H₆) [106-109] e etileno (eteno, C₂H₄) [110-114], no entanto também é possível preparar grafeno através de outros gases como benzeno (C₆H₆) [61,115] e tolueno (C₇H₈ ou C₆H₅-CH₃) [116].

Um fator importante na preparação é a temperatura de aquecimento do Ni durante a dosagem do gás. A admissão do gás em uma temperatura muito baixa pode levar à formação de carbeto de níquel ao invés de grafeno. Os valores reportados na literatura para o crescimento de carbeto estão na faixa de 300-480 °C, enquanto que para o grafeno os valores estão entre 460-600 °C [111-113,116,117].

No caso das nanoilhas de grafeno sobre Ni(111), a preparação também ocorre através de CVD, utilizando propeno (ou etileno) como gás precursor, porém o procedimento é alterado. Após os ciclos de *sputtering* e *annealing* é necessário aguardar até que a superfície esfrie até a temperatura ambiente. O processo de preparação ocorre em três etapas [23,32,118], que estão resumidas na figura 3.3.1 e detalhadas abaixo:

(1) admissão de propeno com a amostra à temperatura ambiente totalizando uma dose D, expressa em Langmuirs;

(2) após o fim da admissão, e quando a câmara retornou à pressão base ($\sim 10^{-10}$ mbar), é realizado um rápido aquecimento (primeiro *annealing*) da amostra a uma temperatura de 500 °C, em que o propeno reage com a amostra levando à nucleação do grafeno;

(3) na última etapa é realizado um segundo *annealing* (*post-annealing*) entre 450 e 650 °C, ocorrendo então uma competição entre a difusão de carbono para a superfície e para o *bulk*, o que leva à formação de nanoilhas com forma e tamanho médio dependentes da temperatura de *annealing*.

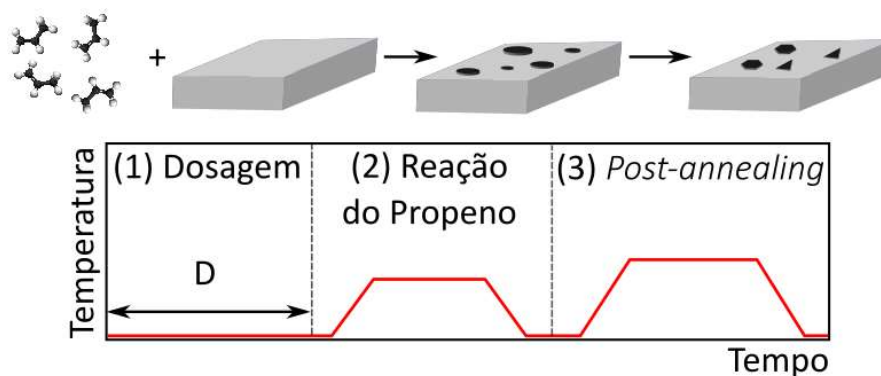


Figura 3.3.1 – Processo de preparação de nanoilhas de grafeno sobre Ni(111).

Na primeira etapa da preparação, a dose de propeno é determinante na cobertura final de grafeno. A partir de 1 L a cobertura aumenta linearmente com o aumento da dose até atingir a saturação por volta de 5 L. O valor de saturação depende da competição entre a dissociação e a dessorção de propeno.

Ao passar para a próxima etapa é necessário bombear a câmara para retirar o propeno, esperando até que a condição de UHV seja recuperada. Em seguida a amostra deve ser aquecida, sendo que um parâmetro importante é taxa de aquecimento. O aquecimento deve ser rápido para evitar que a superfície fique muito tempo em uma temperatura em que ocorre a formação de carbeto. O valor de referência considerado é de 12 °C/s [23]. Com relação ao tempo de reação, inicialmente a cobertura aumenta com o aumento do tempo até atingir a saturação para um tempo de reação em torno de 2 min.

3.4. Efeito da temperatura em nanoilhas de grafeno sobre Ni(111)

O parâmetro mais importante na preparação das nanoilhas é a temperatura de preparação [23,118]. Na figura 3.4.1 é possível observar o efeito da temperatura do primeiro *annealing* na formação das ilhas. Quando a temperatura de preparação do primeiro *annealing* é muito baixa, por exemplo 350 °C, ocorre a formação de multidomínios de carbeto de níquel como pode ser observado pela estrutura de listras da fig. 3.4.1(a) que cobre toda a superfície da amostra. A estrutura atômica do carbeto é mostrada na imagem da esquerda na fig. 3.4.1(e). Quando a temperatura do primeiro *annealing* é aumentada para 450 °C, fig. 3.4.1(c), a superfície ainda está parcialmente coberta de carbeto (área azul clara), porém, na área azul escura a estrutura atômica (imagem da direita na fig. 3.4.1(e)) é hexagonal com parâmetro de rede característico do Ni(111). Nessa área são observadas pequenas ilhas que representam o primeiro estágio

de formação do grafeno. A ilha maior presente nesta imagem é de carbeto e não de Ni, fato evidenciado pela diferença de altura quando comparado com às ilhas menores. O carbeto apresenta altura aparente de 2,5 Å, enquanto que a do grafeno é de cerca de 1,5 Å.

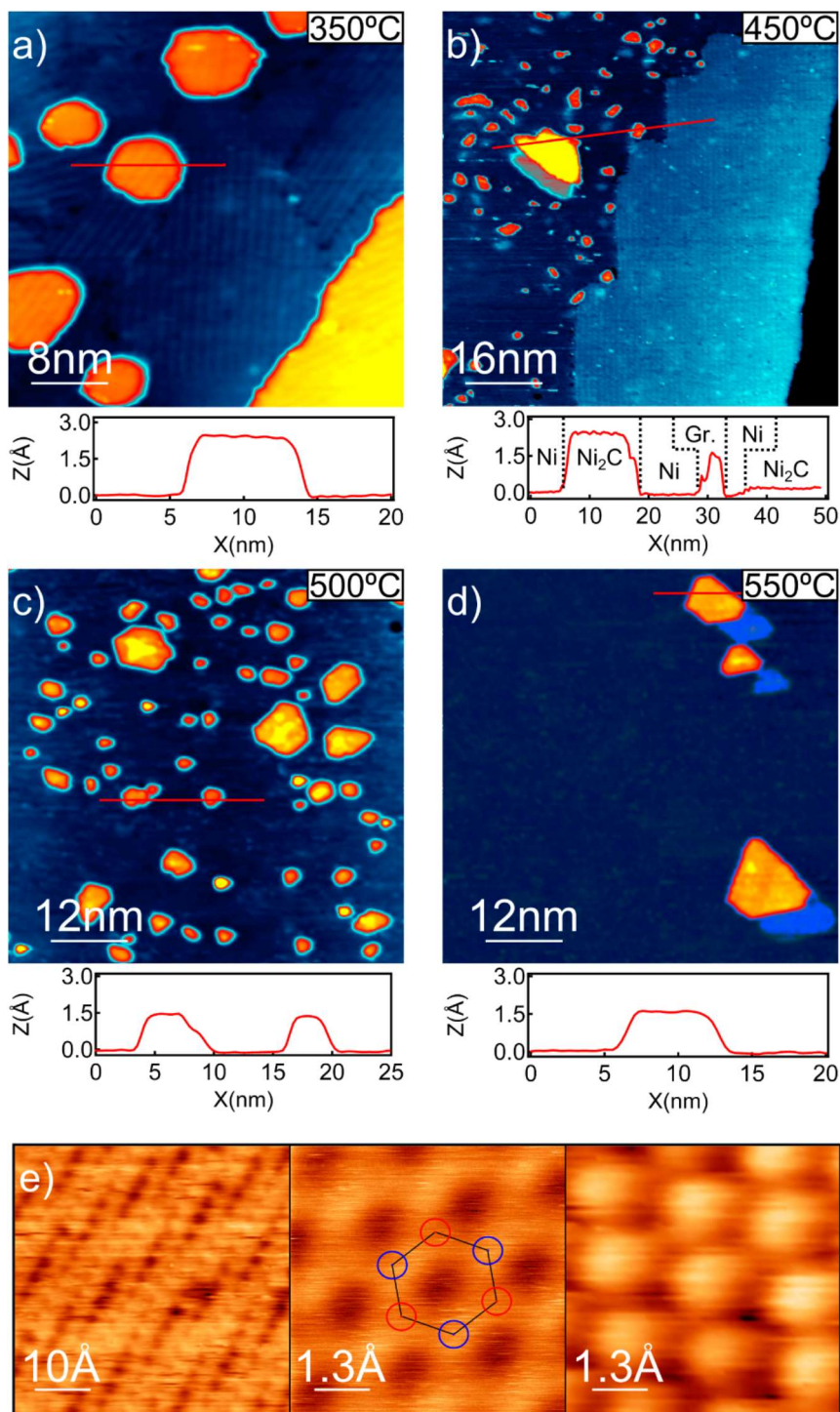


Figura 3.4.1 – (a-d) Imagens de STM de nanoilhas de grafeno após o primeiro *annealing* nas seguintes temperaturas: (a) 350 °C, (b) 450 °C, (c) 500 °C e (d) 550 °C. (e) Imagens com resolução atômica de (esquerda) carbeto de níquel, (centro) grafeno e (direita) Ni(111) [23].

Ao aumentar a temperatura de preparação do primeiro *annealing* para 500 °C, (fig. 3.4.1(c)) a superfície já não apresenta mais áreas de carbetos. Nesta temperatura ocorre a formação de ilhas com uma ampla gama de tamanhos e formas relativamente irregulares. Imagens com resolução atômica dessas ilhas (imagem do centro na fig. 3.4.1(e)) apresentam uma estrutura característica do grafeno. Ao aumentar a temperatura para 550 °C (fig. 3.4.1(d)), a densidade de ilhas diminui e as ilhas apresentam formas mais regulares. Em temperaturas do primeiro *annealing* acima de 600 °C não foi observada a formação de grafeno [23,118].

Uma característica do processo de preparação de nanoilhas é que este leva à formação de ilhas com diferentes tamanhos e formas irregulares. A terceira etapa da preparação tem como objetivo obter ilhas com formas regulares e tamanhos mais controlados através de um processo de *post-annealing*. Na figura 3.4.2 é possível observar o efeito da temperatura de *post-annealing* na estrutura das ilhas, em todos os casos o primeiro *annealing* foi realizado a 500 °C por 5 min. O aumento da temperatura de *post-annealing* leva a uma evolução na forma das ilhas de irregular (450 °C), passando por triangular (500-600 °C), até chegar a ilhas hexagonais (650 °C). O aumento da temperatura de *post-annealing* também leva a uma homogeneização do tamanho das ilhas, com o desaparecimento das ilhas menores. Portanto, através do ajuste de alguns parâmetros, em especial a temperatura, durante o processo de preparação das nanoilhas de grafeno é possível controlar o tamanho e a forma (hexagonal ou triangular) das ilhas [23,118].

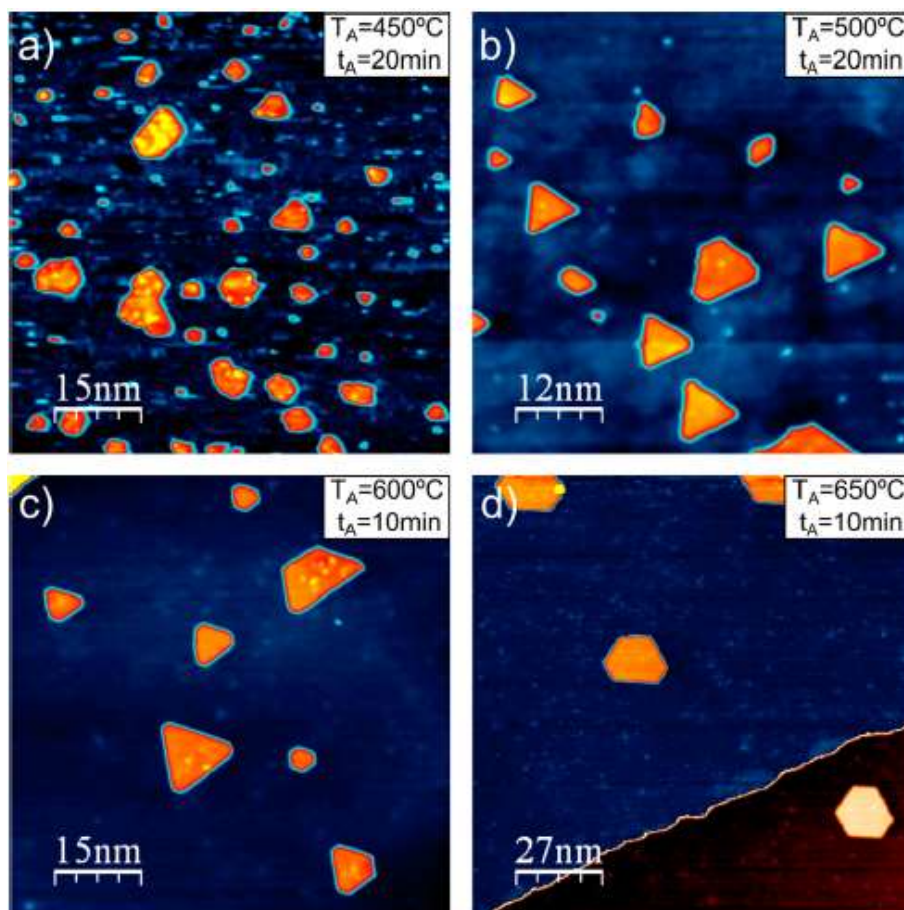


Figura 3.4.2 –Imagens de STM de nanoilhas de grafeno após o *post-annealing* nas seguintes temperaturas: (a) 450 °C, (b) 500 °C, (c) 600 °C e (d) 650 °C. No primeiro *annealing* a amostra foi aquecida a 500 °C por 5 min [23].

3.5. Estrutura atômica de nanoilhas de grafeno sobre Ni(111)

Na figura 3.5.1(a) pode-se observar uma amostra de ilhas triangulares de grafeno sobre Ni(111). A maioria das ilhas está orientada na mesma direção. A imagem com resolução atômica de uma dessas ilhas (fig. 3.5.1(c)) mostra que as bordas apresentam uma estrutura do tipo zigzag. Essas ilhas foram identificadas como *top-fcc* com bordas *zz-hollow*, que é a combinação energeticamente mais favorável. No entanto, algumas poucas ilhas pequenas estão orientadas na direção oposta à maioria. A orientação invertida só pode ser explicada por uma mudança no tipo de empilhamento ou na estrutura das bordas. Considerando que a relevância das bordas é maior em ilhas menores, o mais provável é que essas ilhas tenham um empilhamento alterado para manter a configuração de bordas mais favorável. Assim, essas ilhas foram identificadas como *top-hcp* com bordas *zz-hollow* [32,118].

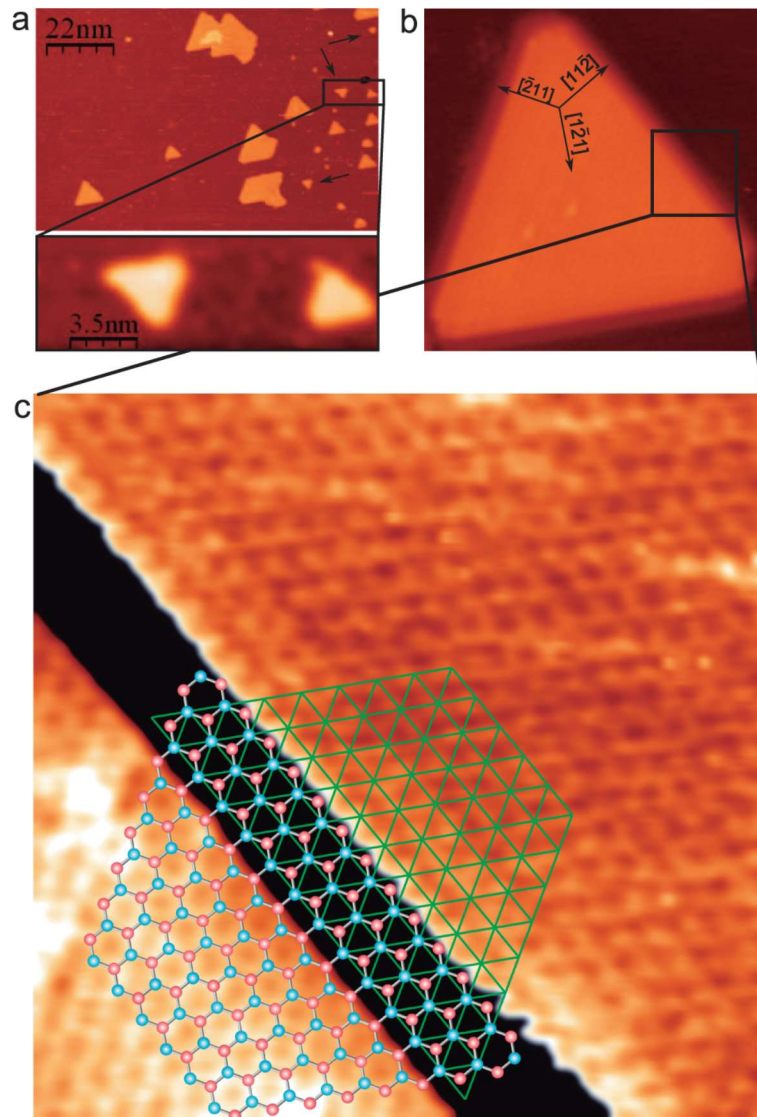


Figura 3.5.1 – (a) Imagem STM de uma área com ilhas de grafeno triangulares com diferentes tamanhos, juntamente com a imagem ampliada de duas ilhas pequenas orientadas em direções opostas. (b) Imagem STM de uma única ilha triangular. (c) Ampliação de (b) na borda da ilha com o contraste alterado para mostrar tanto o grafeno (esquerda) quanto o Ni (direita) com resolução atômica. Foi sobreposto na imagem um modelo da rede do Ni (rede verde) e da estrutura do grafeno (círculos azuis e vermelhos). A faixa preta é uma região de transição relacionada ao tamanho finito da ponta onde está faltando a resolução atômica [32].

No entanto, para ilhas hexagonais não é possível que todas as bordas tenham a mesma estrutura. Imagens de STM (figura 3.5.2) confirmam a existência de dois tipos de bordas para essas ilhas: zigzag reconstruída e não-reconstruída. As bordas reconstruídas e não reconstruídas estão orientadas com um ângulo relativo de 60° . De acordo com resultados de cálculos de DFT, apresentados figura 3.5.3, no caso de uma reconstrução do tipo $zz(57)$ da borda $zz-top$ ocorre uma redução da energia. Nas bordas

zz(57) a última fileira de hexágonos sofre uma reconstrução em que são alternados pentágonos e heptágonos, sendo que os átomos mais externos de carbono são passivados no substrato. Já a mesma reconstrução no caso da borda *zz-hollow* leva a um aumento da energia. Assim, a borda não-reconstruída foi identificada como sendo *zz-hollow*, que é a configuração de menor energia. Já borda *zz-top* possui maior energia, sendo energeticamente favorável a sua reconstrução *zz(57)*, que possui o segundo menor valor energético (figura 3.5.3). [32,118].

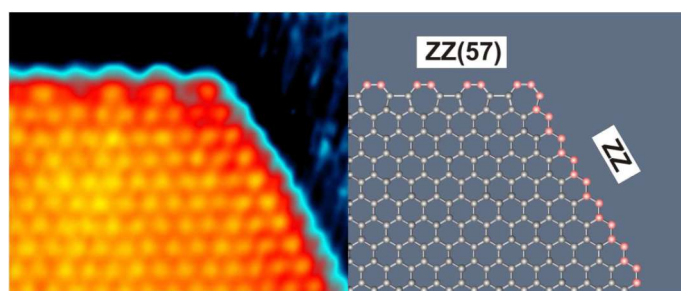


Figura 3.5.2 – Estrutura de bordas *zz* e *zz(57)* para uma ilha hexagonal [32].

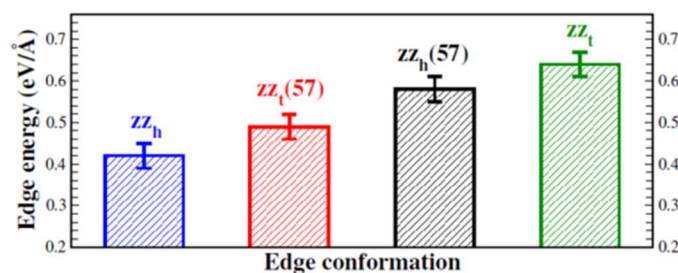


Figura 3.5.3 – Energia de formação de diferentes tipos de bordas zigzag em grafeno sobre Ni(111) [32].

Porém, segundo Patera et al. [101], bordas Klein reconstruídas (*rk*) possuem energia menor do que bordas *zz(57)*, tendo sido observadas também em grafeno sobre Ni(111) (figura 3.5.4). Nas bordas *rk* a última fileira de hexágonos sofre uma reconstrução formando pentágonos, neste caso não ocorre a formação de heptágonos. Os átomos mais externos de carbono são terminados em hidrogênio. Ambas as reconstruções, *zz(57)* e *rk*, acontecem para um empilhamento dos átomos do tipo *top-fcc*. Assim, existe uma divergência na literatura em relação a qual é a reconstrução das bordas *zz-top*.

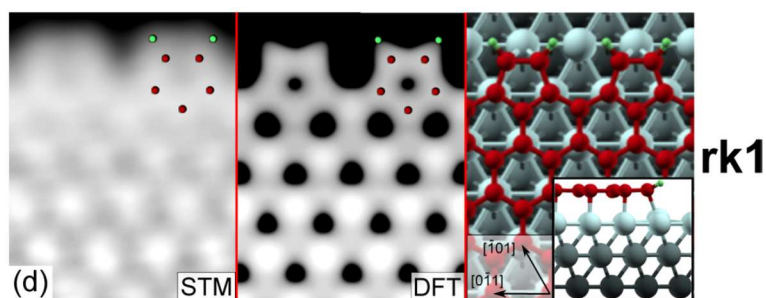


Figura 3.5.4 – Estrutura de bordas rk para ilhas de grafeno [101].

3.6. Dinâmica do crescimento de nanoilhas de grafeno sobre Ni(111)

Marc Ollé Soronellas [118] investigou a dinâmica de crescimento de nanoilhas de grafeno através de medidas de STM em alta temperatura e tempo real. Para realizar este estudo, as nanoilhas foram preparadas de acordo com o processo descrito na figura 3.6.1. O propeno foi dosado à temperatura ambiente (a), e em seguida foi realizado um primeiro *annealing* (b) a 500 °C durante 5 min para propiciar a reação do propeno, o que leva ao crescimento de ilhas irregulares. As medidas de STM foram realizadas durante o processo de *post-annealing*, durante a etapa (c) da preparação. Assim foi estudada a evolução da amostra durante o processo de preparação em diferentes valores de temperatura T'_A .

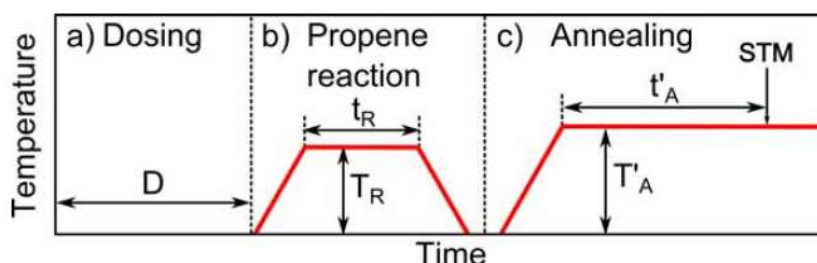


Figura 3.6.1 - Processo de preparação para estudar o crescimento de nanoilhas de grafeno sobre Ni(111). (a) Dosagem de propeno. (b) Reação do propeno através de um primeiro *annealing* a uma temperatura $T_R = 500$ °C durante um tempo $t_R = 5$ min. (c) Segundo *annealing* a uma temperatura T'_A durante o qual foram realizadas as medidas de STM, sendo t'_A o tempo de aquisição da imagem de STM contado a partir do início do *annealing* [118].

Quando a temperatura de *post-annealing*, T'_A , é igual a 450 °C as nanoilhas continuam irregulares, não apresentando nenhuma evolução em suas formas. Como pode ser observado na figura 3.6.2 (a), com o aumento do tempo de *annealing* ocorre um aumento do tamanho das ilhas. Esse aumento ocorre através da adição de átomos de

carbono nas bordas das ilhas, mesmo sem haver a introdução de mais carbono ao sistema. A única fonte de carbono é o que já está presente dissolvido no níquel. Assim, o carbono diluído emerge e se adere às ilhas já existentes, sendo que o crescimento ocorre de forma isotrópica. As ilhas possuem defeitos estruturais que aparecem como pontos mais claros e esses defeitos permanecem inalterados com o crescimento das ilhas. Logo, não ocorre nenhuma reorganização da estrutura interna das ilhas. Considerando a ilha marcada com um asterisco azul na figura 3.6.2 (a), o crescimento ocorre em todas as direções (fig. 3.6.2 (b)) até encontrar outra ilha e se fundir com ela. Como pode ser observado na figura 3.6.2 (c), o crescimento das nanoilhas é linear com o tempo. Em uma temperatura de *post-annealing* de 450 °C as ilhas possuem bordas irregulares, o que implica em uma alta concentração de defeitos nas bordas que atuam como armadilhas para os átomos de carbono. A presença isotrópica de defeitos pode explicar o crescimento isotrópico das ilhas nesta temperatura.

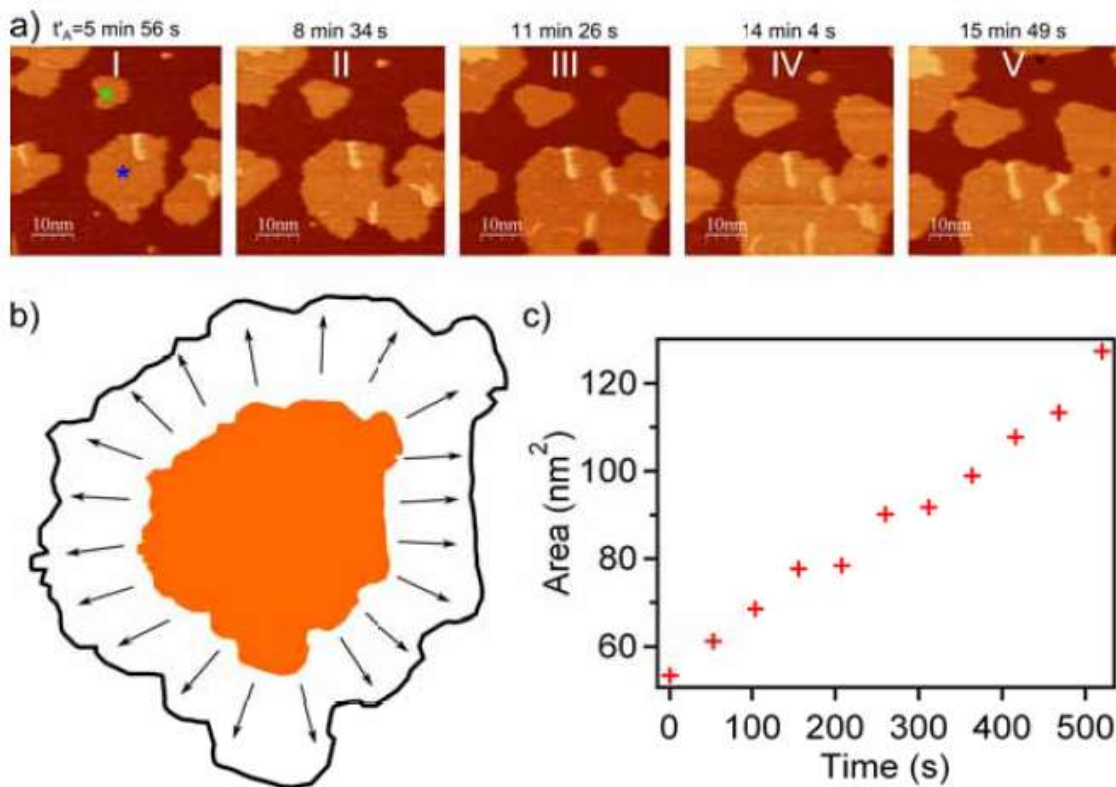


Figura 3.6.2 – (a) Imagens STM de nanoilhas de Gr sobre Ni(111) durante o processo de *post-annealing* a 450 °C. (b) Esquema do crescimento isotrópico da nanoilha indicada pelo asterisco azul em (a). (c) Aumento da área com o tempo da ilha marcada com um asterisco verde em (a) [118].

Para $T_A \geq 500$ °C o crescimento das ilhas deixa de ser isotrópico e passa a ser anisotrópico levando a uma forma preferencial das ilhas. Na figura 3.6.3 é possível observar a evolução da forma de uma nanoilha de grafeno a 500 °C. Nesta temperatura as bordas das nanoilhas são retas, em contraste com as bordas irregulares observadas a 450 °C. O crescimento ocorre mantendo a orientação das bordas, sendo que as bordas maiores são paralelas às direções de simetria $(1\bar{1}0)$, $(10\bar{1})$ e $(01\bar{1})$ da superfície de Ni(111). O crescimento da área das nanoilhas é quadrático com o tempo. Este é o comportamento esperado para o crescimento bidimensional quando a taxa de crescimento das bordas é constante. O crescimento do perímetro é linear, o que leva a um crescimento quadrático da área.

Em uma temperatura de *post-annealing* de 500 °C, as bordas das nanoilhas são regulares com estrutura zigzag, quimicamente estáveis e possuem reatividade menor do que bordas irregulares. Seu mecanismo de crescimento está representado na figura 3.6.4. A ilha possui bordas zigzag com baixa reatividade, mas uma vez que um anel de benzeno é adicionado, duas bordas *armchair* são criadas, uma de cada lado. A alta reatividade das bordas *armchair* leva à formação de outro anel de benzeno em cada borda *armchair*. Isso leva ao crescimento ao longo de toda a borda em uma velocidade superior à velocidade de aquisição da imagem de STM.

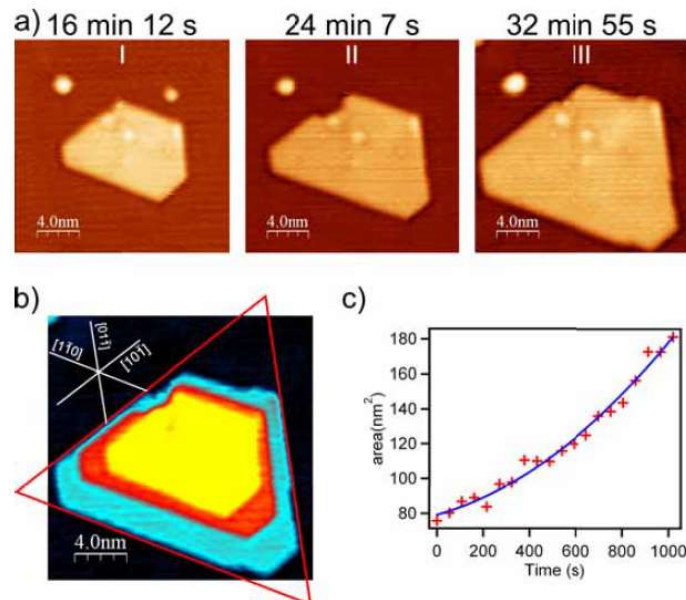


Figura 3.6.3 – (a) Três imagens de STM mostrando o crescimento de uma ilha de grafeno durante um *post-annealing* a 500 °C. (b) Superposição das imagens de STM. (c) Evolução da área da ilha com o tempo. A linha azul representa um ajuste quadrático [118].

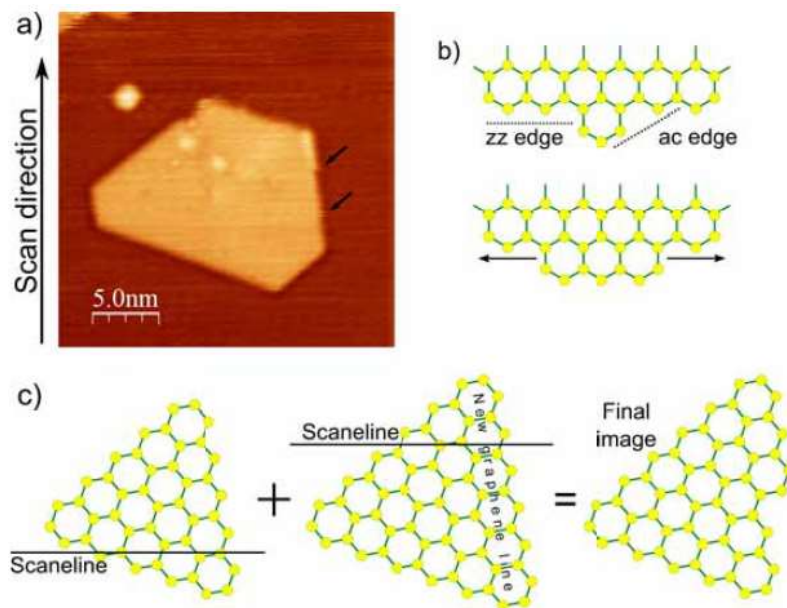


Figura 3.6.4 – (a) Imagem de STM de uma nanoilha de grafeno preparada em temperatura de *post-annealing* de 500 °C. A direção de varredura é de baixo para cima. As duas setas indicam nós na borda da nanoilha. (b) Mecanismo de crescimento proposto para bordas zigzag. (c) Efeito do crescimento instantâneo de uma borda em um tempo de varredura finito. No começo da aquisição da imagem a ilha possui uma certa área. Antes da imagem ser completada a área da ilha aumenta em um intervalo de tempo muito menor do que o tempo de aquisição. A imagem resultante é uma ilha com um nó na borda [118].

O crescimento das bordas zigzag é limitado pela probabilidade de incorporação de anéis de benzeno. Essa probabilidade depende do tipo de borda zigzag. Uma baixa probabilidade de incorporação leva a uma pequena velocidade de crescimento da ilha na direção perpendicular à borda. O crescimento de ilhas triangulares, em uma temperatura de *post-annealing* de 500 °C, indica que a velocidade de crescimento perpendicular a bordas *zz-top* é consideravelmente maior do que para *zz-hollow*. Porém, como a velocidade de crescimento das bordas *zz-hollow* é diferente de zero, as ilhas triangulares serão sempre truncadas.

Na figura 3.6.5 é apresentada a evolução de uma nanoilha de grafeno em uma temperatura de *post-annealing* de 650 °C. A ilha, inicialmente irregular, evolui para uma forma hexagonal. Na figura 3.6.5(III) é possível observar dois nós indicados por setas. Esses nós estão em bordas consecutivas, ou seja, bordas *zz-hollow* e *zz-top*. Isto indica que o crescimento de ambas ocorre linha por linha. Já a forma hexagonal mostra que a velocidade de crescimento das duas bordas é similar.

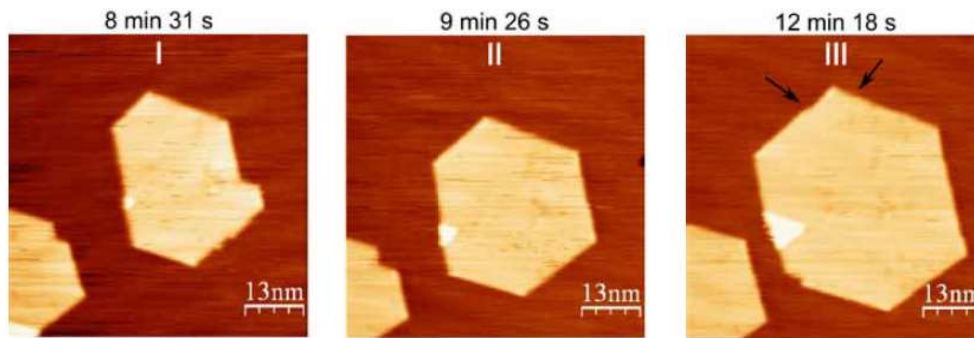


Figura 3.6.5 – Imagens de STM da evolução de uma nanoilha de grafeno durante um *post-annealing* a 650 °C. A ilha evolui de uma forma irregular para uma forma hexagonal [118].

3.7. Sumário

Nanoilhas de grafeno já foram observadas experimentalmente com empilhamentos dos tipos *top-fcc* e *top-hcp*, ocorrendo o primeiro com frequência muito maior. As nanoilhas podem ser irregulares, triangulares ou hexagonais. A forma e a dinâmica de crescimento dependem da temperatura de preparação. Considerando a temperatura durante o processo de *post-annealing*, a 450 °C o crescimento é isotrópico e as bordas são irregulares. A 500 °C as nanoilhas apresentam bordas zigzag regulares, a diferença na taxa de crescimento de bordas *zz-hollow* e *zz-top* leva à formação de ilhas triangulares. Já a 650 °C, as taxas de crescimento se igualam, o que leva à formação de ilhas hexagonais.

A estrutura das ilhas *top-fcc* alterna bordas *zz-hollow* e *zz-top*, sendo a primeira não-reconstruída, enquanto que a segunda sofre reconstrução. Existem divergências na literatura sobre qual é a reconstrução: *zz(57)* [32] ou *rk* [101]. A figura 3.7.1 mostra uma representação esquemática de uma ilha *top-fcc*. A borda mais favorável é a *zz-hollow*, que possui menor energia. Em ilhas triangulares todas as bordas são *zz-hollow*, enquanto que nas ilhas truncadas os lados maiores são *zz-hollow* e os menores *zz-top* reconstruídos. No caso de uma ilha *top-hcp* a estrutura é similar, com bordas *zz-hollow* maiores, a diferença é que pelo posicionamento dos átomos a orientação das ilhas triangulares em relação ao substrato é oposta à de ilhas *top-fcc* (figura 3.7.2).

O empilhamento *bridge-top* é considerado em algumas referências como o de menor energia [102] ou com energia um pouco maior do que a do empilhamento *top-fcc* [20]. No entanto, este tipo de empilhamento (*bridge-top*) não foi observado experimentalmente em nanoilhas de grafeno. Para este empilhamento também existem dois tipos de borda zigzag possíveis, porém também não existem cálculos teóricos de

qual é energeticamente mais favorável. Para ilhas *bridge-top* hexagonais a estrutura de bordas deveria consistir de duas bordas do tipo A opostas e quatro do tipo B. Em temperaturas intermediárias existem duas possíveis formas de equilíbrio: um hexágono alongado (lados do tipo A mais curtos) ou um hexágono achatado (lados do tipo B mais curtos). Essas duas estruturas estão representadas na 3.7.3.

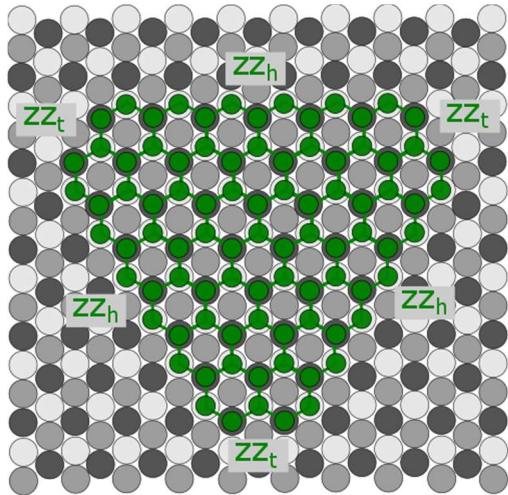


Figura 3.7.1 – Representação esquemática da estrutura atômica de uma ilha com empilhamento *top-fcc*.

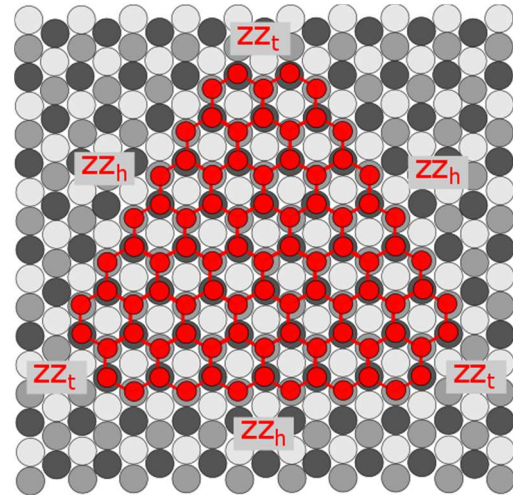


Figura 3.7.2 – Representação esquemática da estrutura atômica de uma ilha com empilhamento *top-hcp*.

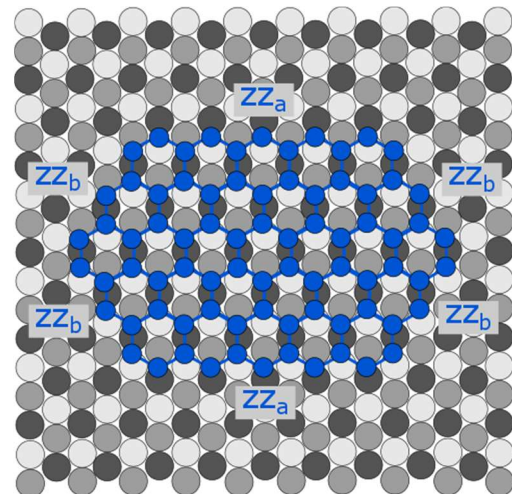
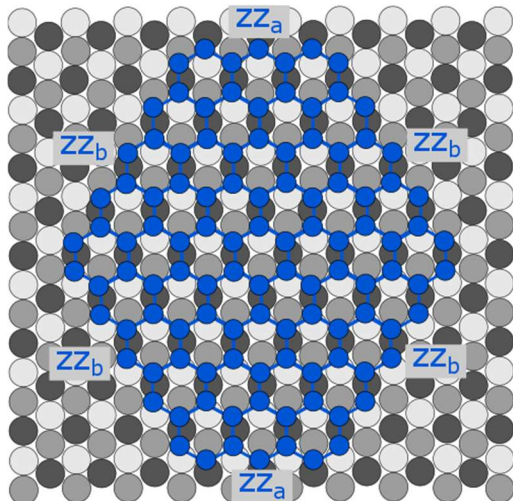


Figura 3.7.3 – Representação esquemática da estrutura atômica de uma ilha com empilhamento *bridge-top*, mostrando as duas possíveis formas de equilíbrio.

CAPÍTULO 4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Aparato experimental

Este trabalho foi realizado parcialmente no Departamento de Física da UFMG em Belo Horizonte e parcialmente em Barcelona durante período de estágio sanduíche no Grupo de Manipulação Atômica e Espectroscopia do Instituto Catalão de Nanociência e Nanotecnologia (ICN2) localizado em Barcelona, sob a orientação do Dr. Aitor Mugarza.

4.1.1. Laboratório de Espectroscopia Hiperfina e Física de Superfície – UFMG/Belo Horizonte

Para a realização desse projeto foi utilizada a estrutura do Laboratório de Espectroscopia Hiperfina e Física de Superfície do Departamento de Física da UFMG. O laboratório possui um STM-SPECS de modelo Aarhus que opera em temperatura variável em Ultra Alto Vácuo (UHV). A câmara utilizada pode ser observada na figura 4.1.1. À esquerda está localizada a câmara de introdução de amostras, com bombeamento independente para que amostras possam ser transferidas para a câmara de STM sem a quebra do vácuo. Na câmara de STM estão disponíveis um canhão de íons para realização de *sputtering* e um sistema para tratamento térmico (figuras 4.1.2 e 4.1.3) por bombeamento de elétrons (*e-beam*), que permitem a preparação dos cristais utilizados. A amostra pode ainda ser transferida para uma câmara anexa, denominada câmara de análise, onde está localizado a ótica de Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED) que é utilizado para verificar a ordem cristalográfica da superfície da amostra. A ótica também é utilizada para realizar medidas de Espectroscopia de elétrons Auger para a determinação da composição química da superfície da amostra. Também nesta câmara está montada uma evaporadora por *e-beam* (SPECS, modelo EBE-4) para o crescimento de filmes finos por Epitaxia de Feixe Molecular (MBE).

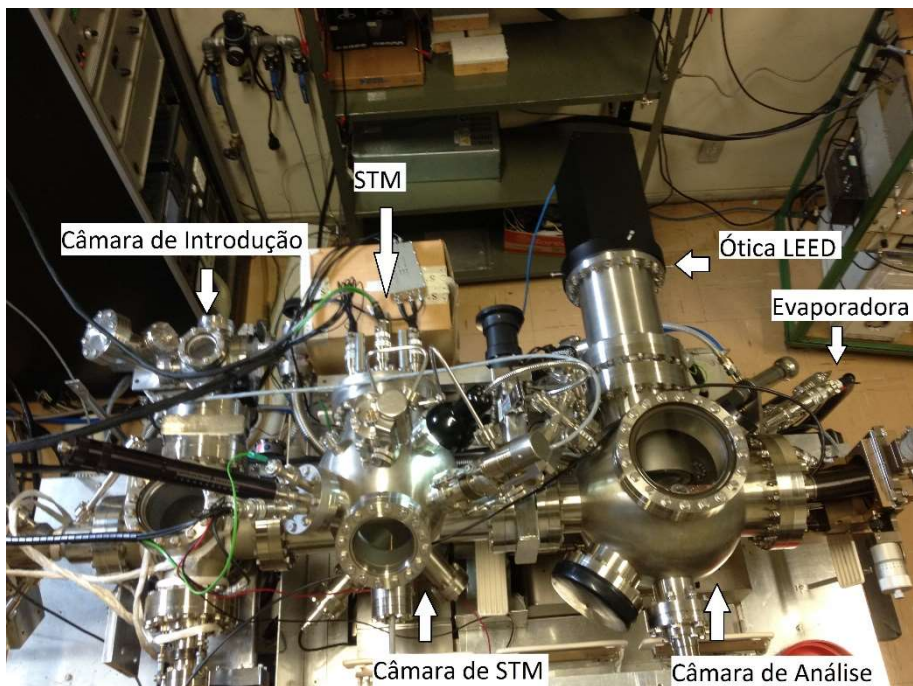


Figura 4.1.1 – Foto da câmara de UHV do Departamento de Física/UFMG.

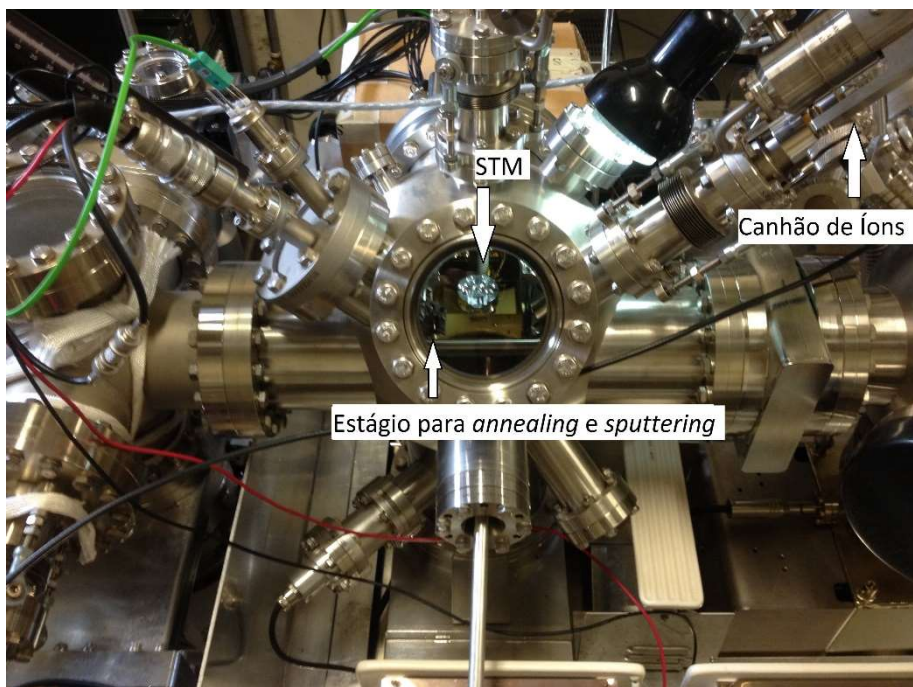


Figura 4.1.2 – Foto da câmara de STM do Departamento de Física/UFMG.

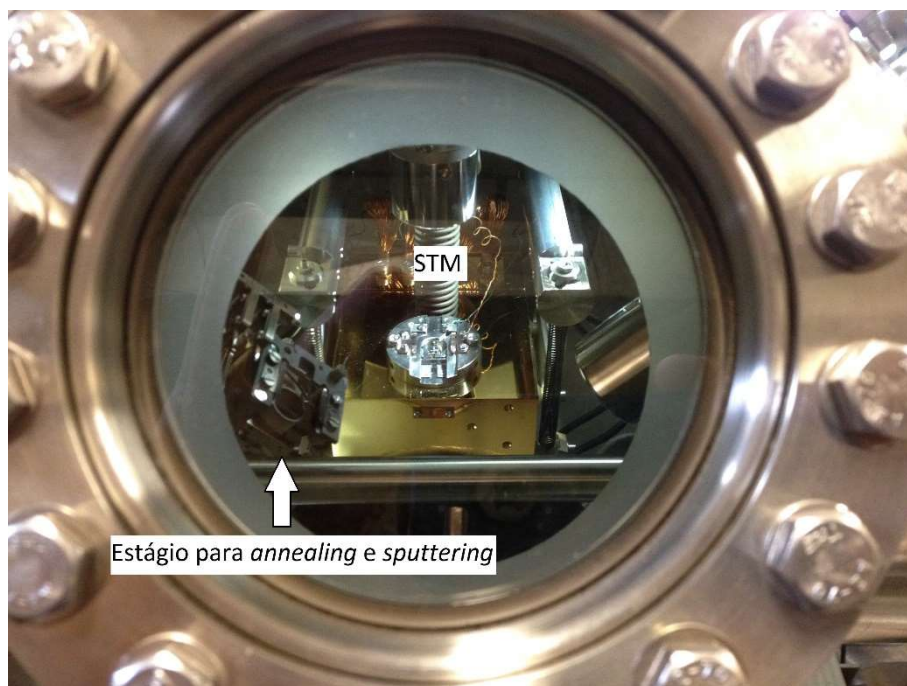


Figura 4.1.3 – Foto do STM (modelo Aarhus) e o estágio de tratamento térmico e *sputtering*.

Durante a realização do trabalho foi necessário realizar modificações nas câmaras para que as amostras pudessem ser preparadas e caracterizadas. A primeira modificação foi a instalação de uma linha para a admissão do propeno (C_3H_6) utilizado para o crescimento do grafeno. A admissão é feita através da câmara de análise. Também foi feita a adequação da eletrônica e do programa de controle para que a ótica permitisse realizar medidas de Espectroscopia de Elétrons Auger.

4.1.2. Grupo de Manipulação Atômica e Espectroscopia - ICN2/Barcelona

O grupo catalão possui dois sistemas STM montados em câmaras de UHV. Um dos sistemas é um VT-STM SPECS de temperatura variável (100-400 K), modelo Aarhus. O outro é um LT-STM Createc para medidas em baixa temperatura até 5 K. As câmaras em que estão montados ambos sistemas possuem canhão de íons e entrada de gás para a preparação de amostras, analisador de gás residual, ótica de LEED e evaporadora para o crescimento de filmes. Para a realização deste trabalho foi utilizado o VT-STM (figura 4.1.4).

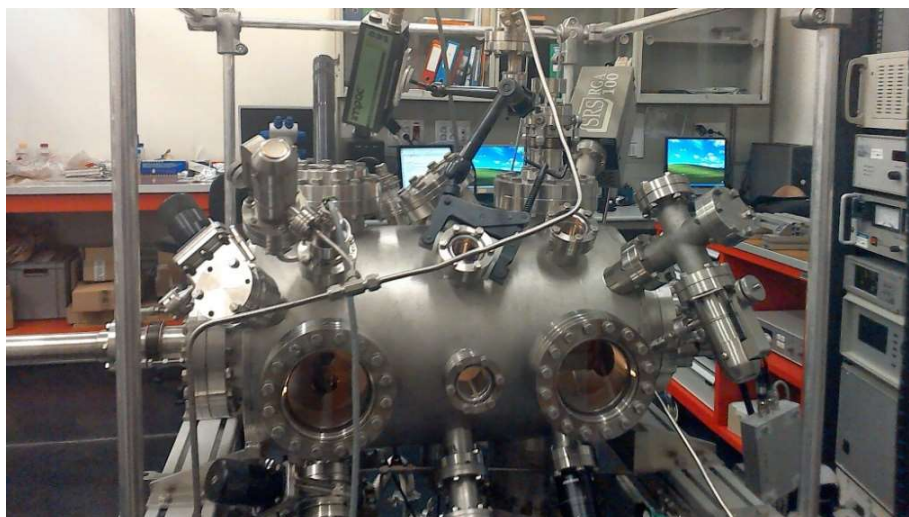


Figura 4.1.4 – Foto do sistema VT-STM Aahrus do ICN2/Barcelona.

4.2. Preparação das amostras

Nos três sistemas utilizados as amostras foram preparadas *in-situ* para evitar contaminação das superfícies e interfaces durante os experimentos. O monocristal de Ni(111) foi preparado por ciclos de *sputtering* de argônio com energia de 1 keV por 15 min e tratamento térmico (*annealing*) até uma temperatura de 700 °C por 1 min. Esse ciclo é repetido até ser obtida uma superfície limpa e bem-ordenada. A superfície limpa é então utilizada para crescer grafeno pelo método de Deposição por Vapor Químico (CVD). Nas amostras em que foi feita intercalação, após o crescimento do grafeno, o material magnético (Fe, Co) foi evaporado utilizando Epitaxia de Feixe Molecular (MBE), seguido por tratamento térmico da amostra a temperaturas entre 300 e 450 °C para propiciar a intercalação.

O estudo do crescimento de grafeno por MBE foi iniciado com a preparação de monocamadas sobre Ni(111). No processo de preparação a amostra é aquecida e exposta a uma atmosfera de propeno (C_3H_6) ou etileno (C_2H_4). Os parâmetros para preparação do grafeno utilizando propeno (etileno) são: aquecimento a 550 °C (650 °C) e pressão de 2×10^{-6} mbar (2×10^{-5} mbar) durante 5 min (10 min).

Para a preparação de nanoilhas de grafeno, é realizada primeiro a admissão de propeno ($1,5 \times 10^{-8}$ mbar durante 5-10 min) a temperatura ambiente. Em seguida a amostra passa por um tratamento térmico, sendo aquecida a 500 °C por 5 min para propiciar a nucleação e o crescimento das ilhas.

4.3. Caracterização das amostras

As amostras foram caracterizadas utilizando Microscopia de Varredura por Tunelamento, Difração de Elétons de Baixa Energia e Espectroscopia de Elétons Auger.

4.3.1. Microscopia de Varredura por Tunelamento

A Microscopia de Varredura por Tunelamento é uma técnica de microscopia de varredura por sonda que foi desenvolvida por Binning e Roher em 1981 [119]. Por esta invenção, eles receberam o prêmio Nobel em 1986. A técnica é baseada no efeito de tunelamento quântico dos elétrons através de uma barreira de potencial (φ) entre uma ponta metálica e uma amostra condutora. Quando a ponta está a uma distância de alguns Ångstrons da amostra (figura 4.3.1), a barreira de potencial entre a ponta e a amostra é transparente ao tunelamento de elétrons.

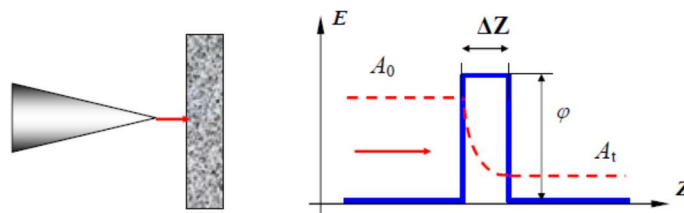


Figura 4.3.1 – Efeito de tunelamento quântico [120].

Vamos considerar uma barreira de potencial quadrada unidimensional (figura 4.3.1) de largura ΔZ , cujo potencial $V(z)$ é expresso por

$$V(z) = \begin{cases} 0 & \text{se } z < \Delta Z \\ \varphi & \text{se } 0 < z < \Delta Z \\ 0 & \text{se } z > \Delta Z \end{cases} \quad (4.3.1)$$

A solução da equação de Schrödinger unidimensional para este potencial é dada por

$$\Psi(z) = \begin{cases} Ae^{ikz} + Be^{-ikz} & \text{se } z < \Delta Z \\ Ce^{\kappa z} & \text{se } 0 < z < \Delta Z \\ De^{ikz} & \text{se } z > \Delta Z \end{cases} \quad (4.3.2)$$

sendo as constantes k e κ dadas por

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m(E-\varphi)}}{\hbar} \quad (4.3.3)$$

onde E é a energia, m é a massa do elétron e \hbar é a constante de Planck reduzida.

A probabilidade de transmissão de um elétron através da barreira de potencial pode ser descrita por

$$W = \frac{|\Psi_t|^2}{|\Psi_0|^2} \cong e^{-2\kappa\Delta Z} \quad (4.3.4)$$

onde Ψ_0 é função de onda incidente, Ψ_t é a função de onda transmitida e κ é o coeficiente da atenuação da função de onda dentro da barreira. No caso do tunelamento entre dois metais, o coeficiente de atenuação é dado por

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m\varphi}}{\hbar} \quad (4.3.5)$$

onde φ é a função trabalho, sendo que seu valor médio para metais é entre 4 e 5 eV. Substituindo as constantes em (4.3.4) e (4.3.5) obtêm-se que uma variação de 1 Å na distância entre a ponta e a amostra leva a uma alteração de uma ordem de magnitude na corrente de tunelamento.

Quando a ponta e a amostra são mantidas no mesmo potencial, os níveis de Fermi das duas ficam alinhados. Se uma tensão de polarização é aplicada entre a ponta e a amostra (figura 4.3.2) ocorre um desnivelamento entre os níveis de Fermi, o que leva ao tunelamento de elétrons através da barreira de potencial. Se a amostra for polarizada positivamente em relação à ponta, haverá um fluxo de elétrons da ponta para a amostra. No caso de uma tensão negativa, o fluxo terá a direção oposta. Assim, a corrente de tunelamento depende da tensão de polarização aplicada, da distância de separação entre a ponta e a amostra, e da altura da barreira de potencial.

A variação exponencial da corrente de tunelamento com a distância entre a ponta e a amostra faz com que esta técnica possua alta resolução espacial. A resolução vertical chega a frações de Ångstrom. Já a resolução lateral depende da ponta, sendo determinada por seu raio de curvatura e estrutura atômica. No caso de uma ponta de boa qualidade, a corrente flui através de um único átomo situado no ápice da ponta. Com isso é possível obter imagens com resolução atômica.

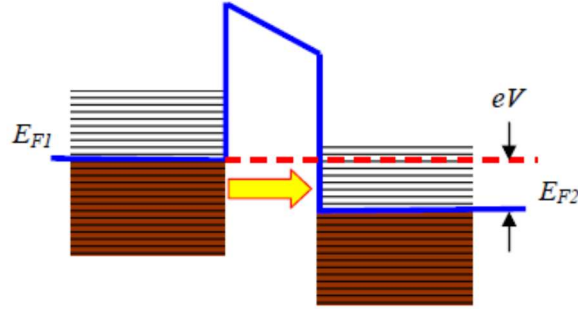


Figura 4.3.2 – Distribuição dos estados de energia no contato de tunelamento entre dois metais [120].

No entanto, o tunelamento não é unidimensional e essa aproximação simplificada é imprecisa. Um modelo tridimensional e, portanto, mais próximo da realidade foi desenvolvido por Tersoff e Hamman [121] para explicar o tunelamento no STM. Nesse modelo a ponta é aproximada por um potencial esférico, como está representado na figura 4.3.3, sendo R o raio local de curvatura com relação ao centro \vec{r}_0 , e a ponta está a uma distância d da superfície da amostra.

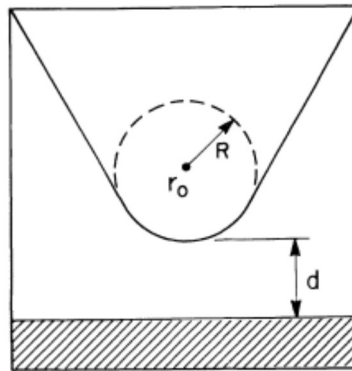


Figura 4.3.3 – Geometria da ponta no modelo de Tersoff-Hamman [121].

De acordo com esse modelo, no limite de baixas tensões e baixa temperatura, a corrente de tunelamento é dada pela equação (4.3.6) sendo V a tensão aplicada, $M_{\mu\nu}$ os elementos da matriz de tunelamento entre os estados ψ_μ da ponta e ψ_ν da amostra, E_μ (E_ν) a energia do estado ψ_μ (ψ_ν) na ausência de tunelamento e E_F a energia de Fermi.

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 V \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu - E_F) \delta(E_\mu - E_F) \quad (4.3.6)$$

Os elementos da matriz $M_{\mu\nu}$ foram determinados por Bardeen, para a superfície que separa a ponta e a amostra, como sendo iguais a

$$M_{\mu\nu} = \frac{-\hbar^2}{2m} \int_{\text{superfície}} d\vec{S} \cdot (\psi_{\mu}^* \nabla \psi_{\nu} - \nabla \psi_{\nu} \psi_{\mu}^*) \quad (4.3.7)$$

Assumindo que a ponta possui simetria esférica, o potencial pode ser descrito por

$$\chi(r) = \frac{1}{r} e^{-\kappa} \quad (4.3.8)$$

Substituindo (4.3.8) em (4.3.7) obtêm-se que os elementos da matriz são proporcionais à função de onda em r_0

$$M \propto \psi(r_0) \quad (4.3.9)$$

Substituindo (4.3.9) em (4.3.6) e considerando que a densidade de estados da amostra é dada por

$$\rho_{\nu}(\vec{r}_0, E) = \sum_{\nu} |\psi_{\nu}(r_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E) \quad (4.3.10)$$

obtêm-se a seguinte expressão para a corrente de tunelamento

$$I \propto V \rho_{\nu}(\vec{r}_0, E_F) \quad (4.3.11)$$

Portanto, a corrente de tunelamento é proporcional à densidade local de estados (LDOS) da amostra. Quando o STM é operado no modo de corrente constante, a tensão de polarização (V) é mantida constante. A dependência exponencial da corrente de tunelamento com a distância permite controlar a distância de separação entre a ponta e a amostra com alta precisão. O sistema de realimentação (FS) do STM move a ponta no eixo Z através de um elemento piezoelétrico (fig. 4.3.4). Assim, durante a varredura, a altura ΔZ é variada de forma a manter o valor da corrente de tunelamento constante (I_0). Portanto, a imagem de STM medida neste modo representa um mapa do contorno da densidade local de estados, refletindo a estrutura atômica da superfície. Dentre outros fatores, a obtenção de imagens com resolução atômica depende da corrugação da amostra. É mais fácil obter resolução atômica em amostra com uma maior corrugação, ou seja, uma maior densidade eletrônica da superfície.

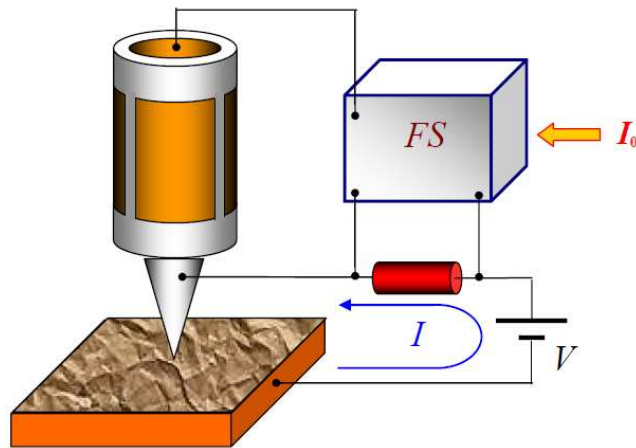


Figura 4.3.4 – Diagrama simplificado do sistema de realimentação do STM.

4.3.2. Difração de Elétrons de Baixa Energia

Na técnica de Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED), um feixe de elétrons com energia entre 40 e 500 eV incide sobre a superfície de um cristal. Os elétrons interagem fortemente com a matéria e são retroespalhados em uma série de feixes devido à difração na rede cristalina. Para a faixa de energia utilizada em LEED, o comprimento de onda dos elétrons vai de 0,5 a 2 Å. Devido a seu pequeno livre caminho médio, menos de 20 Å, o feixe de elétrons alcança apenas poucas camadas atômicas. Por isso, essa técnica só fornece informação sobre a estrutura cristalina da superfície da amostra analisada. A informação mais direta obtida é referente à periodicidade e à ordem cristalográfica da amostra [124]. Ao tratar os elétrons como ondas, eles sofrem difração de acordo com a Lei de Bragg

$$d = n\lambda = a * \text{sen}(\theta) \quad (4.3.12)$$

onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda, a é a distância entre os átomos, e θ é o ângulo dos elétrons retroespalhados em relação à direção de incidência. O comprimento de onda de de Broglie é dado por $\lambda = h/\sqrt{2meV}$, onde h é a constante de Planck, eV é a energia cinética dos elétrons e m é a massa de repouso dos elétrons. A análise da estrutura do cristal é feita medindo-se a intensidade (I) dos feixes difratados em função da energia (eV) do feixe incidente, sendo assim obtidos gráficos de $I(V)$ [125]. Os feixes difratados surgem devido à interferência entre as ondas espalhadas que estão em fase. Isso significa que o padrão de difração é uma projeção da rede recíproca da superfície.

A figura 4.3.5 mostra um esquema de uma montagem LEED. O feixe de elétrons é acelerado por um potencial V_0 a partir de um catodo (*electron gun*), até atingir a amostra. Os elétrons são então refletidos na amostra e detectados em uma tela fluorescente após passar por quatro grades. As grades aterradas reduzem a deflexão dos elétrons difratados, já as grades com um potencial negativo aplicado bloqueiam os elétrons que sofreram espalhamento inelástico.

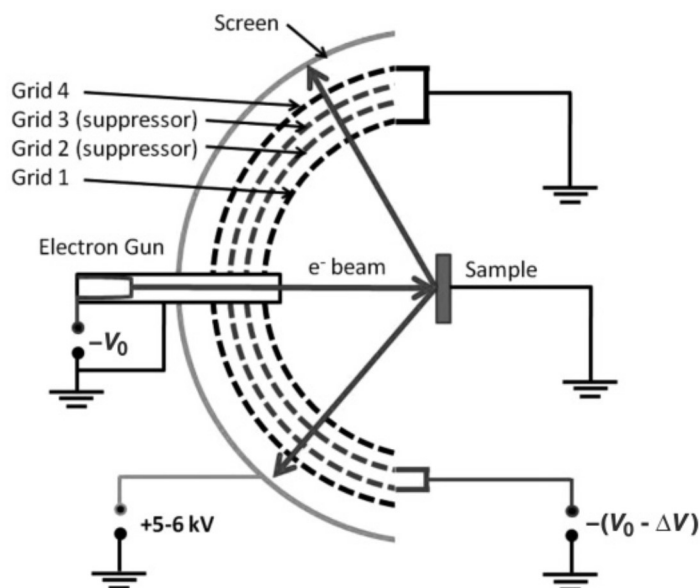


Figura 4.3.5 – Diagrama esquemático de um aparato LEED [124].

4.3.3. Espectroscopia de Elétrons Auger

As propriedades eletrônicas e estruturais de uma superfície podem ser estudadas através de métodos espectroscópicos. Existe um grande número de técnicas de análise que se baseiam na excitação da superfície por um feixe de fótons ou partículas (elétrons, íons, átomos, etc.). A excitação de uma amostra por fótons ou elétrons provoca, dentre outros fenômenos, a emissão de elétrons Auger. Os elétrons Auger são emitidos durante o processo de relaxação de um átomo onde foi criada uma vacância devido à excitação de um elétron. No átomo com uma vacância em um nível mais profundo um elétron mais externo pode decair para ocupar a vacância. Como o elétron está indo para um nível de menor energia ele pode perder energia emitindo um fóton ou transferindo sua energia para outro elétron (figura 4.3.6). Esse último caso é conhecido como processo Auger, onde o elétron deixa o átomo levando a energia característica. A faixa de energia utilizada na Espectroscopia de Elétrons Auger é tipicamente de 20 a 1000 eV, o que equivale a um alcance de 2 a 10 monocamadas, dependendo da energia de emissão.

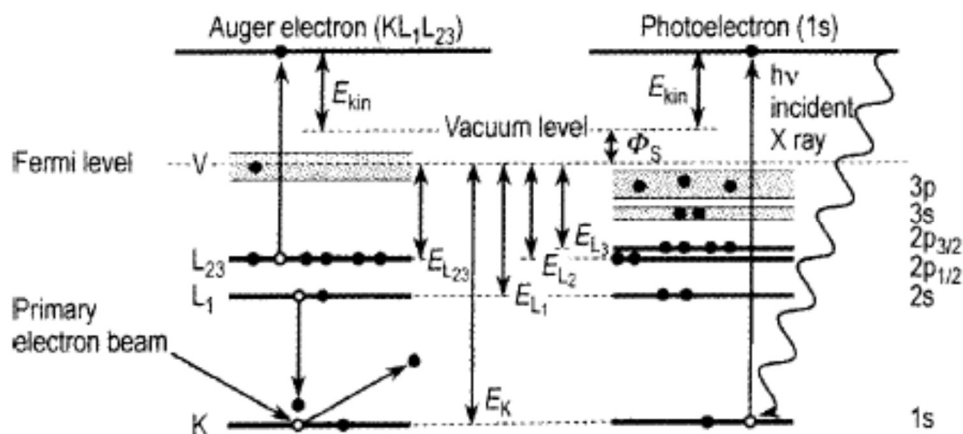


Figura 4.3.6 – Processo de relaxação de um átomo através da emissão de um elétron Auger (esquerda) e de um fotoelétron (direita) [124].

A energia de um elétron Auger é calculada pela diferença entre as energias dos níveis envolvidos. Para uma transição entre os níveis K e L (por exemplo, transição KL_1L_2 representada na fig. 4.3.6) a energia do elétron Auger pode ser aproximada por

$$E = E_K - E_{L_1} - E_{L_2} \quad (4.3.8)$$

Assim, as energias de elétrons Auger dependem das energias dos níveis atômicos. Como não existem dois elementos que possuam o mesmo conjunto de energias de ligação, as energias Auger de um dado elemento químico são bem determinadas, o que permite uma análise química precisa da superfície da amostra. Em alguns casos pequenas diferenças nas energias Auger podem ser observadas mesmo para diferentes espécies químicas. Como será demonstrado mais à frente (seção 5.2) é possível através da transição Auger do carbono se diferenciar entre grafeno e carvão. Logo é possível realizar uma análise química utilizando elétrons Auger [124]. A Espectroscopia de Elétrons Auger pode ser realizada utilizando-se a ótica LEED no modo diferencial aplicando-se um potencial de retardo a uma das grades.

4.4. Análise dos resultados de STM

Após a obtenção dos dados de STM (imagens e curvas de espectroscopia), os mesmos foram tratados utilizando os programas WSxM [126] e Gwyddion [127]. Para a correta identificação das estruturas de empilhamento das nanoilhas, as imagens de STM

também foram submetidas a um processo de correção das distorções causadas pelo *drift* térmico e a capacitância dos piezos.

Além disso, a forte interação entre o grafeno e metais como o Ni resulta em perturbações eletrônicas locais que alteram a aparência da rede atômica hexagonal nas imagens de STM. Por exemplo, em configurações com empilhamento *top-hollow*, somente a subrede dos átomos em posições *hollow* é observada na imagem [20,23,32,110]. Dessa forma, não é possível realizar uma identificação direta entre uma aparência particular e uma determinada configuração de empilhamento. A aparência depende das condições e do estado químico da ponta e deve ser considerada em conjunto com simulações teóricas [20].

Nos experimentos em nanoilhas de grafeno sobre Ni(111) foram obtidas imagens com alta resolução em que foram observadas as redes atômicas tanto do grafeno quanto do substrato de níquel. Para identificar a estrutura atômica, inicialmente uma rede atômica hexagonal tendo como base a estrutura atômica do Ni é sobreposta na imagem. Em seguida, através de transformações lineares, são compensadas as distorções na imagem devido ao *drift* térmico e à capacitância dos piezos. Essas transformações são realizadas até que a rede do Ni, na imagem, coincida com a rede hexagonal sobreposta em toda a imagem, assegurando uma extrapolação correta da rede do Ni sob as ilhas de grafeno. Com isso, é possível determinar as posições de empilhamento de todos os átomos de carbono na imagem. As duas posições *hollow* (*fcc* e *hcp*) foram diferenciadas assumindo a predominância do empilhamento *top-fcc*, de acordo com o que já foi determinado para Gr/Ni(111) em trabalhos teóricos e experimentais [20,102,106,107,128].

Um exemplo desse processo é apresentado na figura 4.4.1, em (a) e (b) são mostradas, respectivamente, a imagem original e a mesma imagem após a correção das distorções. Ajustando o brilho e o contraste é possível observar apenas os átomos de Ni (fig. 4.4.1(c)) ou de carbono (fig. 4.4.1(d)). Os parâmetros de correção da imagem são variados até que se observe uma rede hexagonal perfeita dos átomos de Ni. Em seguida, o modelo atômico do grafeno é proposto a fim de se determinar o tipo correto de empilhamento (fig. 4.4.1(d)). Nas imagens a rede do Ni é indicada por X em verde (posição *top*) e F em vermelho, indicando a posição *fcc*.

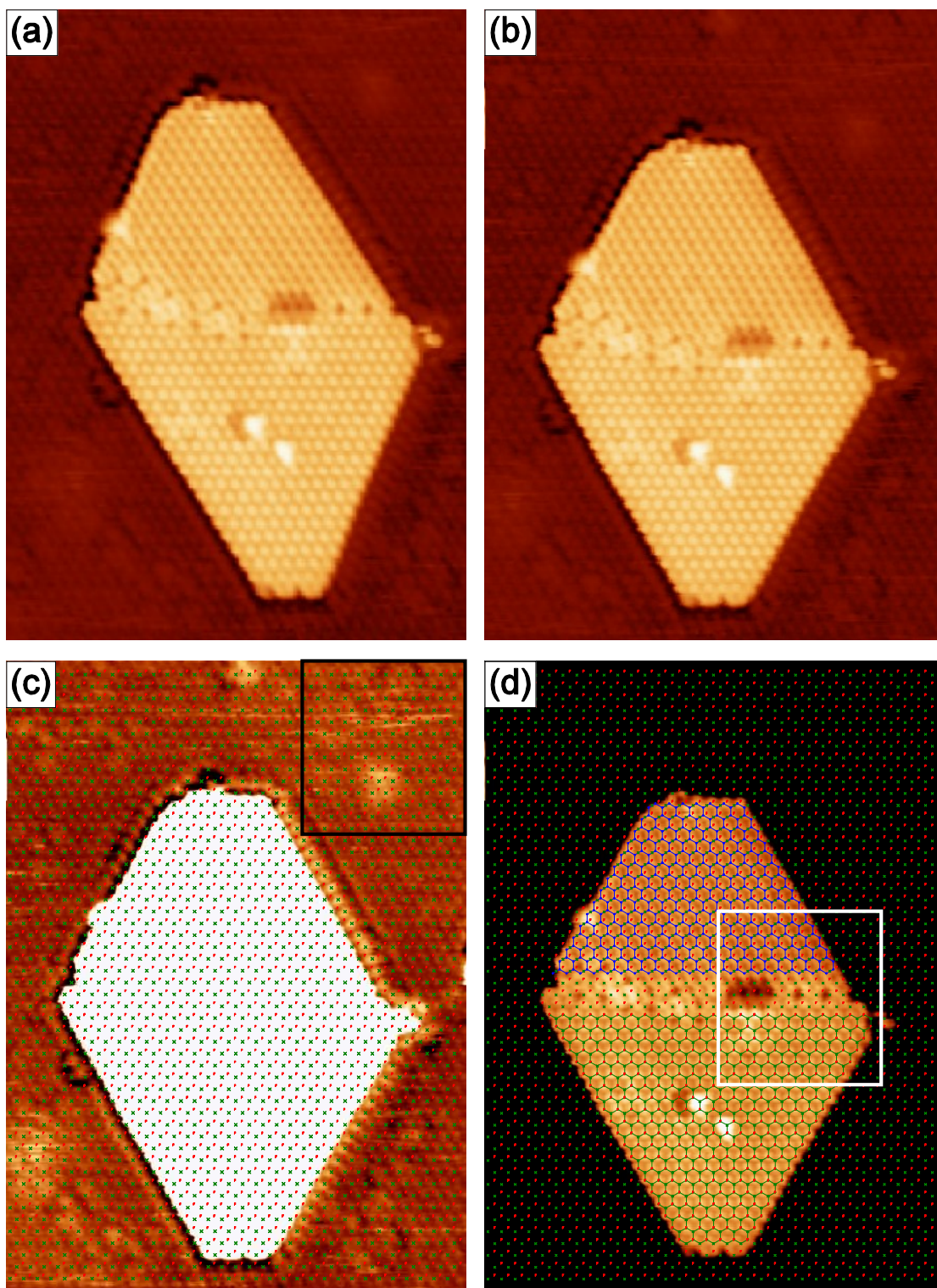


Figura 4.4.1 – (a) Imagem original de STM. (b) Imagem após a correção das distorções. (c) Imagem com brilho e contraste ajustados, evidenciando os átomos de Ni e com a sobreposição da rede do Ni. (d) Imagem com contraste aumentado evidenciando os átomos de C e com a sobreposição das redes do Ni e do Gr. Condições de tunelamento: $I_t = 15 \text{ nA}$ e $V_b = 83 \text{ mV}$.

Na figura 4.4.2 são mostradas ampliações das regiões indicadas por quadrados nas figuras 4.4.1(c) e (d), mostrando a coincidência das redes do Ni (fig. 4.4.2 (a)) e do Gr (fig. 4.4.2 (b)) com a imagem de STM.

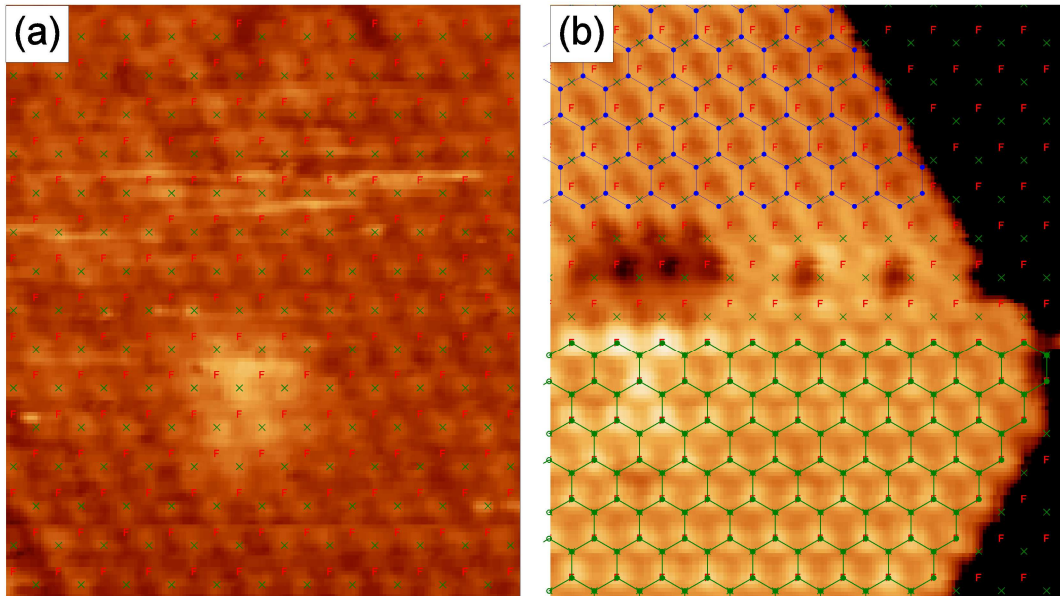


Figura 4.4.2 – (a) Ampliação da fig. 4.4.1(c) onde X (F) em verde (vermelho) indica a posição top (fcc). (b) Ampliação da fig. 4.4.1(d) com a rede do grafeno em empilhamentos *top-fcc* e *bridge-top* em verde e azul, respectivamente.

CAPÍTULO 5. MONOCAMADAS DE GRAFENO EM Ni(111)

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos para a preparação de monocamadas de grafeno crescidas sobre Ni(111) utilizando o método de CVD. Os experimentos foram realizados no laboratório da UFMG antes do estágio sanduíche em Barcelona, quando o tema do trabalho foi estendido para nanoilhas de grafeno.

5.1. Preparação do substrato de Ni(111)

O cristal foi preparado por ciclos de *sputtering* de Ar^+ e *annealing*. Os parâmetros de preparação foram variados até se obter o resultado desejado, ou seja, uma ótima ordem cristalográfica e ausência de contaminações. Para a preparação de amostras para STM é necessário que o substrato esteja limpo e ordenado em nível atômico. Na fig. 5.1.1 é mostrado um exemplo de uma amostra que apresenta impurezas em escala nanométrica, o que a torna inadequada para medidas de STM. Uma contaminação comum é o carbono, que no caso do substrato de Ni pode aparecer na forma de carбето de níquel, um exemplo disto é apresentado na fig. 5.1.2. O carбето possui uma estrutura atômica quase quadrada, facilmente identificável, que será detalhada na próxima sessão.

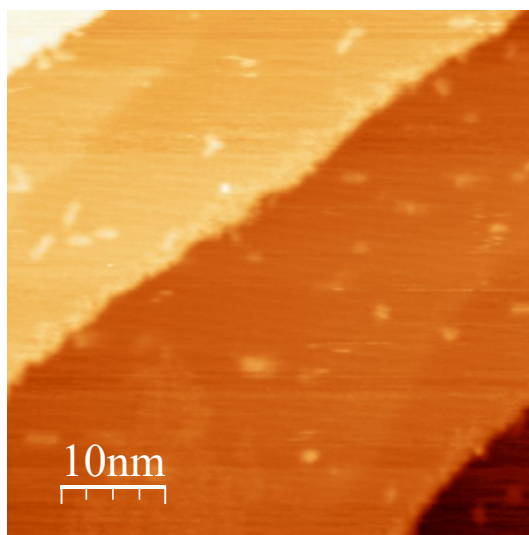


Figura 5.1.1 – (Esquerda) Imagem da superfície de uma amostra de Ni(111). (Direita) Ampliação mostrando as impurezas na superfície. Condições de tunelamento: $I_t = 0,52 \text{ nA}$ e $V_b = 691 \text{ mV}$.

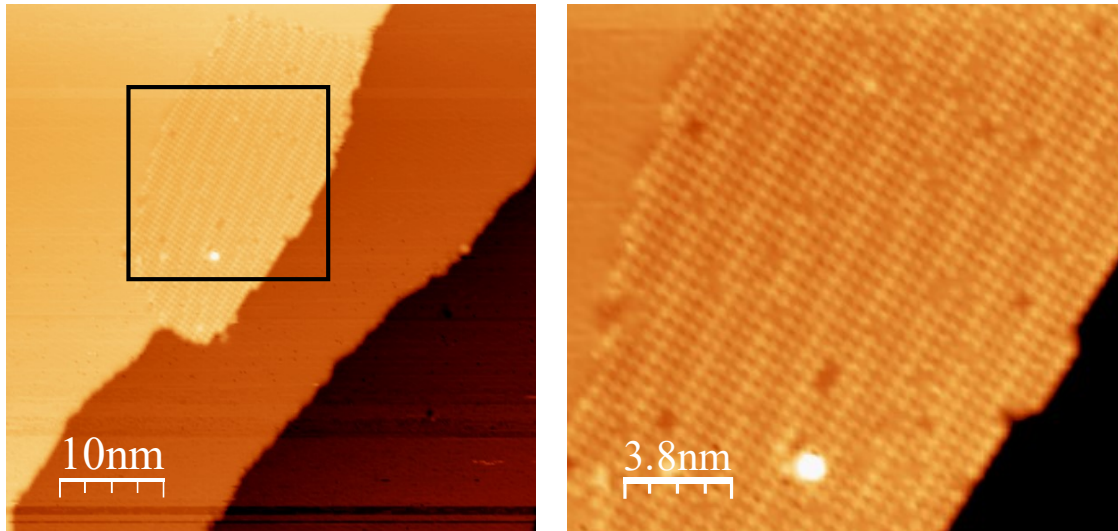


Figura 5.1.2 – (Esquerda) Imagem da superfície de uma amostra de Ni(111 contaminada por carbeto de níquel). (Direita) Ampliação mostrando a estrutura quase quadrada do carbeto. Condições de tunelamento: $I_t = 1,23$ nA e $V_b = 1,25$ V.

Os melhores resultados de preparação do cristal foram obtidos para ciclos de *sputtering* de Ar^+ a 1 keV por 15 min e *annealing* a 700 °C. Na fig. 5.1.3 é apresentado o exemplo de uma amostra livre de contaminações e com degraus largos, mais adequada para medidas de STM. A figura 5.1.4 mostra uma imagem com resolução atômica da superfície de Ni(111), onde é possível observar a estrutura hexagonal.

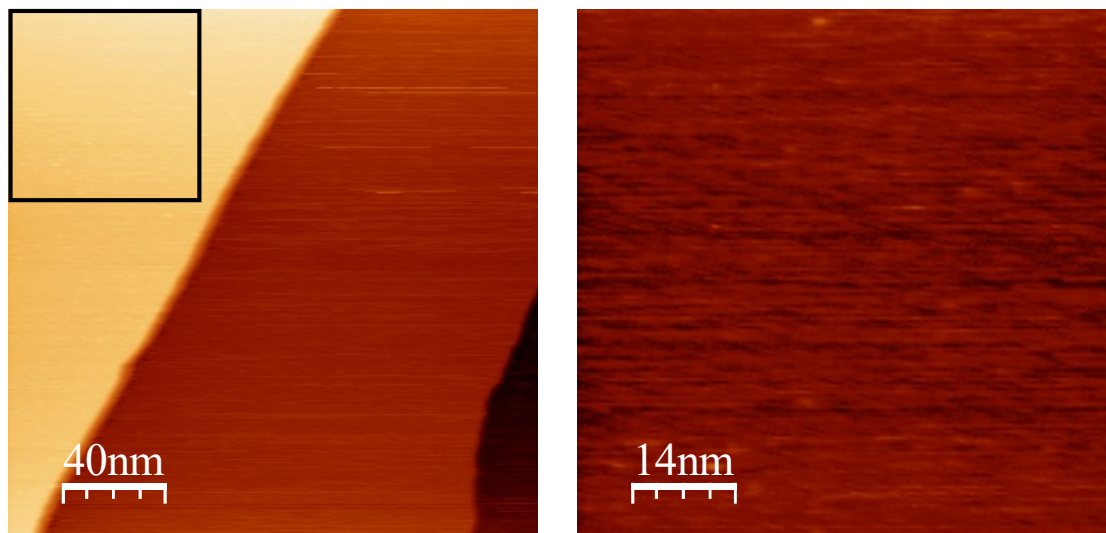


Figura 5.1.3 – (Esquerda) Imagem da superfície de uma amostra de Ni(111). (Direita) Ampliação mostrando a superfície livre de impurezas. Condições de tunelamento: $I_t = 0,31$ nA e $V_b = 857$ mV.

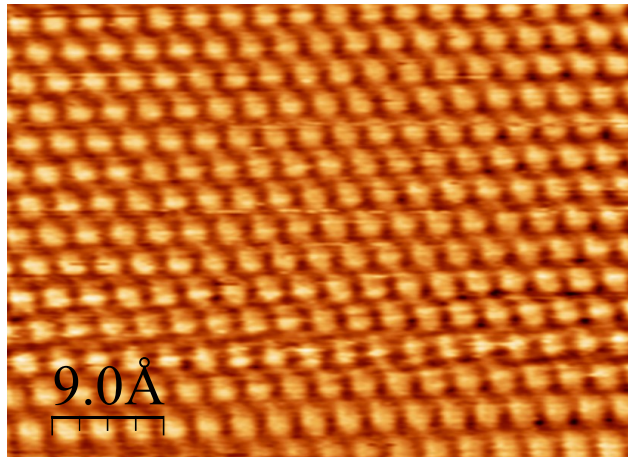


Figura 5.1.4 – (Imagem da com resolução atômica da superfície de uma amostra de Ni(111). Condições de tunelamento: $I_t = 19$ nA e $V_b = 13$ mV.

5.2. Crescimento de grafeno sobre Ni(111)

Após a obtenção de uma superfície limpa e bem ordenada é realizada a admissão de propeno, com a amostra aquecida (*annealing*). As amostras foram estudadas utilizando as técnicas de STM, LEED e Auger. Dependendo das condições de preparação foi observada a formação de uma estrutura diferente do grafeno. Um exemplo desta estrutura é apresentado na figura 5.2.1, para uma preparação com uma pressão de propeno de 2×10^{-6} mbar e *annealing* a 530 °C por um tempo total de 10 min. Após pesquisa na literatura [112] foi verificado que o padrão LEED observado corresponde ao carbeto de níquel (fig. 5.2.2).

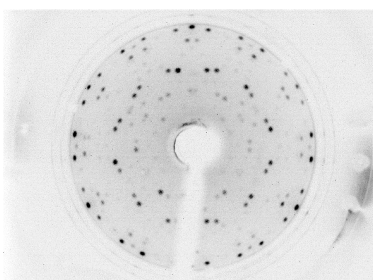


Figura 5.2.1 – LEED obtido para o carbeto de níquel para uma energia de 60 eV.

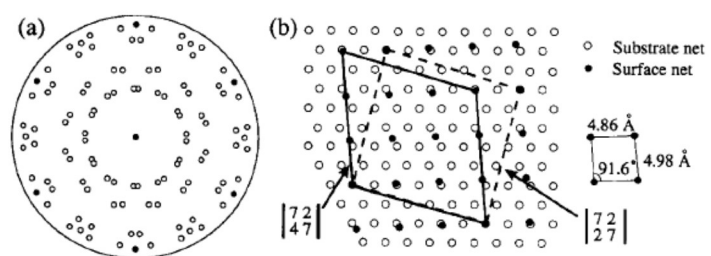


Figura 5.2.2 – (a) Representação esquemática para o padrão LEED do carbeto de níquel para uma energia de 50 eV e (b) modelo da estrutura quase quadrada [112].

Outra evidência da formação de carbeto vem da imagem de STM com resolução atômica. Enquanto o grafeno possui uma estrutura de colmeia, o carbeto de níquel possui uma estrutura quase quadrada, com parâmetro de rede de cerca de 5 Å. Como

pode ser observado na figura 5.2.3, a amostra apresenta uma estrutura quadrada e o valor médio do parâmetro de rede é de $(5,21 \pm 0,23) \text{ \AA}$.

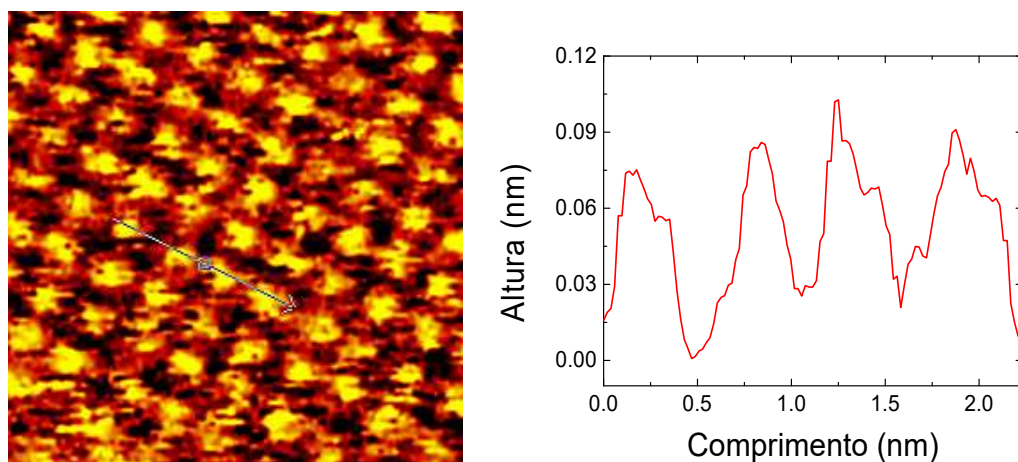


Figura 5.2.3 – Imagem de carbeto de níquel crescido sobre Ni(111) de uma área de $5 \times 5 \text{ nm}^2$ (esquerda) e perfil de linha (direita). Condições de tunelamento: $I_t = 2,27 \text{ nA}$ e $V_b = 209 \text{ mV}$.

A formação de carbeto ao invés de grafeno está relacionada principalmente à temperatura de admissão do propeno. Os valores reportados na literatura para o crescimento de carbeto estão na faixa de $300\text{-}480 \text{ }^\circ\text{C}$, enquanto para o grafeno os valores estão entre $460\text{-}600 \text{ }^\circ\text{C}$ [112-117]. Outro fator que influencia na formação de carbeto é a quantidade de hidrocarbono a que a superfície foi exposta. Como o grafeno possui uma maior densidade de átomos de carbono do que o carbeto [117], é necessária uma maior dose de exposição de hidrocarbono para que ocorra a sua formação [146].

Em outras preparações, foi observado um padrão LEED correspondente ao grafeno, mas ainda com um pouco de carbeto. Um exemplo é apresentado na figura 5.2.4, para uma dosagem de propeno de $2 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ por 10 min e *annealing* a $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Já na figura 5.2.5 é apresentado o padrão LEED de uma amostra de grafeno, sem contaminação por carbeto. Os parâmetros de preparação foram: pressão de propeno de $1 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ por 5 min e *annealing* a $540 \text{ }^\circ\text{C}$.

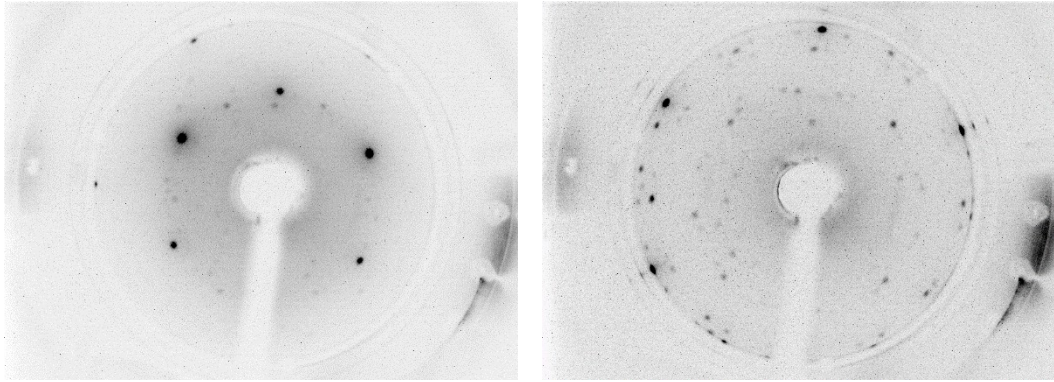


Figura 5.2.4 – LEED obtido para o grafeno, porém ainda mostrando um pouco de carvão, medidos a 175 eV (esquerda) e 60 eV (direita).

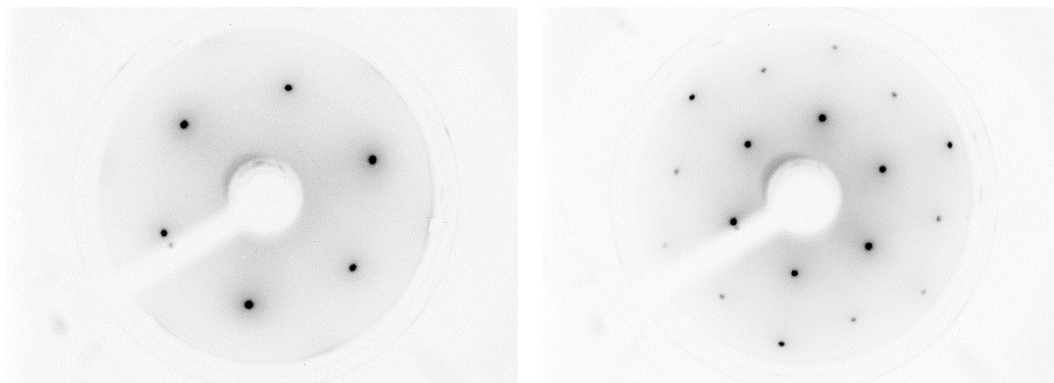


Figura 5.2.5 – LEED obtido para o grafeno medidos a 150 eV (esquerda) e 300 eV (direita).

Para realizar a caracterização química foram obtidos espectros Auger da amostra. A forma do pico Auger é característica para cada estrutura permitindo diferenciar o carvão do grafeno [111,146,147]. A figura 5.2.6 mostra a diferença entre os espectros do carvão e do grafeno. Na figura 5.2.7 é apresentado um exemplo dos espectros Auger de uma amostra de grafeno sobre Ni(111).

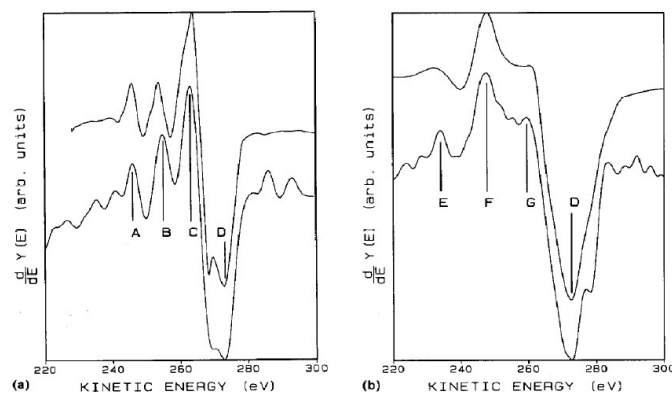


Figura 5.2.6 – Linha Auger para (a) carvão *bulk* (cima) e *overlayer* (baixo) e (b) grafite *bulk* (cima) *overlayer* (grafeno) [146].

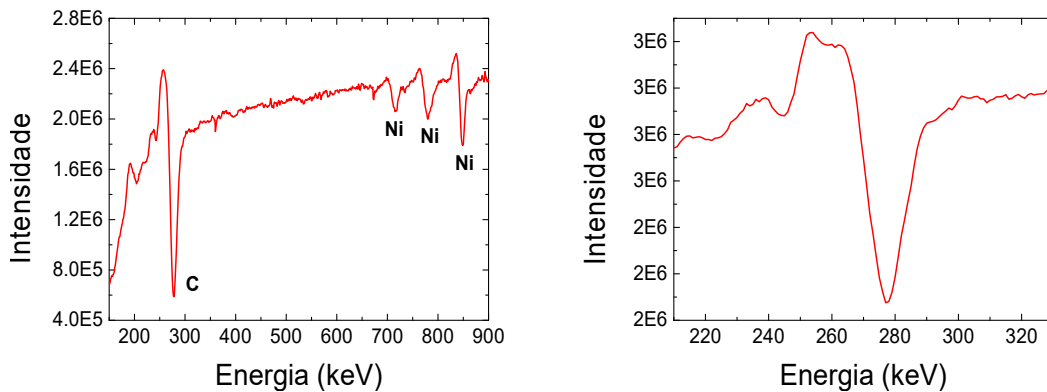


Figura 5.2.7 – Espectros Auger obtidos para o grafeno sobre Ni(111) mostrando: (esquerda) os picos de carbono e níquel e (direita) apenas o pico de carbono característico do grafeno.

A observação de um padrão hexagonal no LEED e de um espectro Auger característico indicam que ocorreu a formação de grafeno, mas não garantem que este grafeno possui boa qualidade cristalográfica. Isto pode ser comprovado nas figuras 5.2.8 e 5.2.9, em que medidas de STM mostraram que o grafeno era de baixa qualidade apesar dos resultados de LEED e Auger indicarem o contrário. Este grafeno foi preparado com uma pressão propeno de 1×10^{-5} mbar por 5 min e uma temperatura de 540 °C.

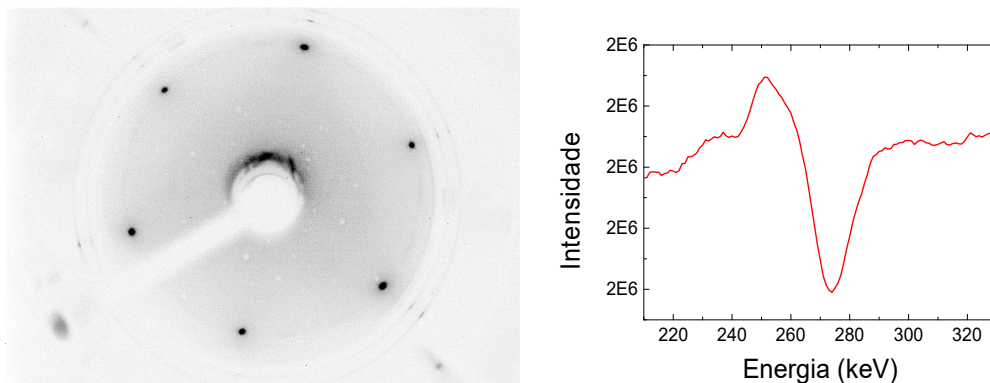


Figura 5.2.8 – (Esquerda) LEED obtido a 150 eV e (direita) espectro Auger da transição do carbono.

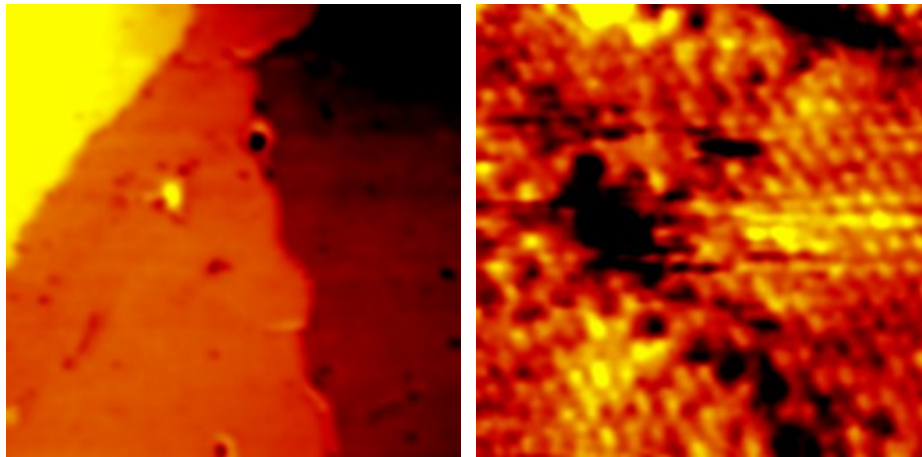


Figura 5.2.9 – Imagem de grafeno crescido sobre níquel de áreas de $100 \times 100 \text{ nm}^2$ (esquerda) e $5 \times 5 \text{ nm}^2$ (direita). Condições de tunelamento: (esquerda) $I_t = 35 \text{ nA}$ e $V_b = 48 \text{ mV}$; (direita) $I_t = 28 \text{ nA}$ e $V_b = 8 \text{ mV}$.

Nas figuras 5.2.10 a 5.2.13 são apresentadas medidas de STM de um grafeno com boa qualidade cristalográfica, onde se observa grandes terraços de grafeno (fig. 5.2.10). Esta preparação é a mesma dos padrões LEED da fig. 5.2.5, em que a pressão de propeno foi de $2 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ durante 5 min mantendo a temperatura a $540 \text{ }^\circ\text{C}$. Imagens com resolução atômica confirmaram o bom ordenamento atômico do grafeno (fig. 5.2.11) que se manteve mesmo em grandes áreas (fig. 5.2.12). Ao medir diferentes regiões da amostra foi possível observar áreas com diferentes estruturas atômicas (5.2.13), que foram identificadas ao comparar com os resultados apresentados na referência [20] como sendo: *top-fcc*, *top-hcp* e *bridge-top*. Estes parâmetros de preparação foram considerados como referência para futuras preparações.

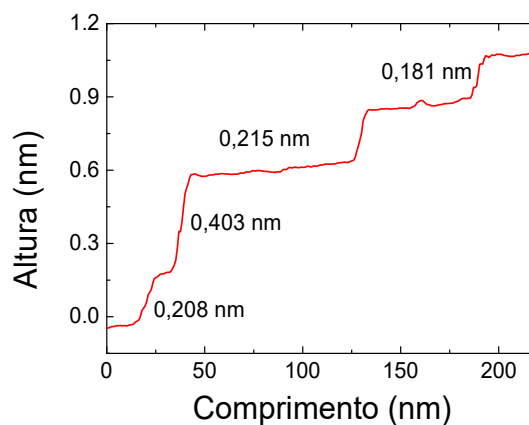
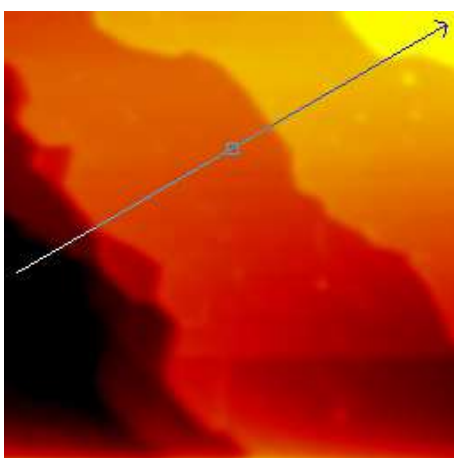


Figura 5.2.10 – Imagem de grafeno crescido sobre Ni(111) de uma área de $200 \times 200 \text{ nm}^2$ (esquerda) e perfil de linha (direita). Condições de tunelamento: $I_t = 0,11 \text{ nA}$ e $V_b = 1,28 \text{ V}$.

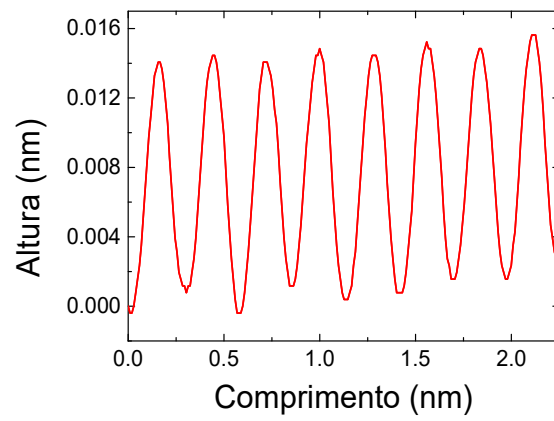
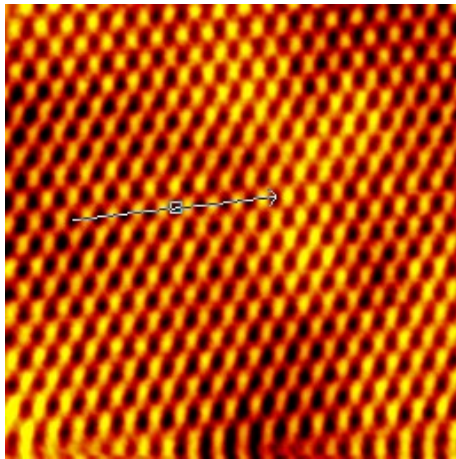


Figura 5.2.11 – Imagem de grafeno crescido sobre Ni(111) de uma área de $5 \times 5 \text{ nm}^2$ (esquerda) e perfil de linha (direita). Condições de tunelamento: $I_t = 50 \text{ nA}$ e $V_b = 7 \text{ mV}$.

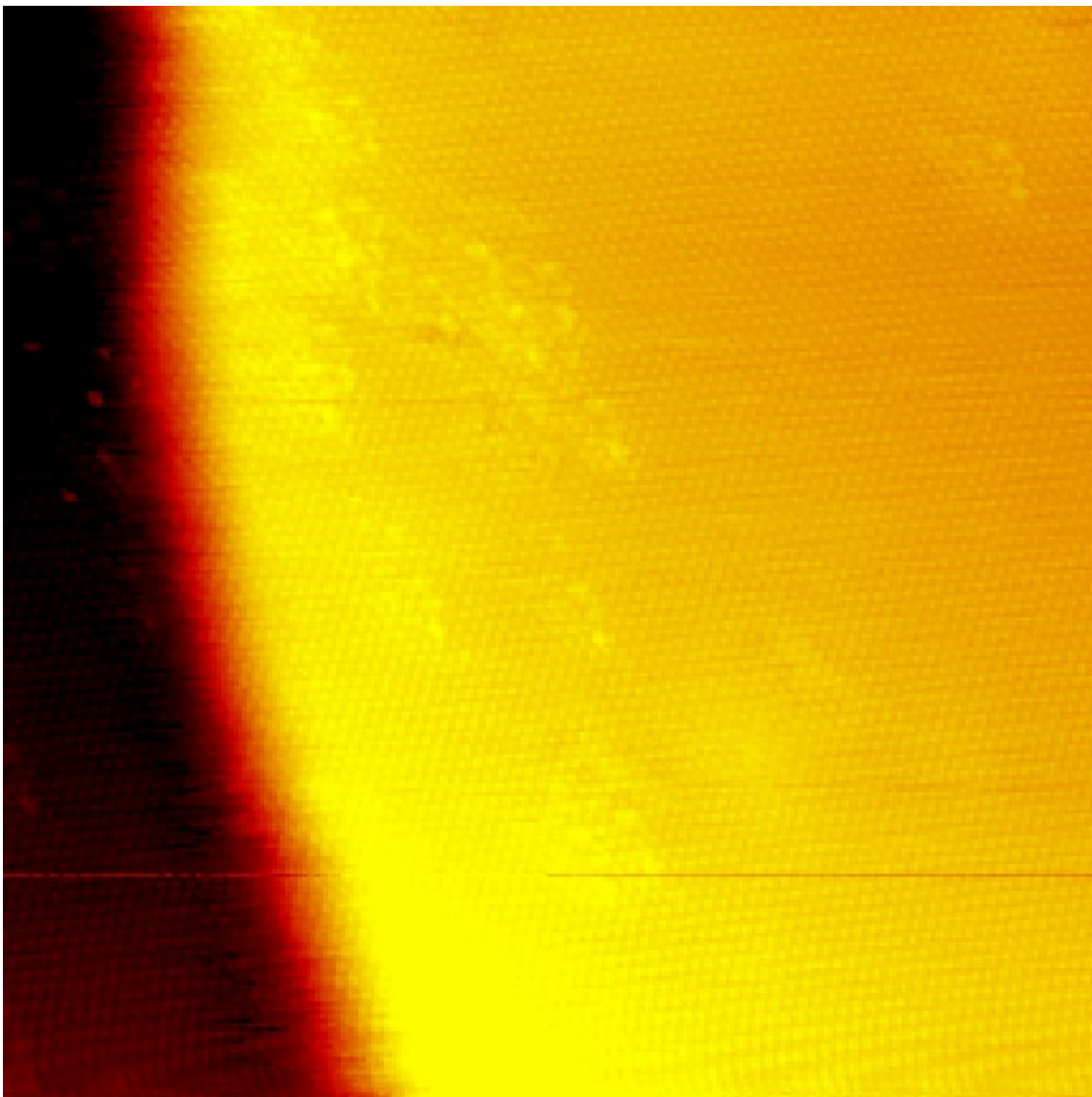


Figura 5.2.12 – Imagem de grafeno crescido sobre Ni(111) de uma área de $20 \times 20 \text{ nm}^2$. Condições de tunelamento: $I_t = 50 \text{ nA}$ e $V_b = 7 \text{ mV}$.

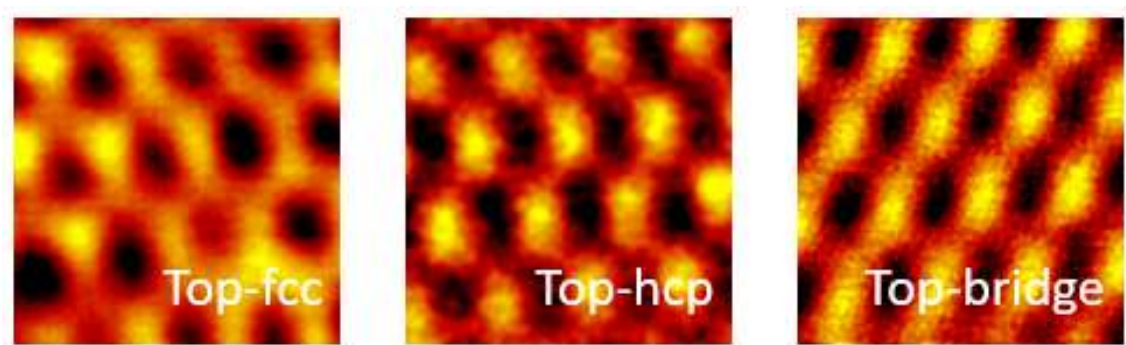


Figura 5.2.13 – Imagens de grafeno crescido sobre níquel de áreas de $1 \times 1 \text{ nm}^2$ com a identificação das diferentes estruturas atômicas observadas. Condições de tunelamento: (*top-fcc*) $I_t = 48 \text{ nA}$ e $V_b = 7 \text{ mV}$; (*top-hcp*) $I_t = 50 \text{ nA}$ e $V_b = 7 \text{ mV}$; (*bridge-top*) $I_t = 50 \text{ nA}$ e $V_b = 7 \text{ mV}$.

5.3. Intercalação de ferro na interface de Gr/Ni(111)

Após conseguir produzir grafeno com sucesso, o próximo passo foi realizar a intercalação de ferro no sistema grafeno/Ni(111). Foram realizadas diversas preparações variando os parâmetros de evaporação, seguidas de análises químicas utilizando espectroscopia Auger. Os espectros Auger foram utilizados para calcular a espessura depositada de Fe. Para isto foi considerado que o livre caminho médio dos elétrons (energia de 700-800 eV) é de cerca de 10 \AA [148], que a intensidade medida cai exponencialmente com a espessura ($I \approx I_0 e^{-t/\lambda}$), e que a separação entre as camadas de ferro é de $1,428 \text{ \AA}$. Na figura 5.3.1 é apresentado um exemplo de espectros obtidos antes e depois da evaporação de 12,9 ML de ferro. Um espectro com maior resolução do pico do carbono (fig. 5.3.2) mostrou que a forma do pico característica do grafeno foi preservada.

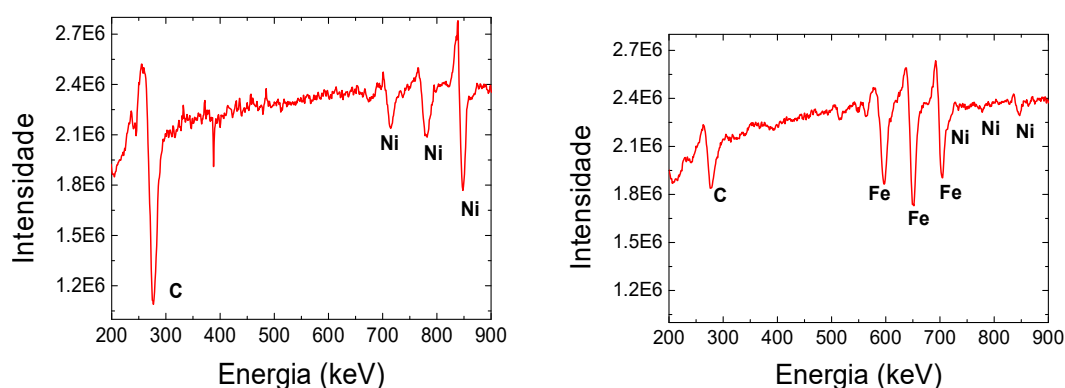


Figura 5.3.1 – Espectros Auger antes (esquerda) e após (direita) a deposição de ferro. Parâmetros de evaporação: fluxo = 30 nA , tempo = 300 s .

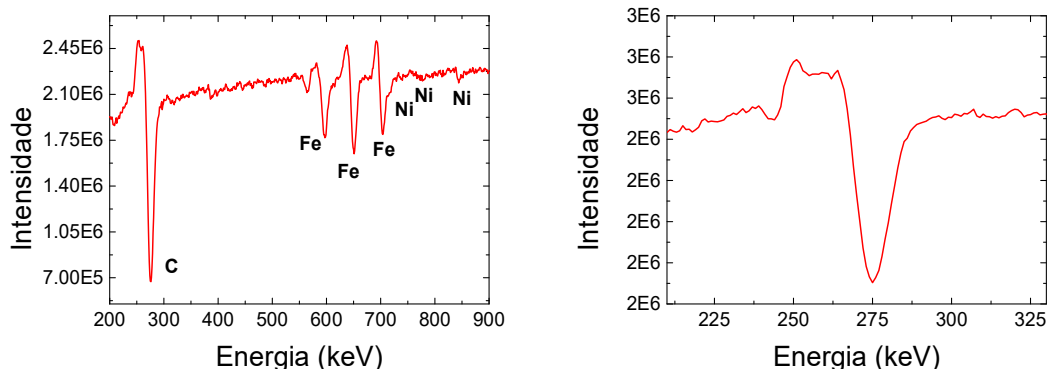


Figura 5.3.2 – Espectros Auger após a intercalação mostrando (a) os picos de carbono, ferro e níquel e (b) apenas o pico de carbono característico do grafeno.

Para os espectros Auger apresentados na figura 5.3.3 foi calculada uma espessura de 3,7 ML de ferro. Após um tratamento térmico a 320° por 5 min, a intensidade do pico Auger de carbono ficou próxima da intensidade antes da deposição de ferro, indicando que a intercalação foi bem-sucedida. A intensidade dos picos de níquel permaneceu a mesma, antes e depois do tratamento térmico. A partir dos padrões LEED mostrados na tabela 5.3.1 é possível observar que a simetria (1 x 1) do Ni(111) e do grafeno/Ni(111) foi restaurada após o tratamento térmico.

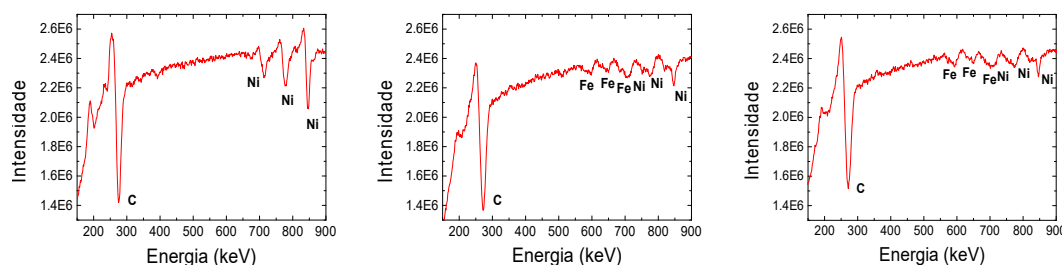
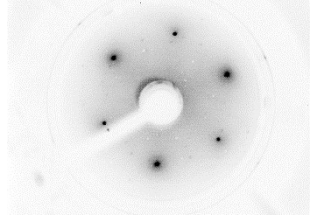
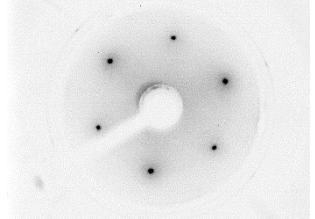
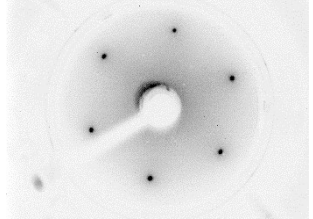
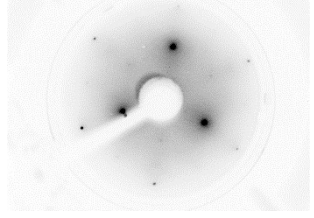
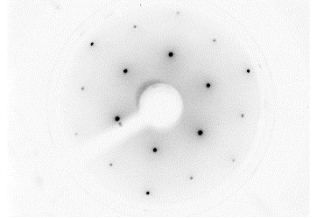
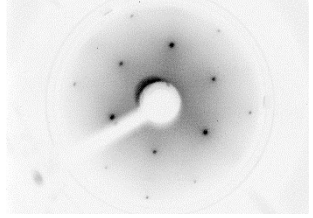


Figura 5.3.3 – Espectros Auger (esquerda) antes da deposição de ferro; (centro) após a deposição de ferro; (direita) após a intercalação do ferro. Parâmetros de evaporação: fluxo = 4 nA, tempo = 300 s.

Tabela 5.3.1– Padrões LEED obtidos para Ni(111), grafeno/Ni(111) e grafeno/Fe/Ni(111) após o tratamento térmico.

Energia (eV)	Ni(111)	Grafeno/Ni(111)	Grafeno/Fe/Ni(111)
150			
300			

CAPÍTULO 6. MORFOLOGIA E ESTRUTURA ATÔMICA DE NANOILHAS DE GRAFENO SOBRE Ni(111)

O cristal de Ni(111) foi preparado por ciclos de *sputtering* de Ar⁺ e *annealing*, como descrito na seção 4.2. Em seguida as nanoilhas de grafeno foram crescidas por CVD, seguindo o método descrito nas referências [23,32]. O cristal foi exposto a uma atmosfera de 10⁻⁸ mbar de propeno à temperatura ambiente. Foram admitidas doses entre 3 e 15 L de propeno dependendo da temperatura e do tempo de *annealing*, para temperaturas maiores a dose deve ser aumentada para obter uma cobertura similar. Um tempo maior de *annealing* leva a um aumento gradativo da área das ilhas [23,118]. As ilhas obtidas são sempre monocamadas de grafeno.

Após a admissão é necessário esperar cerca de 10 minutos até que a pressão da câmara retorne às condições de UHV. Em seguida é realizado um primeiro *annealing*, a 500 °C por um tempo de 5-10 min, para propiciar a nucleação e o crescimento das ilhas. Depois é realizado um *post-annealing*, a diferentes temperaturas, para promover a modificação estrutural das ilhas. Neste segundo *annealing* foi explorada a faixa de temperaturas entre 500 e 620 °C, que basicamente define a faixa de estabilidade do grafeno sobre Ni, com a formação de carbeto a temperaturas mais baixas e a difusão de carbono para o *bulk* em temperaturas mais altas [23,113]. Todas as temperaturas mencionadas nos capítulos 6 e 7 são referentes ao *post-annealing*. Os experimentos foram iniciados em Barcelona e posteriormente continuados no Departamento de Física da UFMG. Em ambos os casos a estruturas das nanoilhas foi caracterizada em UHV a temperatura ambiente utilizando equipamentos VT-STM SPECS modelo Aarhus e pontas de tungstênio.

Inicialmente foi considerada uma faixa de temperatura intermediária (525-575 °C). A fig. 6.1 mostra uma imagem representativa dessa faixa de temperatura, onde são observadas ilhas com diferentes tamanhos.

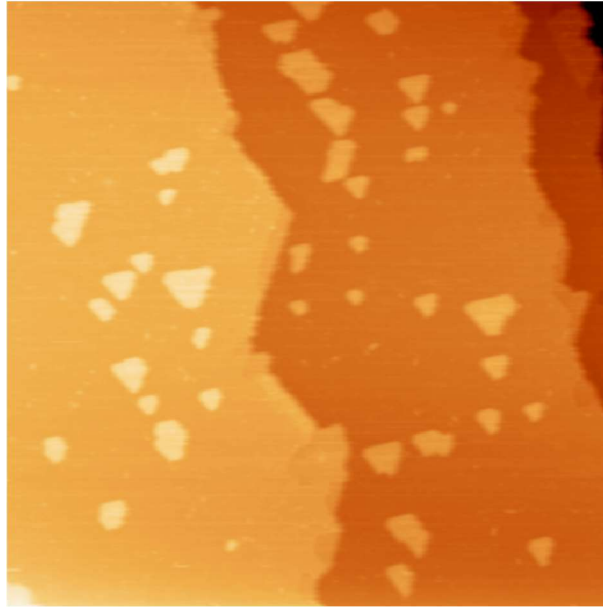


Figura 6.1 – Nanoilhas de grafeno sobre Ni(111) preparadas a 560 °C. Área da imagem: 200 x 200 nm² e condições de tunelamento: $I_t = 0.60$ nA e $V_b = 436$ mV.

A forte hibridização entre o grafeno e o níquel leva a uma alteração significativa da energia do estado de superfície (S_1) do Ni abaixo do grafeno. Com isso surge um estado de interface (IFS) cuja energia depende da distância de separação entre o grafeno e o Ni (fig. 6.2). Para a distância de equilíbrio de 2,1 Å entre o grafeno e o Ni, a energia de S_1 é alterada, de um valor pouco abaixo da energia de Fermi (E_F), para cerca de 2,5 eV acima de E_F . Esse estado pode ser utilizado para identificar o grafeno [31]. Quando as medidas de STM são realizadas com tensão de polarização próxima a esse valor de energia, as nanoilhas de grafeno são observadas com uma altura aparente maior (fig. 6.3).

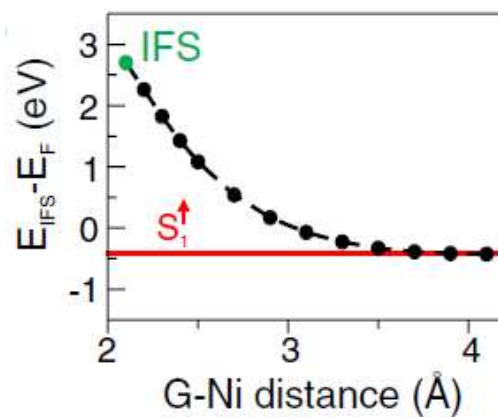


Figura 6.2 – Energia do estado de interface (IFS) em função da distância entre o grafeno e o Ni. A energia do estado S_1 para Ni(111) é representada pela linha vermelha [31].

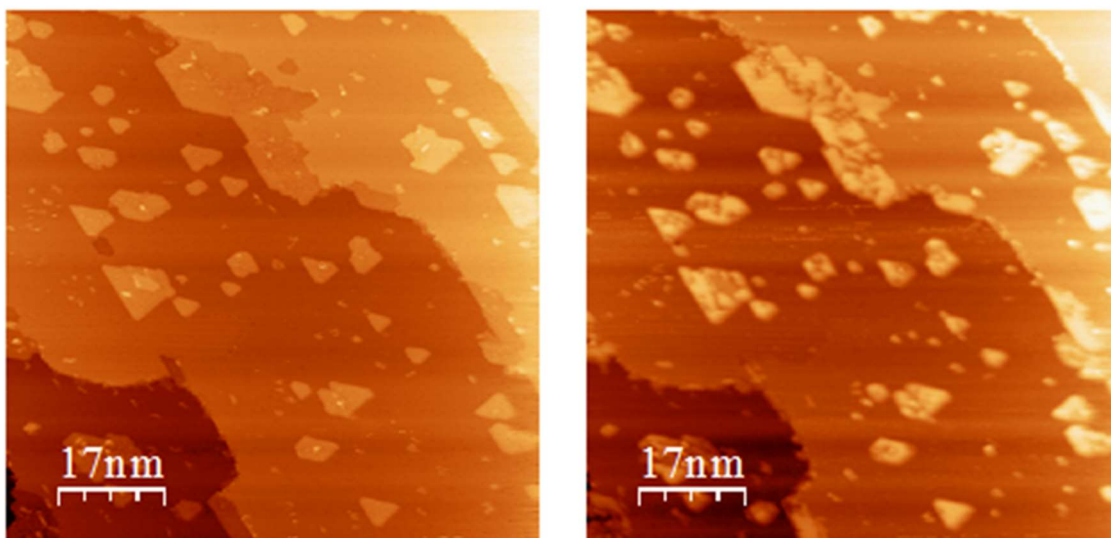


Figura 6.3 – Nanoilhas de Gr preparadas a 525 °C. Duas imagens da mesma área com diferentes condições de tunelamento: $I_t = 0.64$ nA e $V_b = 0.81$ V (esquerda) e $I_t = 0.65$ nA e $V_b = 2.75$ V (direita).

Nas imagens de STM de amostras preparadas em temperaturas intermediárias foram observadas poucas ilhas hexagonais, a maior parte das ilhas regulares possuem uma forma triangular ou triangular ligeiramente truncada. Esses resultados estão de acordo com resultados prévios [23,32], que indicam que ilhas hexagonais são formadas em temperaturas mais altas. Além disso, também coincide com esses trabalhos a observação de uma orientação preferencial para as ilhas triangulares. Apenas ilhas triangulares muito pequenas (área menor que 20 nm^2) podem estar orientadas na direção oposta à da maioria. Apesar de a maior parte das ilhas possuir forma triangular, algumas ilhas apresentam outras formas menos simétricas, bem como áreas maiores.

Na fig. 6.4 é apresentada a imagem de uma ilha que possui uma estrutura atômica característica da preparação em temperaturas intermediárias. É possível observar multidomínios apresentando dois tipos de fronteiras de domínios: transição contínua suave e linha de defeitos. Também podem ser observadas duas diferentes estruturas de bordas: zigzag convencional e reconstruída. Esses resultados serão detalhados nas próximas sessões.

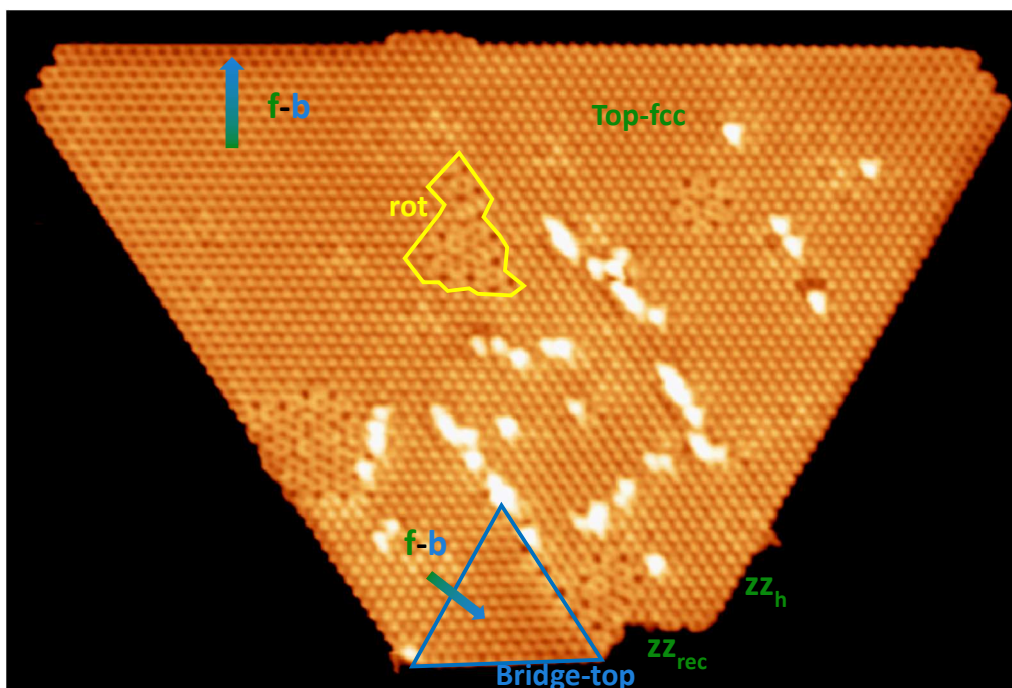


Figura 6.4 - Nanoilha de grafeno apresentando uma estrutura de multidomínio. Ilha preparada a 575°C. Área da imagem: 21 x 14 nm² e condições de tunelamento: $I_t = 22$ nA e $V_b = 78$ mV.

6.1. Identificação de domínios

Foram identificadas quatro estruturas de empilhamento diferentes: *top-fcc*, *top-hcp*, *bridge-top* e um conjunto de domínios com diferentes ângulos de rotação em relação ao substrato de Ni, e aos outros três domínios. Todos esses empilhamentos já foram observados em monocamadas de grafeno, conforme discutido na seção 3.2, e estão sumarizados na fig. 6.1.1. O padrão de cores desta figura será utilizado na identificação dos domínios em todas as figuras posteriores.

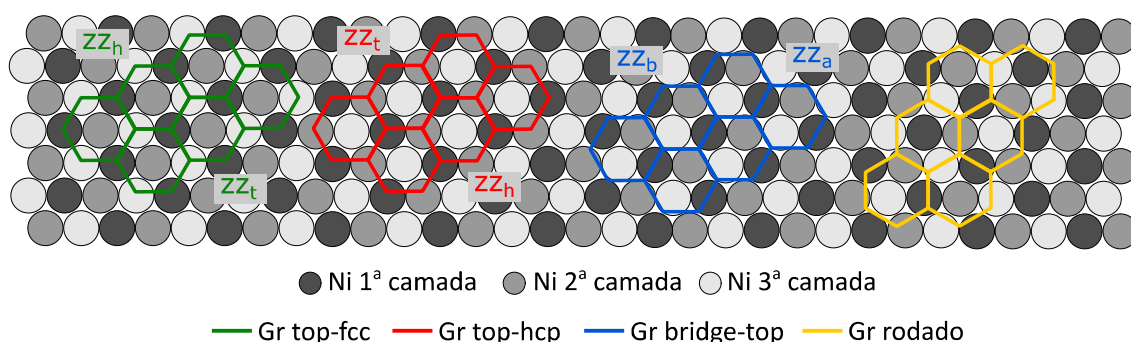


Figura 6.1.1 – Estruturas de empilhamento observadas nas nanoilhas de grafeno.

Os domínios rodados podem ser facilmente identificados, como é o caso do domínio identificado em amarelo na fig. 6.4. Estes domínios sempre aparecem

embebidos em ilhas de multidomínios, representando uma descontinuidade na matriz não-rodada. Já nas outras estruturas, que possuem empilhamentos *top-hollow*, apenas os átomos em posições *hollow* aparecem nas imagens de STM [32,110], o que dificulta a identificação. Para identificar estas estruturas, as imagens de STM passaram pelo processo de correção de distorções (*drift* térmico e capacitância dos piezos) descrito na seção 4.4. Por meio deste processo foi possível diferenciar os diferentes empilhamentos e identificar as características que os distinguem. Estes empilhamentos podem coexistir em ilhas multidomínios (fig. 6.1.2) ou, dependendo do tamanho da ilha e da temperatura de preparação, podem aparecer como ilhas monodomínio. Nas figuras 6.1.3, 6.1.4 e 6.1.5 são apresentados exemplos de ilhas que apresentam empilhamento *top-fcc*, *top-hcp* e *bridge-top*, respectivamente. A ilha *top-hcp* é monodomínio enquanto que as ilhas *top-fcc* e *bridge-top* apresentam pequenos domínios rodados. O empilhamento *top-fcc* é o mais comum, seguido por *bridge-top* e domínios rodados, e o menos frequente é o *top-hcp*. Nas figuras 6.1.2 a 6.1.5 são apresentadas as imagens saturadas para mostrar a resolução atômica do grafeno, com as redes do grafeno e do níquel sobrepostas. As imagens mostrando o Ni encontram-se no ANEXO A.

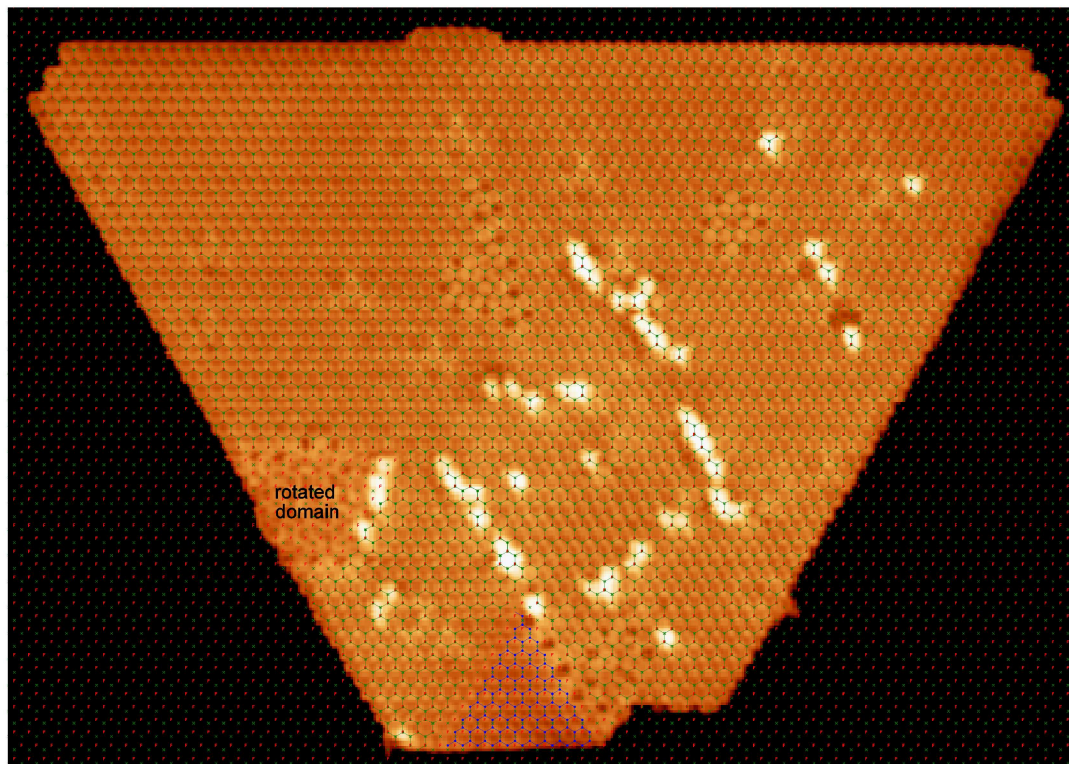


Figura 6.1.2 – Estrutura de multidomínios da ilha da fig. 6.4 preparada a 575 °C. Ilha com uma grande área *top-fcc*, domínio rodados e um pequeno domínio *bridge-top*. Condições de tunelamento: $I_t = 22$ nA e $V_b = 78$ mV.

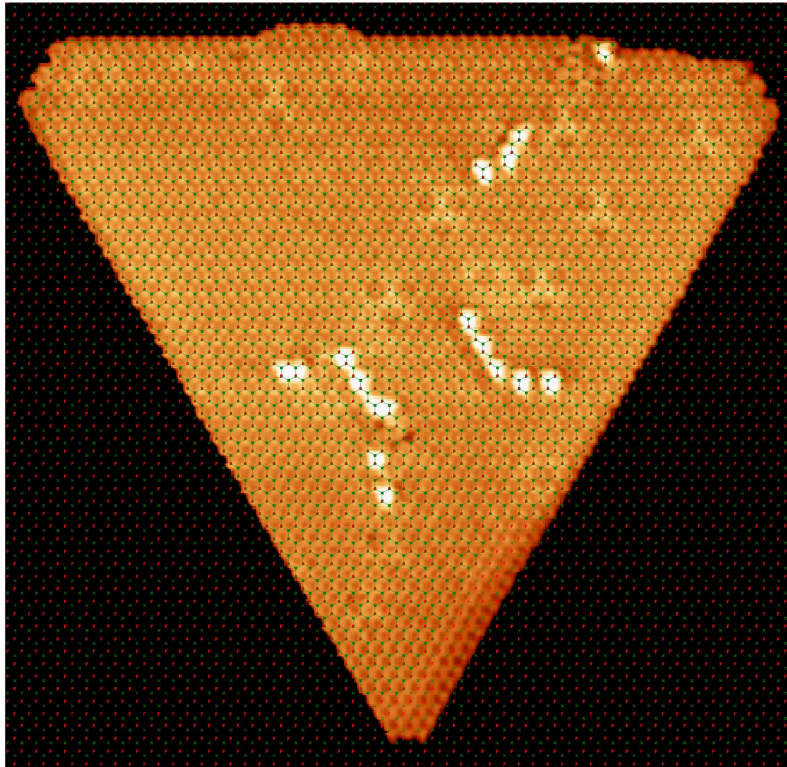


Figura 6.1.3 – Nanoilha de grafeno *top-fcc* preparada a 575 °C. Condições de tunelamento: $I_t = 16$ nA e $V_b = 83$ mV.

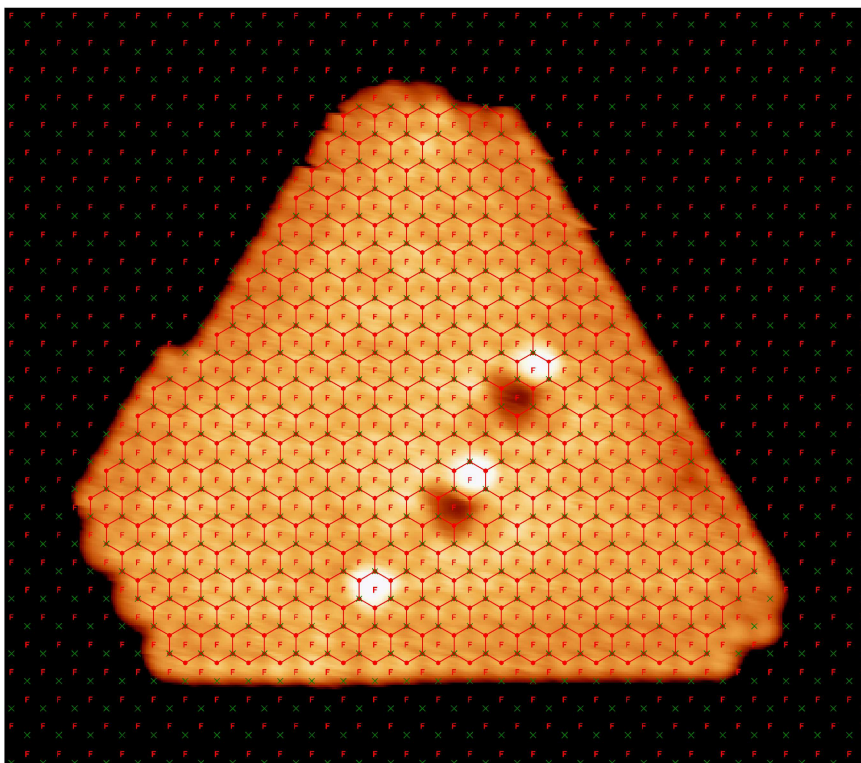


Figura 6.1.4 – Nanoilha de grafeno *top-hcp* preparada a 560 °C. Condições de tunelamento: $I_t = 13$ nA e $V_b = 56$ mV.

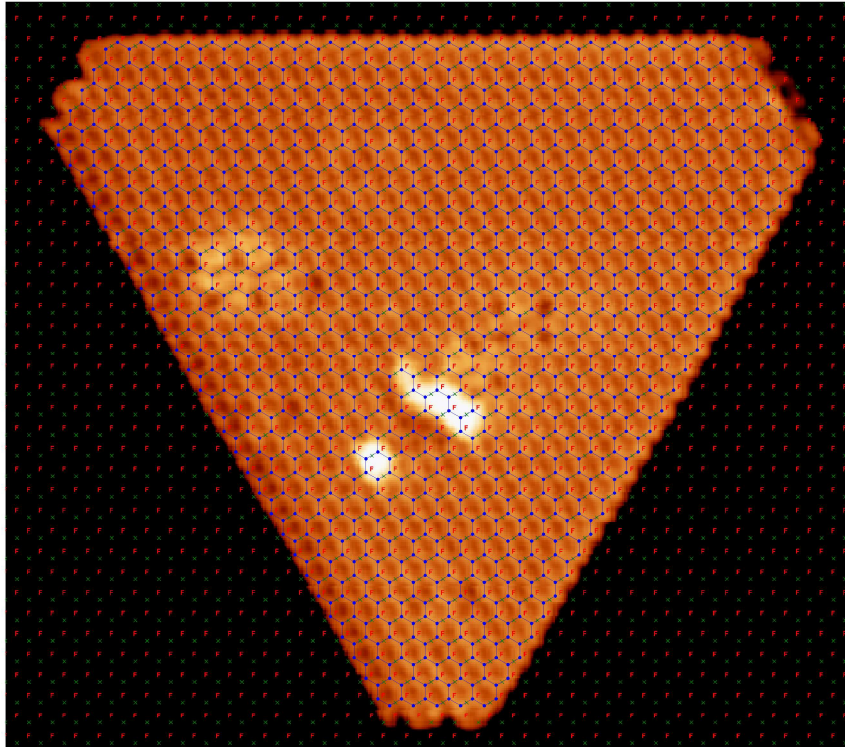


Figura 6.1.5 – Nanoilha de grafeno *bridge-top* preparada a 575 °C. Condições de tunelamento: $I_t = 10$ nA e $V_b = 24$ mV.

6.2. Morfologia das nanoilhas *top-fcc* e *top-hcp*

A partir da estrutura das bordas e da forma de equilíbrio das ilhas que possuem estrutura de monodomínio é possível estudar as propriedades de morfologia, que são determinadas pela cinética e energética de crescimento. Como é possível observar nas figuras 6.1.3 e 6.1.4, as nanoilhas com empilhamentos *top-fcc* e *top-hcp* apresentam formas triangulares ligeiramente truncadas em temperaturas intermediárias, devido à sua simetria tripla. Conforme foi discutido na seção 3.5, para o grafeno sobre Ni(111), a estrutura de bordas mais estável é a zigzag sendo que, pela estrutura de empilhamento, as ilhas devem possuir três bordas *zz-hollow* (zz_h) e três *zz-top* (zz_t), conforme indicado nas figuras 6.2.1(g) e (h). A orientação relativa dos triângulos *top-fcc* e *top-hcp* é oposta devido à orientação relativa de 60° entre os dois tipos de bordas dependendo do empilhamento. Nos dois casos as bordas zz_h são maiores, o que está de acordo com cálculos de DFT que indicam que essa é a estrutura mais estável [100,32].

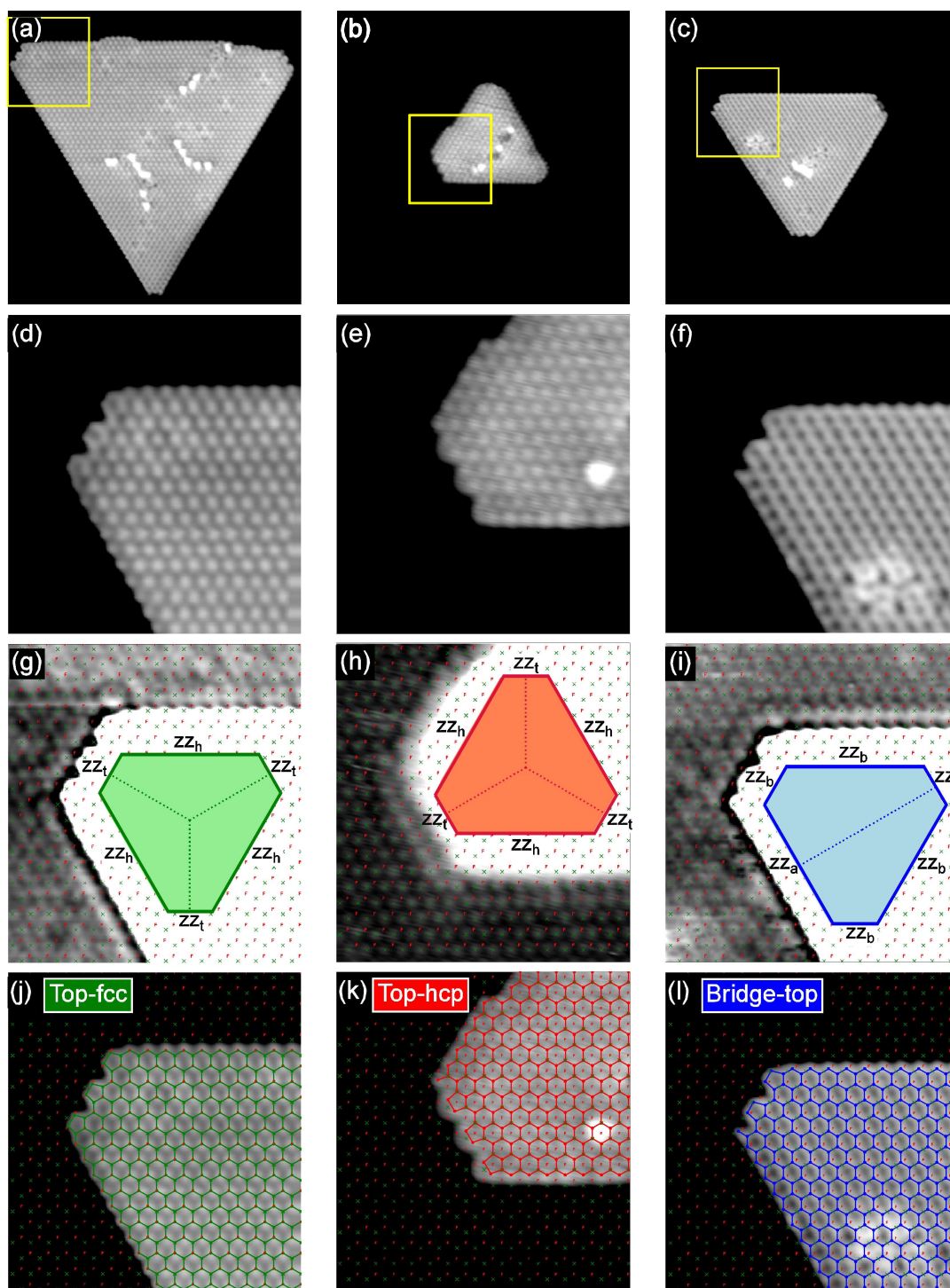


Figura 6.2.1 – Nanoilhas de Gr com empilhamentos (a) *top-fcc*, (b) *top-hcp* e (c) *bridge-top*. Ajustando o brilho e contraste da imagem é possível observar a estrutura do Gr (d-f) ou do Ni (g-h), as imagens correspondem à ampliação das áreas indicadas por quadrados em (a-c). As formas triangulares das configurações *top-fcc* e *top-hcp*, com orientação relativa de 60° , seguem a simetria tripla das suas bordas zigzag, conforme mostrado nos desenhos esquemáticos em (g) e (h). Já na configuração *bridge-top*, a forma triangular não segue a simetria dupla das suas bordas, conforme indicado em (i). Em (j-l) a rede atômica é sobreposta. Tamanho das imagens grandes: $16 \times 16 \text{ nm}^2$; e ampliadas: $5 \times 5 \text{ nm}^2$.

Já as bordas menores truncadas estão na direção zz_t , que é altamente instável, e sofrem reconstrução, de forma a minimizar sua energia. No entanto, existe uma divergência na literatura com relação a qual é a reconstrução. Segundo Patera et. al [101], em uma temperatura de 470 °C as bordas zz_t apresentam uma estrutura do tipo Klein, com átomos adicionais de C ligados a cada átomo zz da borda (fig. 6.2.2). Já à temperatura ambiente, duas estruturas diferentes foram propostas, dependendo das condições experimentais. Segundo cálculos de DFT, a presença do hidrogênio leva ao emparelhamento dos dois átomos Klein com átomos de hidrogênio levando a uma reconstrução Klein (fig. 6.2.2) [101]. Porém, na ausência de hidrogênio, a reconstrução mais estável consiste em pares de pentágonos e heptágonos ($zz(57)$) [32].

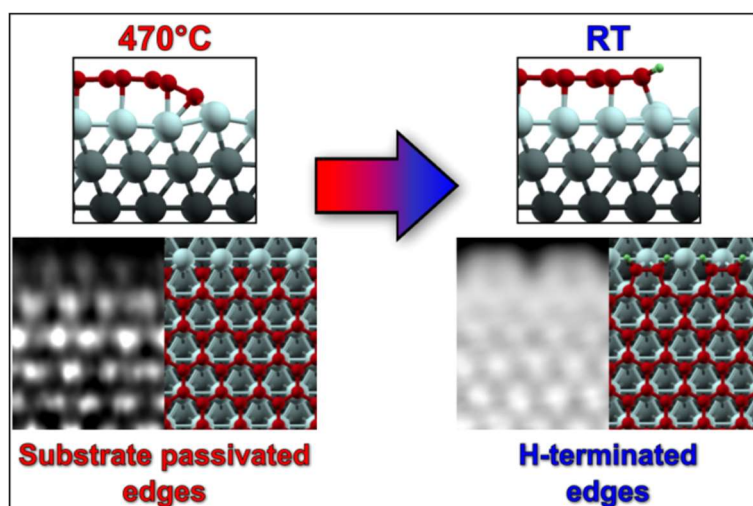


Figura 6.2.2 – Estrutura de bordas do grafeno sobre Ni(111) juntamente com as imagens correspondentes de STM a 470 °C (esquerda) e a temperatura ambiente (direita). Em cada caso é mostrada a imagem de STM, a estrutura atômica correspondente de acordo com cálculos de DFT, e a visão lateral desta estrutura [101].

Para ajudar a esclarecer esta dúvida, foram realizados cálculos de teoria de densidade funcional (DFT) em colaboração com a Dra. Aran Garcia-Lekue, que estão detalhados no ANEXO B. Como pode ser observado na figura 6.2.3, estes cálculos indicaram que a imagem de STM da reconstrução $zz(57)$ é muito similar à imagem de uma reconstrução Klein, e às imagens experimentais de STM. A menor altura do par mais externo de átomos de C devido à sua coordenação com os átomos da superfície de Ni torna os átomos de C praticamente invisíveis nas imagens de STM. O último par de átomos de C que podem ser observados com contraste similar aos dos átomos de Gr do *bulk* são os átomos do pentágono, que são exatamente os mesmos da configuração Klein

reconstruída. Portanto, é difícil diferenciar os dois tipos de reconstrução apenas pela imagem de STM. No entanto, considerando que os átomos de C mais externos possuem altura aparente similar à dos átomos mais internos (fig. 6.2.1(d) e (e)), isto sugere que os átomos da borda devem estar passivados por H ao invés de coordenados com os átomos de Ni. Portanto, a reconstrução deve ser do tipo Klein (fig. 6.2.1(j) e (k)).

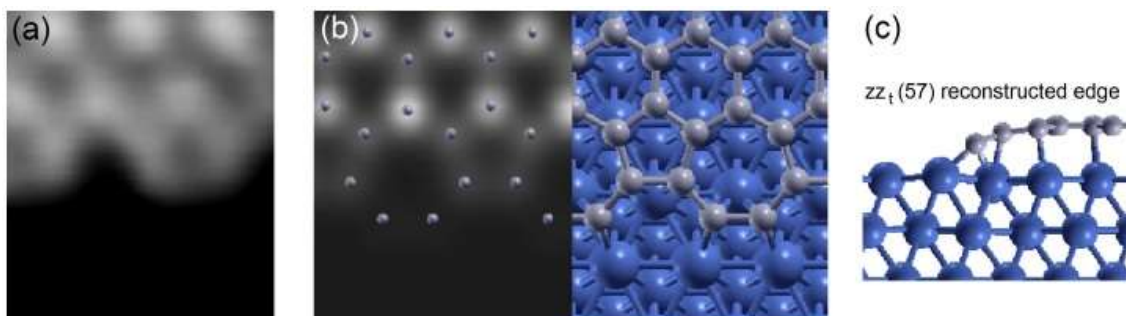


Figura 6.2.3 – (a) Imagem de STM de uma borda zz_t reconstruída. (b) LDOS no nível de Fermi de uma borda $zz(57)$ com a posição dos átomos de C indicada por esferas cinzas, a estrutura atômica correspondente é mostrada na imagem da direita. (c) Visão lateral do mesmo sistema mostrando a inclinação dos átomos de carbono da borda em direção ao substrato de Ni.

6.3. Morfologia com simetria proibida das ilhas *bridge-top*

As ilhas com empilhamento *bridge-top* também possuem uma morfologia triangular (fig. 6.1.5). Porém, neste caso a morfologia está em desacordo com a simetria característica do tipo de empilhamento. Conforme foi discutido na seção 3.7, as ilhas *bridge-top* possuem um par de bordas do tipo A e dois pares do tipo B. Em comparação com ilhas *top-fcc* de simetria C_3 , ilhas *bridge-top* tem sua simetria reduzida para C_2 . Com isso o formato das ilhas deveria ser um hexágono alongado ou achatado. Porém, a forma triangular, a orientação e a estrutura reconstruída (fig. 6.2.1(l)) desta ilha são características de uma ilha *top-fcc*. Como a morfologia (triangular) é aparentemente incompatível com o empilhamento observado (*bridge-top*), a explicação que propomos para isto é que a ilha cresceu como *top-fcc* e sofreu uma translação para *bridge-top* durante o resfriamento, conforme está representado na fig. 6.3.1. Esta hipótese é apoiada por cálculos de DFT que mostram que as configurações *top-fcc* e *bridge-top* estão conectadas por uma translação isoenergética ao longo da direção *armchair* de $0,7 \text{ \AA}$, conforme observado na fig. 3.1.2 [102].

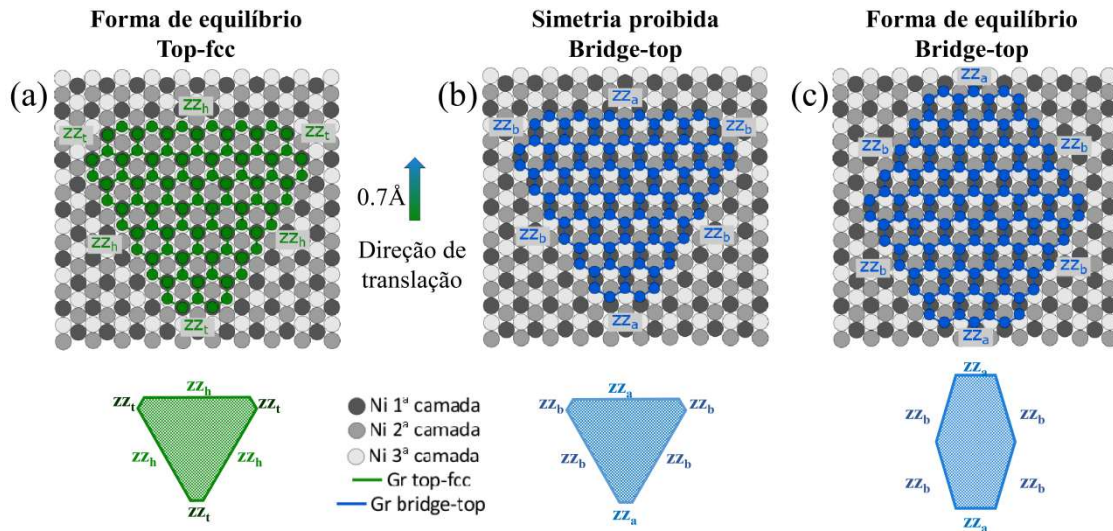


Figura 6.3.1 – Representação esquemática do empilhamento atômico de ilhas triangulares: (a) *top-fcc* e (b) *bridge-top*. As duas são conectadas por um vetor de translação de 0.7 Å perpendicular à borda ZZ_a . De acordo com a simetria dos empilhamentos esta morfologia só pode corresponder a ilhas *top-fcc*. (c) Morfologia de equilíbrio de ilhas *bridge-top*, no caso das bordas ZZ_b serem mais estáveis do que as ZZ_a .

Ao contrário das ilhas *top-fcc* e *top-hcp*, a estrutura das bordas de ilhas *bridge-top* não é determinada apenas pelo empilhamento, dependendo também da direção de translação em relação ao empilhamento *top-fcc*. Como pode ser observado na fig. 6.3.2, as bordas ZZ_a são sempre perpendiculares ao vetor de translação. Sendo assim, as ilhas triangulares truncadas apresentam sempre duas bordas ZZ_b e uma ZZ_a maiores, porém a posição de cada borda vai depender da direção de translação. Na imagem do centro a borda superior é ZZ_a , devido à translação vertical. Já na imagem da esquerda (direita) a borda da esquerda (direita) é ZZ_a , o que se deve às direções de translação indicadas pelas setas.

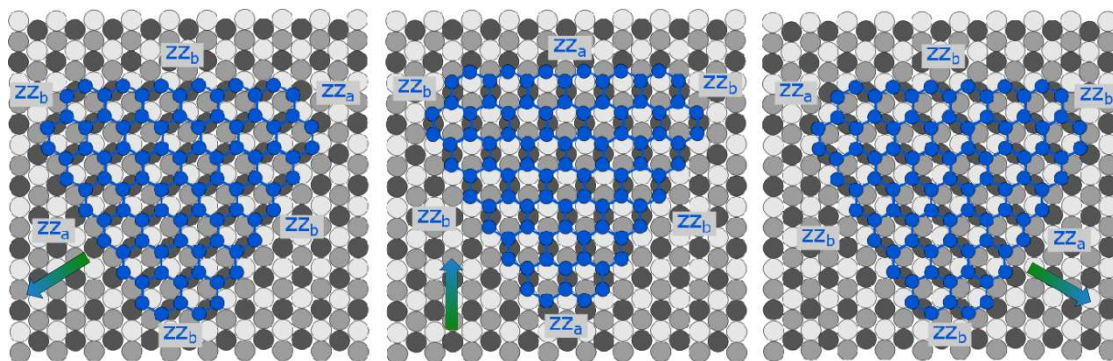


Figura 6.3.2 – Dependência da estrutura das bordas de ilhas *bridge-top* com a direção de translação.

Nas imagens de STM de ilhas *bridge-top* triangulares foi observado que, das três bordas maiores, uma apresenta altura aparente menor do que as outras duas sendo identificada como zz_a . As duas bordas zz_b exibem uma clara estrutura zigzag, como a observada em ilhas *top-fcc*. Porém, a borda zz_a apresenta estrutura diferente, similar à observada em bordas de nanoilhas de Gr sobre Co(0001) para bordas Klein (fig. 6.3.3) [100]. Isto sugere que a borda que deveria ser zz_a tem na verdade uma estrutura Klein. A altura aparente menor indica que esta borda pode estar coordenada com o substrato de Ni ao invés de terminada em H, o que explica a estrutura diferente da observada nas outras bordas que possuem reconstrução Klein. O fato das bordas zz_a serem reconstruídas, enquanto que as bordas zz_b mantêm a estrutura zigzag, indica que as bordas zz_b são mais estáveis. Outro traço que distingue as ilhas *bridge-top* das ilhas *top-fcc* e *top-hcp* é a presença de uma estrutura de listras, sempre paralela às bordas zz_a , como pode ser observado na fig. 6.3.4 (listras paralelas à borda da esquerda).

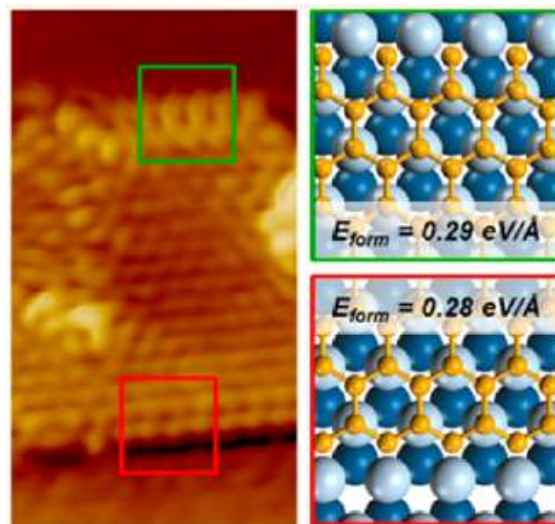


Figura 6.3.3 – Estrutura das bordas de uma nanoilha de grafeno sobre Co(0001), mostrando uma borda zigzag (inferior) e uma Klein (superior) [100].

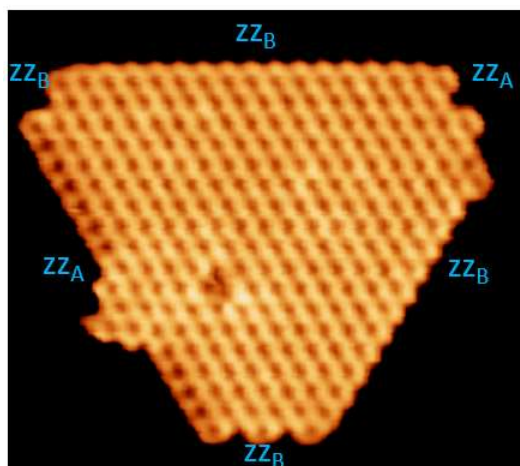


Figura 6.3.4 – Nanoilha de grafeno *bridge-top* preparada a 575 °C. Condições de tunelamento: $I_t = 22$ nA e $V_b = 78$ mV.

Dois processos ocorrem durante o resfriamento: a translação para a configuração *bridge-top* e a reconstrução das bordas. A reconstrução está relacionada com a instabilidade de átomos *top* na borda das ilhas e só acontece se a translação ainda não houver ocorrido. Apesar da maioria das ilhas *bridge-top* apresentar bordas reconstruídas, também foram observadas algumas que possuem apenas bordas zigzag (borda superior da fig. 6.4.1). Portanto, em algumas circunstâncias a reconstrução pode ser inibida.

6.4. Fronteiras de domínios

A transição entre domínios (*top-fcc*, *top-hcp* e *bridge-top*) pode ocorrer através de dois tipos de fronteiras de domínios. O primeiro é uma transição através de uma linha topológica de defeitos, como está representado na fig. 6.4.1. A ilha desta figura é resultado da fusão de duas ilhas, uma *top-fcc* e a outra *bridge-top*. A transição entre os dois tipos de empilhamento ocorre através de um domínio rodado na parte esquerda e uma linha de defeitos na parte da direita. Os domínios rodados serão discutidos na sessão 6.6.

A estrutura da fronteira topológica alterna um par de pentágonos e um octógono (558). Este tipo estrutura já foi observado na transição entre domínios *top-fcc* e *top-hcp* em monocamadas de grafeno [20,21]. No caso da transição entre domínios *top-fcc* e *bridge-top* os pentágonos e octógonos são distorcidos, e não regulares como acontece na transição entre *top-fcc* e *top-hcp* (6.4.2). A forma triangular e a orientação desta ilha indicam que ela cresceu *top-hcp* e, posteriormente, sofreu uma translação para *bridge-*

top mantendo a estrutura 558. Os empilhamentos *bridge-top* e *top-hcp* estão conectados por uma translação de 0,7 Å, da mesma forma que ocorre com *top-fcc* e *bridge-top*. Além disso, o empilhamento *bridge-top* é mais estável do que o *top-hcp* em temperaturas mais baixas [102]. A origem deste tipo de fronteira pode ser explicada pela coalescência de ilhas individuais, sendo a fig. 6.4.1 um exemplo claro disto.

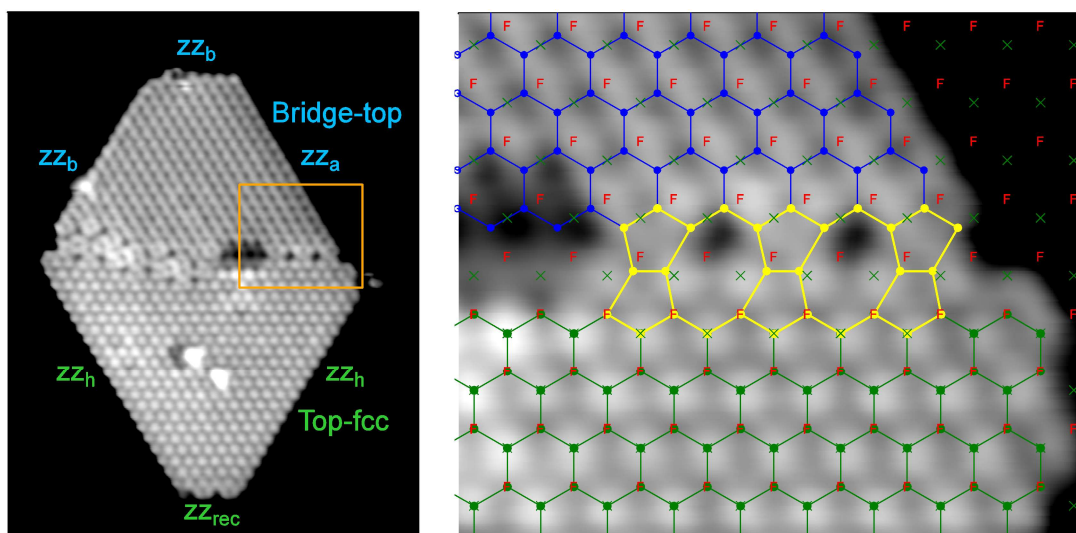


Figura 6.4.1 – (Esquerda) Ilhas *top-fcc* e *bridge-top* fundidas por um domínio rodado à esquerda e uma linha de defeitos topológicos 558 à direita. (Direita) Ampliação da linha de defeitos com as redes do grafeno e do níquel sobrepostas. Ilha preparada a 575 °C. Condições de tunelamento: $I_t = 15$ nA e $V_b = 83$ mV.

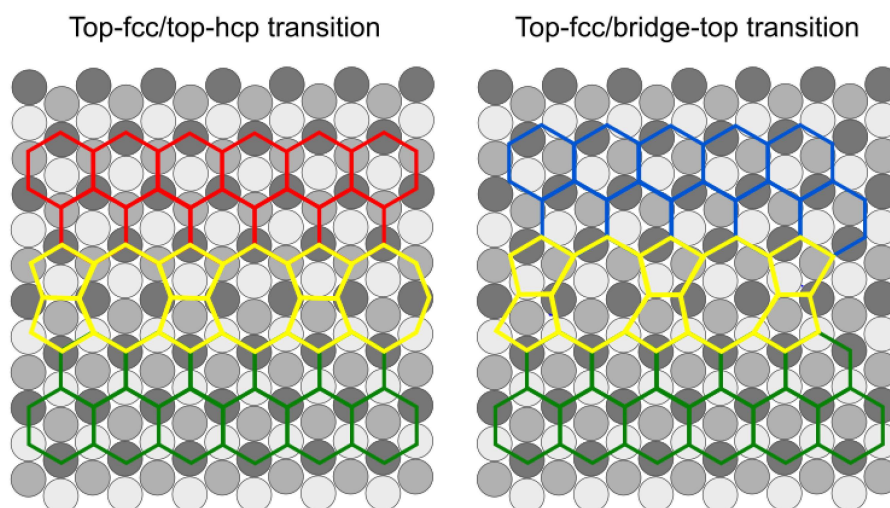


Figura 6.4.2 – Modelos atômicos mostrando a transição por defeitos topológicos entre domínios: (esquerda) *top-fcc* e *top-hcp*; (direita) *top-fcc* e *bridge-top*.

O segundo tipo de fronteira de domínio observado consiste em uma transição suave, em que ocorre uma distorção contínua da rede de colmeia do grafeno, como observado nas figuras 6.4.3 e 6.4.4. A rede do grafeno é alongada na direção *armchair*, direção em que é necessária uma menor distorção da rede para que ocorra a transição de *top-fcc* para *bridge-top*. Neste caso, as fronteiras de domínio aparecem geralmente próximas às bordas das ilhas e tem uma origem diferente. Elas parecem ocorrer devido a uma translação parcial da ilha durante o resfriamento, similar ao que ocorre quando ilhas inteiras são deslocadas. Esta possibilidade é reforçada pelo fato de que estes domínios ocorrem geralmente em ilhas maiores do que as ilhas que são inteiramente deslocadas. Este tipo de fronteira também já foi observado anteriormente apenas em monocamadas de grafeno em Ni(111) [20].

Nos domínios *bridge-top* foi observado que, quando o domínio possui apenas uma borda, esta é sempre zz_a (domínio superior na fig. 6.4.3). Já quando o domínio possui mais de uma borda, a maior é zz_a (domínio inferior na fig. 6.4.3). Isto parece contradizer a conclusão de que as bordas zz_b são mais estáveis, no entanto, a estrutura das bordas está mais relacionada com a tensão de formação dos domínios do que com a energia destes. Para formar uma borda zz_b na 6.4.3 seria necessária uma distorção maior da célula hexagonal do grafeno. Portanto, é mais viável o alongamento da rede, o que leva à formação de bordas zz_a

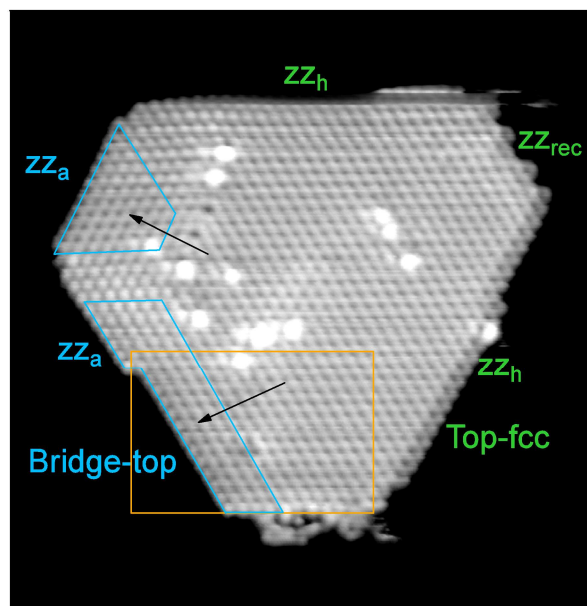


Figura 6.4.3 – Ilha multidomínios com transições contínuas entre domínios *top-fcc* e *bridge-top*. As bordas *bridge-top* maiores são sempre do tipo A. Ilha preparada a 560 °C. Condições de tunelamento: $I_t = 14$ nA e $V_b = 22$ mV.

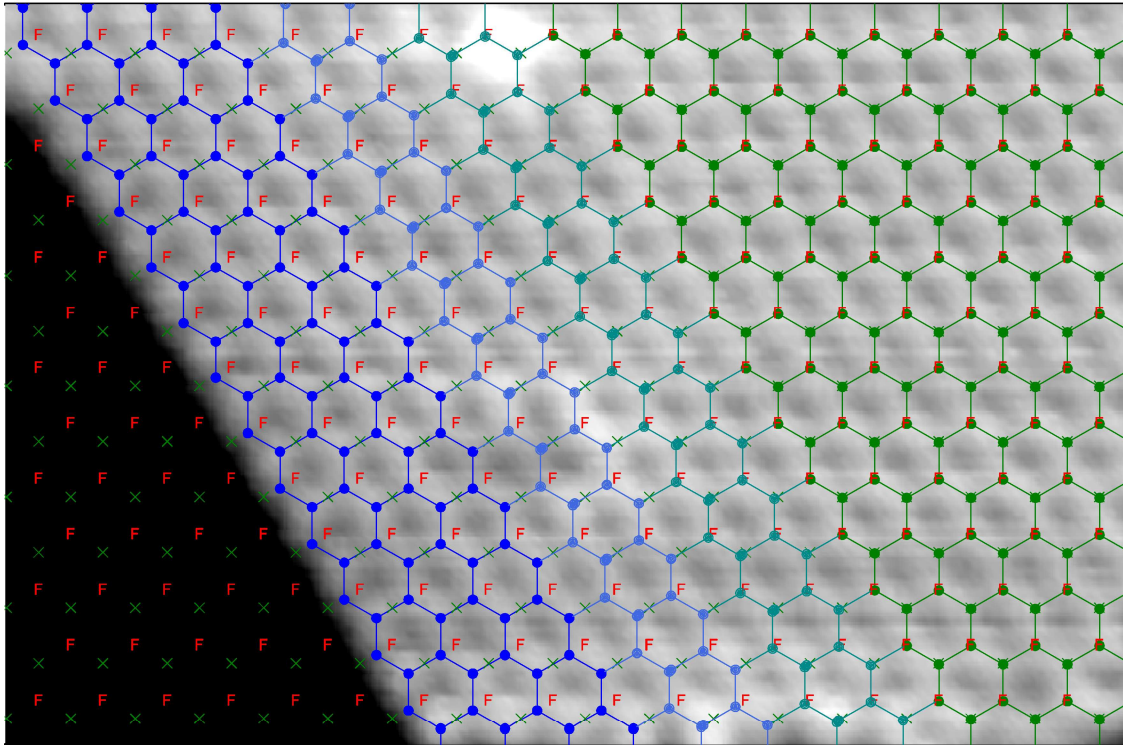


Figura 6.4.4 – Ampliação da figura mostrando a distorção contínua da rede do grafeno. Ilha preparada a 560 °C. Condições de tunelamento: $I_t = 14$ nA e $V_b = 22$ mV.

O empilhamento *top-hcp* foi observado principalmente em pequenas ilhas triangulares, como a da figura 6.1.4. No entanto, foram observados também alguns poucos domínios *top-hcp* em ilhas multidomínios. Estes domínios possuem fronteiras contínuas, com transições para domínios *top-fcc* e/ou *bridge-top*, um exemplo disso é apresentado na fig. 6.4.5. As fronteiras contínuas são similares às existentes entre domínios *top-fcc* e *bridge-top*. No caso dos domínios *top-hcp* não foram observadas fronteiras de domínios topológicas, porém este tipo de fronteira já foi observado em monocamadas de grafeno [20]. A ausência destas fronteiras no caso de nanoilhas pode ser devido ao pequeno número domínios *top-hcp* observados.

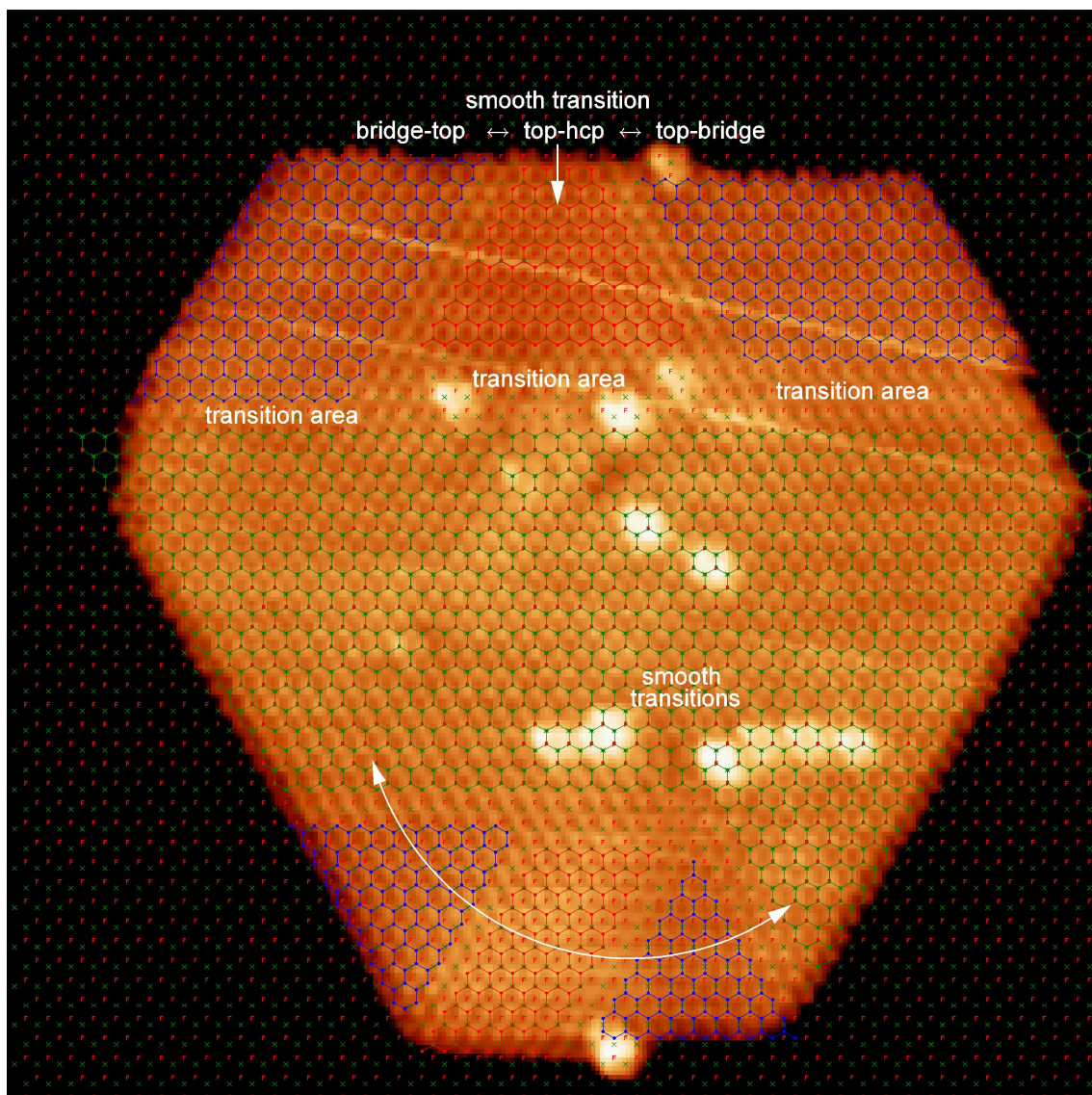


Figura 6.4.5 – Nanoilha de grafeno com domínios *top-fcc*, *top-hcp* e *bridge-top* preparada a 620 °C. Condições de tunelamento: $I_t = 22$ nA e $V_b = 14$ mV.

6.5. Ilhas embebidas

Além das ilhas que crescem sobre a superfície, também foram observadas ilhas embebidas no níquel, como as que estão representadas na figura 6.5.1. Estas ilhas estão sobre a segunda camada de Ni, ou seja, no mesmo nível da camada superior. Porém, como a altura aparente do grafeno (1,5 Å) medida por STM é menor do que a do Ni (2,1 Å), as ilhas embebidas aparecem como “buracos” na superfície. Nestas ilhas não foram observadas bordas reconstruídas. Uma possível explicação para isso está relacionada com a existência de uma ligação de saturação na fronteira entre os átomos de carbono e níquel que inibe a reconstrução. As ilhas embebidas também podem possuir uma estrutura de multidomínios.

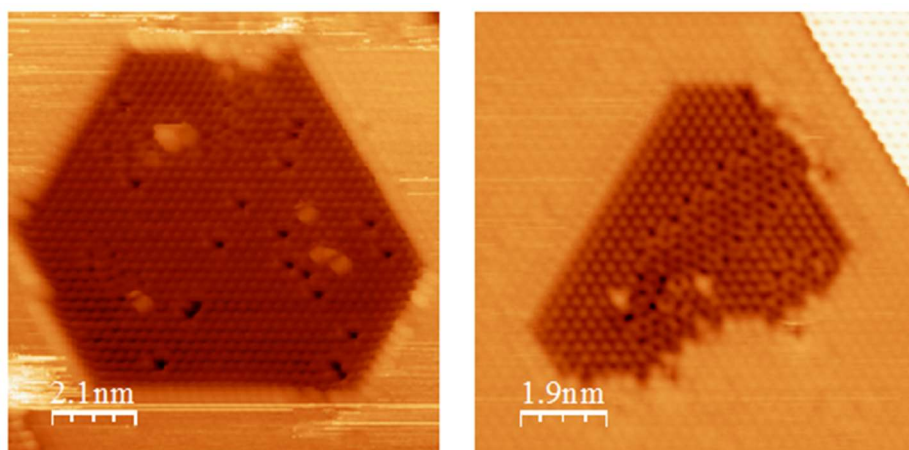


Figura 6.5.1 – Ilhas de grafeno embebidas em níquel preparadas a 575 °C. Condições de tunelamento: $I_t = 13$ nA e $V_b = 284$ mV (esquerda) e $I_t = 22$ nA e $V_b = 78$ mV (direita).

O tipo de empilhamento mais frequente nestas ilhas também é o *top-fcc*, sendo que algumas ilhas possuem domínios rodados. Na figura 6.5.2 é apresentada a análise da estrutura atômica de uma ilha embebida, mostrando que o empilhamento é *top-fcc*. As ilhas triangulares embebidas possuem uma orientação oposta à das ilhas que estão sobre a última camada de Ni (fig. 6.5.3). Isso é o esperado para ilhas *top-fcc* considerando que elas estão sobre a segunda camada de Ni e a posição *top* da segunda camada equivale à posição *hcp* da primeira.

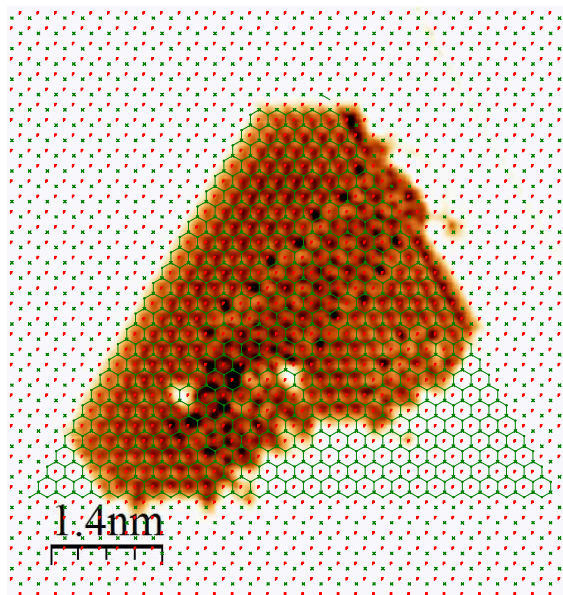


Figura 6.5.2 – Nanoilha de Gr embebida em Ni preparada a 575 °C. Os F (X) vermelhos (verdes) indicam a posição *fcc (top)* da primeira camada. Como a ilha está embebida ela está sobre a segunda camada de Ni. Logo, os F (X) indicam a posição *hcp (fcc)* da segunda camada e a ilha possui domínios *top-fcc* e rodados. Condições de tunelamento: $I_t = 22$ nA e $V_b = 78$ mV.

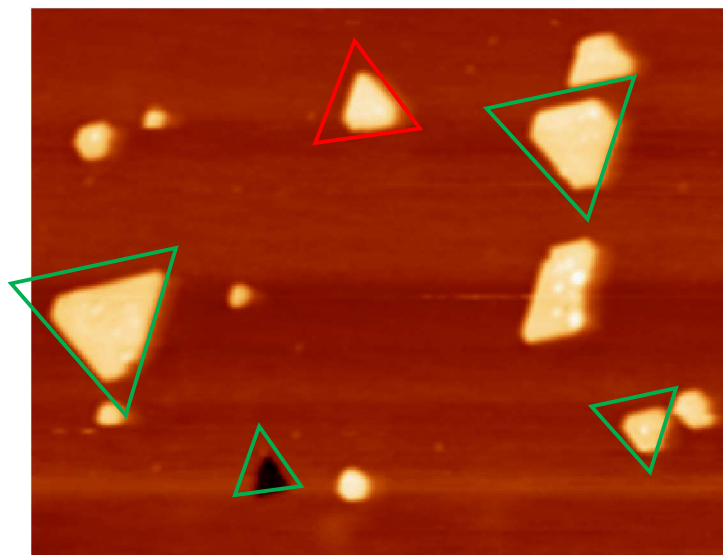


Figura 6.5.3 – Nanoilhas de Gr *top-fcc* (verde) e *top-hcp* (vermelho) preparadas a 550 °C. . Condições de tunelamento: $I_t = 0,54$ nA e $V_b = 508$ mV.

Não foram observadas ilhas embebidas nas configurações *top-hcp* e *bridge-top*. No caso do *top-hcp* isso não significa que as ilhas não possuam esta configuração. O número de ilhas embebidas é muito inferior ao número de ilhas sobre a última camada de Ni. Como a porcentagem de ilhas *top-hcp* sobre a última camada é muito pequena, caso o mesmo percentual seja mantido em ilhas embebidas, a probabilidade de observá-las é muito baixa. Já no caso das ilhas *bridge-top*, elas surgem devido ao deslocamento de ilhas *top-fcc* ou *top-hcp* durante o resfriamento da amostra. As ilhas embebidas não podem se deslocar por estarem presas no Ni, o que impede a formação de ilhas *bridge-top* embebidas no Ni.

6.6. Domínios Rodados

Domínios rodados em relação à rede cristalina do Ni(111) também estão rodados em relação aos outros domínios de grafeno. Nesse tipo de domínio todos os átomos de grafeno são medidos pelo STM, ao contrário dos outros em que apenas aparecem na imagem metade dos átomos. Domínios similares foram observados por Jacobson et al. [103] em monocamadas de grafeno.

Este empilhamento aparece em ilhas multidomínios. A transição entre domínios rodados e outros tipos de empilhamento acontece sempre através de defeitos. Foram observados domínios com diferentes ângulos de rotação em relação ao empilhamento *top-fcc*. Na fig. 6.6.1 é apresentado um exemplo de uma ilha com dois domínios com

diferentes ângulos de rotação. Foi realizada uma análise estatística dos valores dos ângulos de rotação, o resultado é apresentado na fig. 6.6.2.

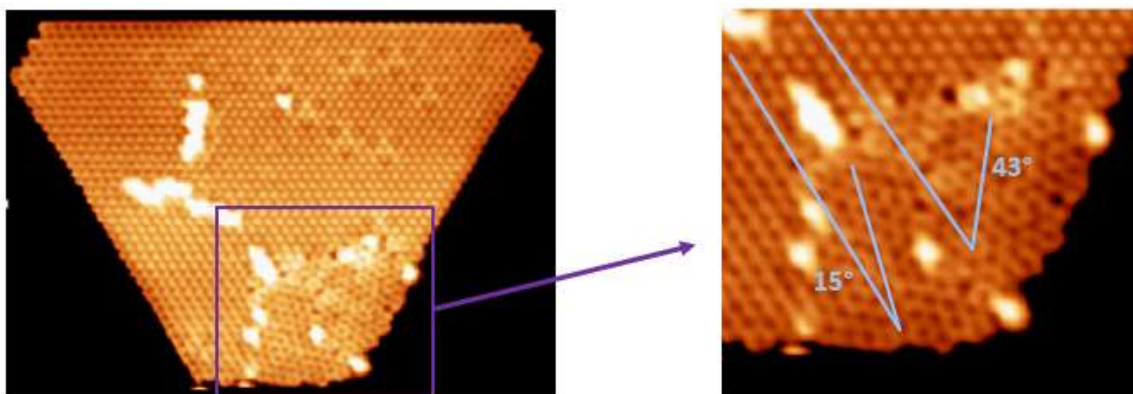


Figura 6.6.1 – (Esquerda) Nanoilha preparada a 575 °C com dois domínios rodados; (direita) ampliação dos domínios rodados mostrando a existência de dois diferentes ângulos de rotação. Condições de tunelamento: $I_t = 16$ nA e $V_b = 83$ mV.

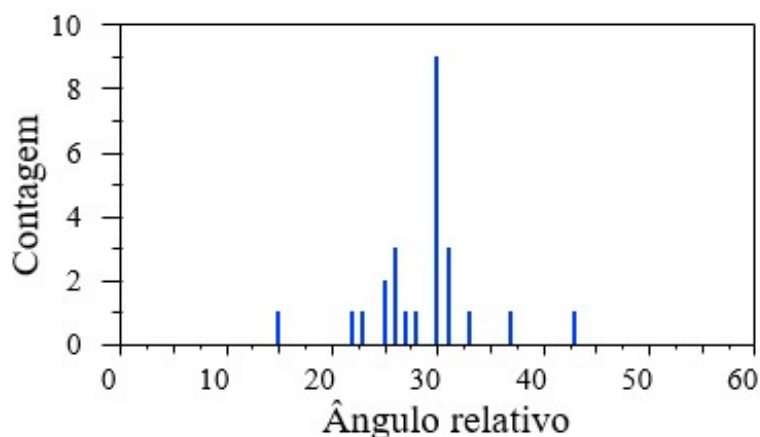


Figura 6.6.2 – Distribuição estatística dos ângulos rodados.

Segundo cálculos teóricos, a energia de fronteiras topológicas compostas por pentágonos e heptágonos depende do ângulo de rotação. Existe uma região metaestável para ângulos em torno 20-35°, estando o mínimo de energia em torno 28-32° [104,105,130,131]. Segundo os resultados da estatística, a rotação dos domínios está dentro desta região metaestável. Não foi observado nenhum domínio com ângulo de rotação pequeno, abaixo de 15°, ao contrário do que foi observado em monocamadas de grafeno sobre Cu [132]. Isto indica que o substrato de Ni tem um papel fundamental na inibição de rotações com ângulos pequenos. Já em ângulos intermediários, a distribuição estatística, com uma contagem maior em 30°, coincide com a estabilidade predita pelos cálculos teóricos. Várias estruturas atômicas compostas por

pentágonos e heptágonos foram propostas para ângulos em torno de 30° . As fig. 6.6.3, 6.6.4 e 6.6.5 ilustram diferentes estruturas de fronteiras de domínios que foram observadas nas imagens de STM. As fronteiras do tipo I (fig. 6.6.3) são lineares e definem faixas de domínios rodados. Estes domínios geram padrões Moiré dependendo do ângulo de rotação. Já as fronteiras do tipo II (fig. 6.6.4) definem pontos quânticos. No entanto, a maioria dos domínios são menos simétricos, combinando os dois tipos de fronteiras de domínios (fig. 6.6.5). Dentre as possíveis fronteiras lineares, a do tipo I é particularmente estável, enquanto que o tipo II é a fronteira topológica mais estável no grafeno [133]. Considerando as propriedades eletrônicas, cálculos de DFT mostram que a simetria das fronteiras do tipo I as torna transparentes para elétrons de Dirac [33] e as fronteiras do tipo II confinam ressonâncias [133]. No caso das fronteiras irregulares, que são as mais comuns, as propriedades eletrônicas ainda não foram estudadas.

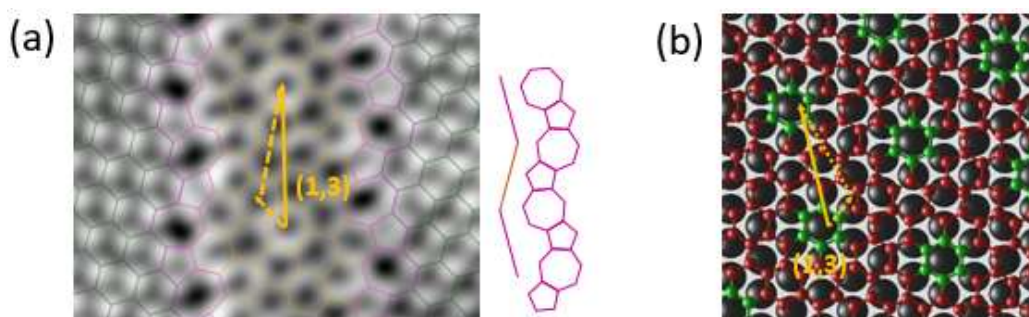


Figura 6.6.3 – (a) Domínio rodado com uma fronteira do tipo I. Condições de tunelamento: $I_t = 22$ nA e $V_b = 78$ mV. (b) Periodicidade Moiré (1,3) do domínio rodado.

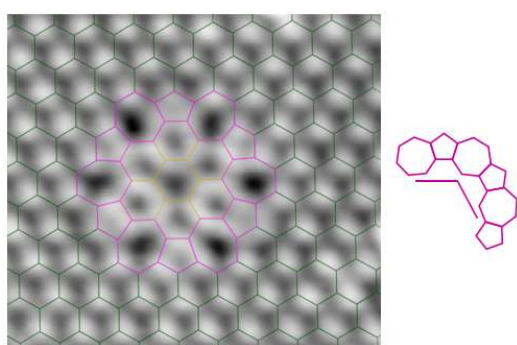


Figura 6.6.4 – Ponto quântico com uma fronteira de domínio do tipo II. Condições de tunelamento: $I_t = 22$ nA e $V_b = 78$ mV.

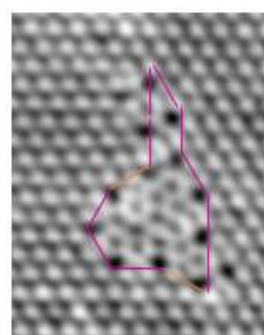


Figura 6.6.5 – Domínio rodado irregular, combinando fronteiras dos tipos I e II. Condições de tunelamento: $I_t = 22$ nA e $V_b = 78$ mV.

CAPÍTULO 7. EVOLUÇÃO DA ESTRUTURA DE DOMÍNIOS COM A TEMPERATURA

Estudos anteriores já determinaram que é possível controlar a forma das ilhas a partir da temperatura de preparação [23,32], porém o efeito da temperatura na estrutura interna das ilhas ainda não foi determinado. Neste capítulo serão apresentados os resultados de uma análise estatística da evolução da estrutura de domínios com o aumento da temperatura.

7.1. Metodologia para identificar transições de domínios

Para realizar a análise de domínios é necessário identificar de forma inequívoca os diferentes tipos de empilhamento, e a posição correta das fronteiras entre diferentes domínios. No capítulo anterior isto foi feito utilizando o procedimento descrito na sessão 4.4, em que o tipo de empilhamento é determinado através da posição dos átomos de C sobre os átomos de Ni. No entanto, para isso é necessário que a imagem de STM possua simultaneamente resolução atômica do grafeno e do níquel, o que ocorre em poucas imagens. Na maioria das imagens, apenas o Gr pode ser observado com resolução atômica. Nesta sessão é descrita a metodologia utilizada para identificar os domínios nestas imagens.

O primeiro passo é identificar o tipo de empilhamento, para isso foram utilizadas as características identificadas para cada tipo de empilhamento nas imagens que possuem resolução atômica do Ni. Os domínios rodados são facilmente identificados devido à diferente orientação. Já os domínios *top-fcc* e *top-hcp* podem ser identificados a partir da orientação das ilhas e da estrutura de bordas, como está exemplificado na figura 7.1.1. Como já foi discutido no capítulo anterior, os dois tipos de borda (zz_t e zz_h) possuem uma orientação relativa de 60° . Assim, as bordas reconstruídas possuem essa mesma orientação relativa, e os triângulos apontam em direções opostas.

No caso das ilhas *bridge-top*, a morfologia e a reconstrução das bordas podem ser idênticas às de ilhas *top-fcc* e *top-hcp*. Porém, as imagens de STM da configuração *bridge-top* (fig. 7.1.2) possuem duas características que permitem distingui-la das demais. A primeira delas é a observação de uma estrutura de listras paralelas. Nos empilhamentos *top-fcc* e *top-hcp* os átomos aparecem como círculos individuais, já no *bridge-top* os átomos parecem se emendar em certa direção. A partir desta característica é possível identificar ilhas *bridge-top* mesmo quando a resolução da imagem não é

muito boa, como é o caso da fig. 7.1.3, onde a ilha da esquerda é *bridge-top* e a da direita é *top-fcc*. Além disso, a segunda característica é a estrutura das bordas, uma das bordas que seria zigzag nas ilhas *top-fcc* e *top-hcp* possui uma estrutura diferente (Klein) nas ilhas *bridge-top*, e também possui altura aparente menor.

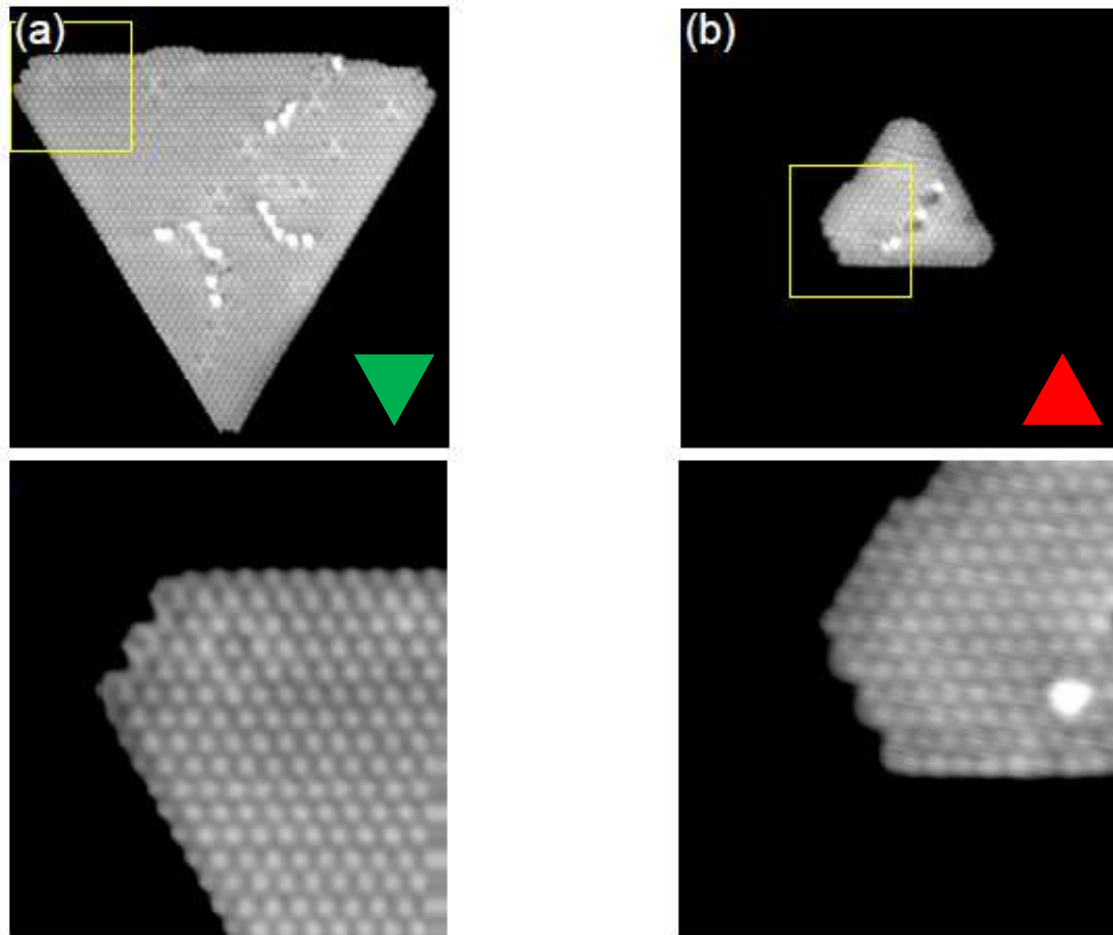


Figura 7.1.1 - Características utilizadas na identificação de ilhas (a) *top-fcc* e (b) *top-hcp*. Condições de tunelamento $I_t = 16$ nA e $V_b = 83$ mV; (esquerda) $I_t = 13$ nA e $V_b = 56$ mV.

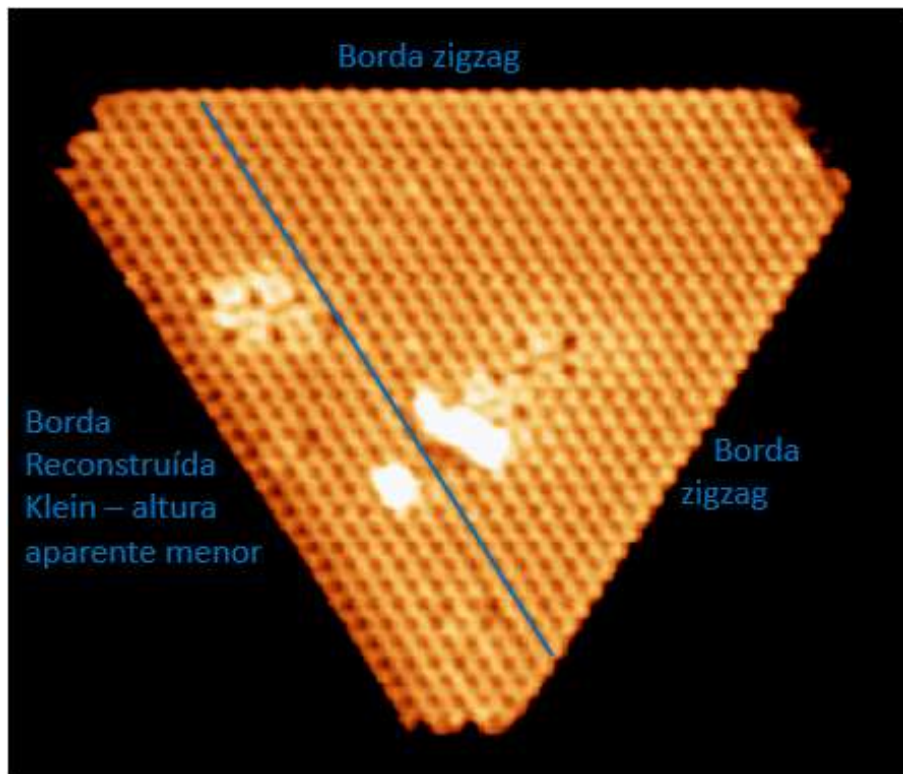


Figura 7.1.2 – Características utilizadas na identificação de ilhas *bridge-top*. Condições de tunelamento: $I_t = 15 \text{ nA}$ e $V_b = 83 \text{ mV}$.

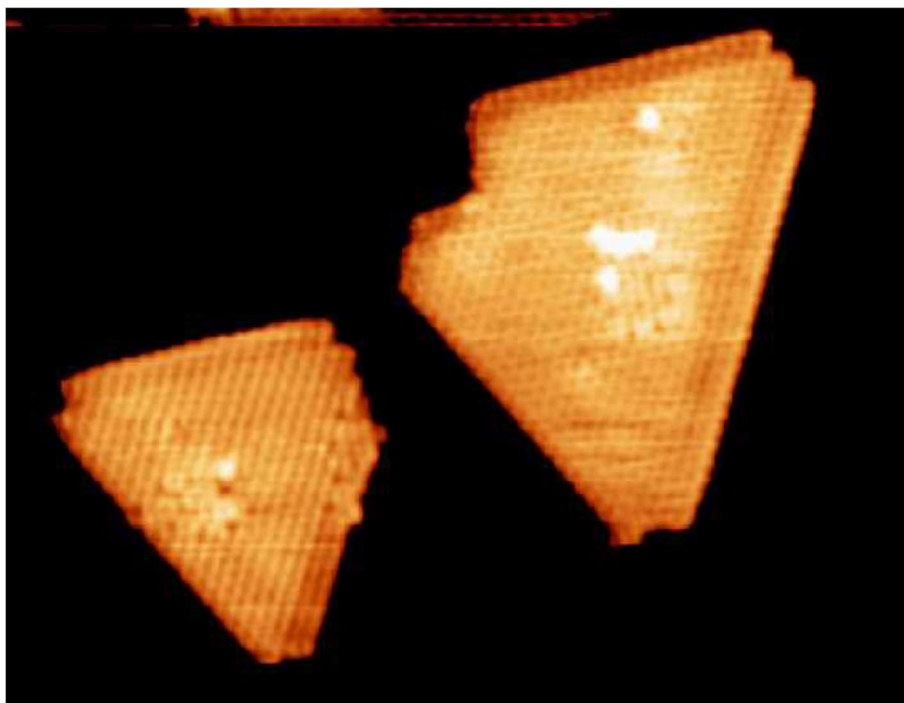


Figura 7.1.3 – Duas ilhas de grafeno com diferentes empilhamentos: *bridge-top* (esquerda) e *top-fcc* (direita). As duas ilhas também possuem domínios rodados. Condições de tunelamento: $I_t = 11 \text{ nA}$ e $V_b = 65 \text{ mV}$.

A estrutura das bordas é essencial na identificação de ilhas multidomínios. Estas ilhas geralmente possuem uma matriz *top-fcc* com domínios rodados e *bridge-top*. Os domínios *bridge-top* aparecem sempre nas bordas das ilhas, e a borda maior destes possui altura aparente menor. Quando a transição entre dois domínios com diferentes empilhamentos ocorre através de uma linha de defeitos topológicos a identificação é simples e direta. Contudo, no caso de uma transição suave, em que ocorre uma distorção contínua do parâmetro de rede, essa identificação é mais difícil. Para realizar a identificação são considerados os seguintes fatores:

- (i) Estrutura das bordas;
- (ii) Presença de defeitos;
- (iii) Presença de impurezas, geralmente associadas com defeitos;
- (iv) Distorção da rede de colmeia e/ou do parâmetro de rede;
- (v) Mudanças no alinhamento dos átomos.

A utilização de um ou mais desses fatores depende de cada imagem analisada, alguns são mais evidentes do que outros dependendo das condições da ponta durante a medida. Os itens (ii) e (iii) estão relacionados com fronteiras topológicas, enquanto que os itens (iv) e (v) são relativos a fronteiras contínuas.

Para as transições contínuas as fronteiras são definidas de forma aproximada, uma vez que é difícil determinar o ponto exato em que a transição ocorre. Na análise foram utilizadas as derivadas das imagens, já que elas apresentam uma resolução melhor. A imagem direta é utilizada apenas para identificar as reconstruções, que nem sempre são claras na imagem derivada. No caso de ilhas maiores, muitas vezes foram realizadas várias medidas de partes das ilhas de forma a obter uma resolução maior do que a obtida na imagem da ilha inteira. A figura 7.1.4 mostra um exemplo de uma ilha analisada por este método.

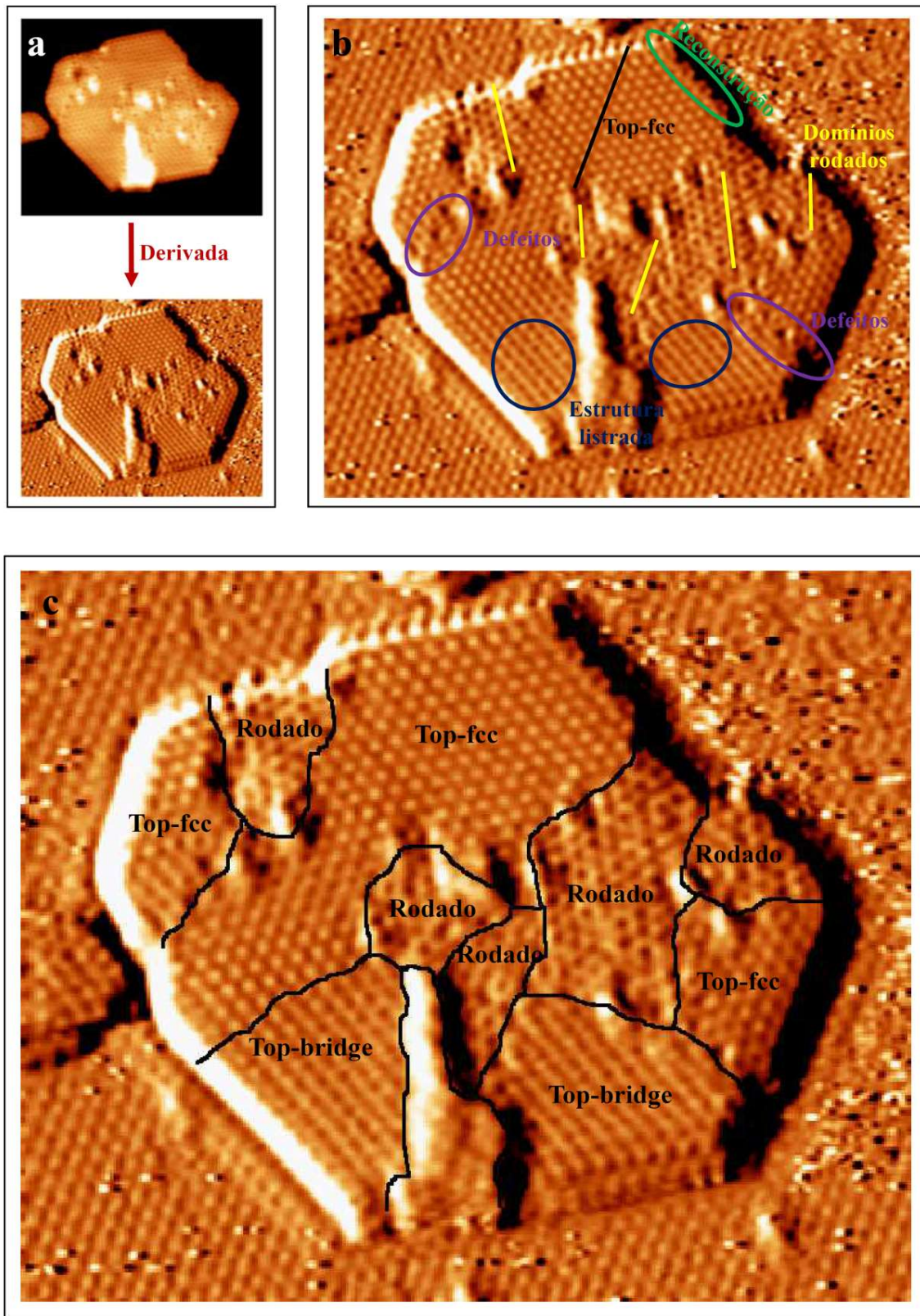


Figura 7.1.4 – (a) Imagem original e derivada de uma ilha multidomínios. (b) Características utilizadas na identificação de domínios. (c) Identificação dos domínios. Ilha preparada a 500 °C. Condições de tunelamento: $I_t = 22$ nA e $V_b = 8$ mV.

7.2. Influência da temperatura na estrutura de domínios

A temperatura de preparação afeta a morfologia, o tamanho e a estrutura atômica das nanoilhas. Na figura 7.2.1 são apresentadas imagens que resumem a evolução da estrutura das nanoilhas de grafeno com o aumento da temperatura, que será detalhada posteriormente. As ilhas evoluem de uma morfologia irregular com estrutura policristalina em temperaturas mais baixas ($T < 525 \text{ }^\circ\text{C}$), para formas triangulares em temperaturas intermediárias ($T = 525\text{-}600 \text{ }^\circ\text{C}$). Com o aumento da temperatura ocorre uma redução gradual no número de domínios até a formação de ilhas hexagonais monocristalinas em temperaturas mais altas ($T > 600 \text{ }^\circ\text{C}$).

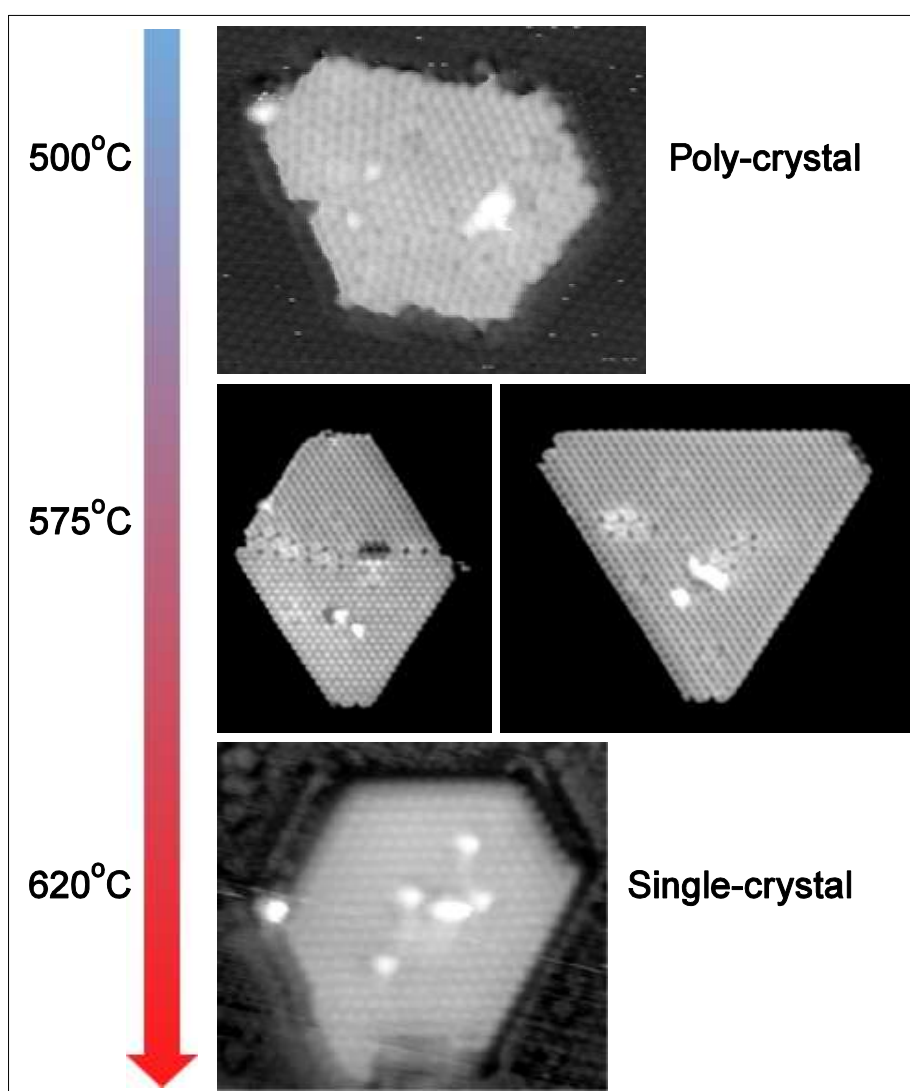


Figura 7.2.1 – Imagens representativas da evolução da estrutura da nanoilhas de grafeno com o aumento da temperatura.

Além da morfologia também foi estudada a distribuição de domínios em função da temperatura. Quatro faixas de temperaturas foram consideradas: 500 °C, 545 °C, 600 °C e 625 °C. Uma análise estatística foi realizada a partir de imagens com resolução atômica de 34 ilhas para cada faixa de temperatura, os resultados são apresentados nos gráficos das figuras 7.2.2 e 7.2.3.

O primeiro ponto a ser considerado na análise da estrutura de domínios é o tamanho de cada tipo de domínio. Como pode ser observado na figura 7.2.2(a), em temperaturas em torno de 500 °C, o tamanho médio de todos os domínios é pequeno (< 10 nm²). Com o aumento da temperatura, os domínios *top-fcc* e *bridge-top* crescem em tamanho, enquanto que o tamanho de domínios *top-hcp* e rodados diminui. Quando se considera a abundância relativa de cada tipo de domínio (fig. 7.2.2(b)), inicialmente os valores aproximados são: *top-fcc* – 45 %, *bridge-top* – 25 %, *top-hcp* – 5 % e domínios rodados – 25 %. Com o aumento da temperatura apenas a abundância dos domínios *top-fcc* aumenta, chegando a 85 %, enquanto a dos outros diminui.

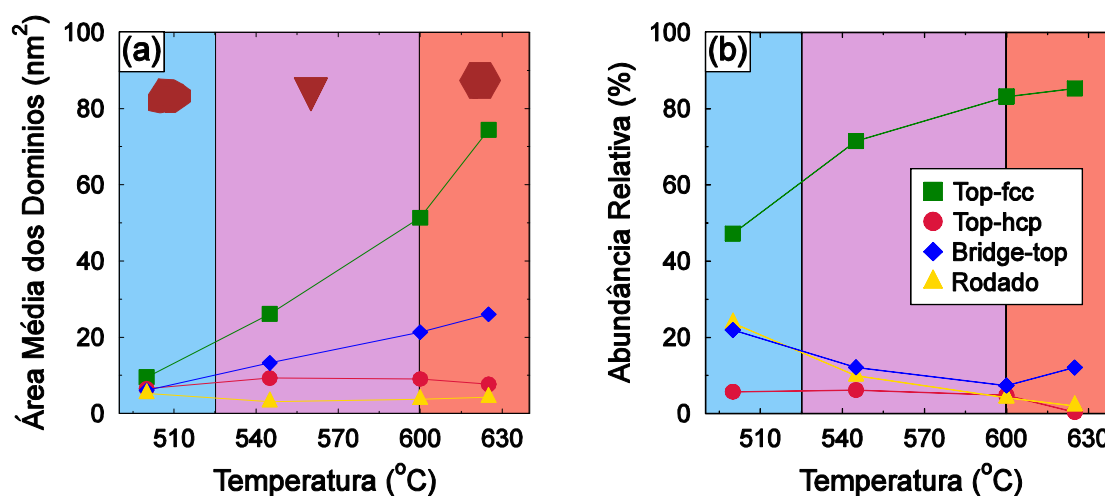


Figura 7.2.2 – Evolução da estrutura de domínios com a temperatura: (a) tamanho dos domínios e (b) abundância relativa.

A grande presença de domínios rodados em baixa temperatura, que é crítica para a cristalinidade das ilhas, pode ser significativamente reduzida pela preparação em temperaturas maiores. Na faixa de temperatura em que são formadas ilhas triangulares, este valor é reduzido para 5-7 % e chega a apenas 2-3 % no regime de formação de ilhas hexagonais. Estes resultados coincidem com o observado em monocamadas de grafeno [103], o que indica que a formação dessas estruturas está relacionada com a alta taxa de

migração de clusters de carbono nos estágios iniciais de crescimento em temperaturas moderadas [134]. A conclusão mais importante desta análise é que existe um regime de temperatura em que ilhas, com formas bem definidas (triangulares e hexagonais) e estrutura monocristalina, podem ser formadas com uma predominância (> 80 %) de uma estrutura de empilhamento *top-fcc*.

Na figura 7.2.3 são apresentados alguns resultados adicionais referentes à cristalinidade das ilhas. A figura 7.2.3(a) mostra a evolução no número de domínios com a temperatura. São mostradas três curvas:

- (a) Total – O número médio total de domínios, considerando todos os tipos de empilhamento e de transição entre domínios (contínua e por defeitos);
- (b) Rodados – O número médio de domínios rodados em cada ilha;
- (c) Contínuos – O número médio de domínios contínuos, i.e., domínios separados por defeitos. Cada domínio contínuo pode ter mais de um tipo de empilhamento, desde que as transições entre os domínios ocorram através de uma distorção contínua da rede do grafeno. Somente foram considerados empilhamentos *top-fcc*, *top-hcp* e *bridge-top*, uma vez que a transição para domínios rodados ocorre sempre através de defeitos topológicos.

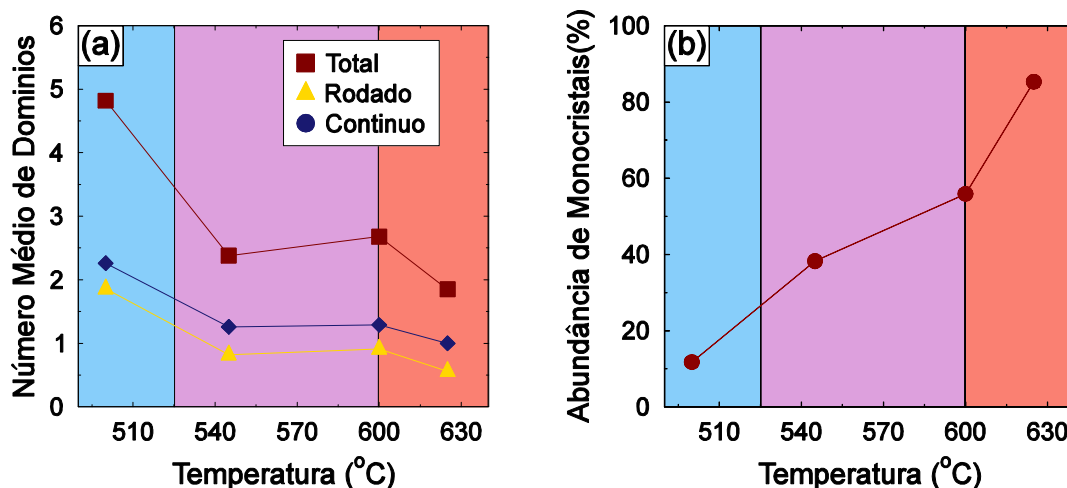


Figura 7.2.3 – Evolução da estrutura de domínios com a temperatura: (a) número médio de domínios e (b) abundância de ilhas monocristalinas.

Em todas as curvas, o número de domínios diminui com o aumento da temperatura. Na maior temperatura medida ($T = 625$ °C), o número médio de domínios contínuos é igual a um. Nesta temperatura todas as ilhas medidas tem exatamente um

domínio contínuo com parte delas possuindo também domínios rodados. É importante enfatizar que as ilhas podem ter mais de um domínio dos tipos *top-fcc*, *bridge-top* e *top-hcp*, desde que eles sejam separados por fronteiras contínuas. O aumento da temperatura tem o efeito de corrigir os defeitos. A 625 ° C, as fronteiras topológicas 558 desaparecem completamente. Já as fronteiras 57 ainda existem devido à presença de domínios rodados. Porém, o número dessas fronteiras é significativamente reduzido, como pode ser observado na fig. 7.2.3(a).

Outro efeito importante do aumento da temperatura é o favorecimento da formação de ilhas monocristalinas. Estas ilhas não possuem nenhuma fronteira topológica. Elas podem ter multidomínios, desde que a transição ocorra através de uma fronteira contínua. Na fig. 7.2.3(b) é mostrada a abundância de ilhas monocristalinas, para esta análise foram desconsiderados domínios que correspondem a menos de 5% da área total da ilha. A abundância dessas ilhas aumenta com a temperatura, indo de cerca de 10% a 500°C para 85% a 625°C.

A questão da cristalinidade é importante quando considerarmos as propriedades eletrônicas do grafeno. Quando se considera seu uso em aplicações, geralmente é necessário a transferência do substrato de preparação para outro. Com isso, o tipo de empilhamento não é mais relevante e as transições suaves desaparecem. Além disso, nestas fronteiras não existem centros de espalhamento, logo não devem influenciar o transporte eletrônico [20]. Já os defeitos topológicos podem levar a alterações nas propriedades eletrônicas, por exemplo, induzindo *gaps* de energia [33] ou canais condutores [21,38]. Estados ferromagnéticos também podem ser formados ao longo das fronteiras topológicas [135,136]. Ao contrário das transições suaves, as transições topológicas são mantidas mesmo após uma transferência de substrato. Assim, a possibilidade de controlar a cristalinidade das nanoilhas de grafeno é de extrema importância para controlar as propriedades que podem levar a aplicações em eletrônica.

CAPÍTULO 8. INTERCALAÇÃO NA INTERFACE DE NANOILHAS DE Gr/Ni(111)

Neste capítulo são apresentados os resultados da intercalação de filmes de ferro e cobalto na interface entre nanoilhas de grafeno e Ni(111). Foram preparadas nanoilhas de Gr na faixa de temperatura intermediária, entre 525 e 575 °C. Em seguida, os filmes foram preparados depositando ferro sobre as nanoilhas, por último um tratamento térmico foi realizado para promover a intercalação.

8.1. Calibração da taxa de deposição

Para calibrar a taxa de deposição foram preparadas amostras em que foram depositadas frações de monocamada de Fe diretamente sobre o Ni(111). Através de imagens de STM obteve-se uma estatística da cobertura para diferentes tempos de deposição, mantendo-se os parâmetros de evaporação. A figura 8.1.1 apresenta um exemplo de uma imagem utilizada para a calibração de Fe. No caso desta imagem, 41,0% da área estava coberta por ilhas de ferro, 7,0% apresentava bicamada e 0,2% da área estava recoberta com três camadas. Portanto, para esse tempo de deposição a cobertura é de 48,2%. Após ser calculada a cobertura média através da análise de várias áreas e diferentes tempos de deposição foi determinado o tempo necessário para se depositar uma monocamada. O mesmo procedimento foi utilizado para calibrar a taxa de deposição de cobalto.

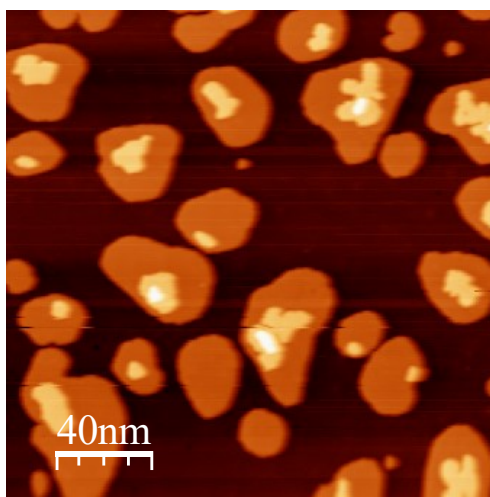


Figura 8.1.1 – Amostra de ilhas de Fe sobre Ni(111) correspondente a uma cobertura de 48,2%. Condições de tunelamento: $I_t = 0,49$ nA e $V_b = 478$ mV.

8.2. Intercalação de Fe

Após a preparação das nanoilhas e a evaporação de Fe foi realizado um *annealing*, inicialmente a 400 °C. Na figura 8.2.1 é apresentada uma imagem de STM de nanoilhas de grafeno após a evaporação de 1,0 monocamada (ML) de Fe e um *annealing* de 5 min. Não foram observadas ilhas sobre o ferro, somente ilhas total ou parcialmente embebidas em Fe. A topografia complexa da imagem dificulta a análise dos resultados, por isso foi realizada uma análise de variação de alturas para distinguir o grafeno de Fe e Ni. Nanoilhas de grafeno em Ni(111) possuem uma altura aparente de 1,5 Å quando medidas por STM, já a altura aparente do Ni é de 2,1 Å [23]. O Fe e o Ni não podem ser distinguidos por suas alturas, uma vez que o parâmetro de rede do Fe *fcc* (3,59 Å) é muito próximo do parâmetro do Ni (3,52 Å) [129]. Ainda na figura 8.2.1, uma imagem ampliada da camada de Fe mostra uma morfologia heterogênea, o que é um indicativo de que o aquecimento criou uma liga entre o Fe evaporado e o Ni do substrato.

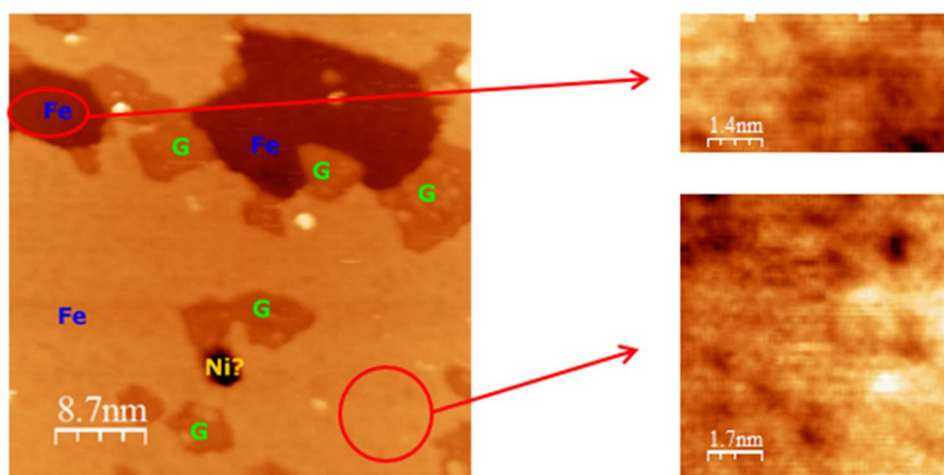


Figura 8.2.1 – Amostra de nanoilhas de grafeno preparadas a 525 °C seguida da deposição de 1,0 ML de Fe e *annealing* a 400 °C por 5 min. (Esquerda) ilhas de grafeno embebidas; (direita) ampliações da camada de Fe. Condições de tunelamento: $I_t = 0,64$ nA e $V_b = 735$ mV.

Com o aumento do tempo de *annealing* para 20 min, mantendo a temperatura de 400 °C, foram observadas nanoilhas sobre o Fe e embebidas (figura 8.2.2 – 1,7 ML de ferro). No entanto, o número de ilhas observadas sobre o Fe foi muito baixo, e essas ilhas são sempre pequenas (área máxima em torno de 20 nm²). Novamente foi observada uma morfologia heterogênea na superfície de ferro. A figura 8.2.3 apresenta uma ilha sobre o Fe observada nesta amostra, a ilha está desacoplada do substrato e foi movida devido à interação com a ponta durante a varredura.

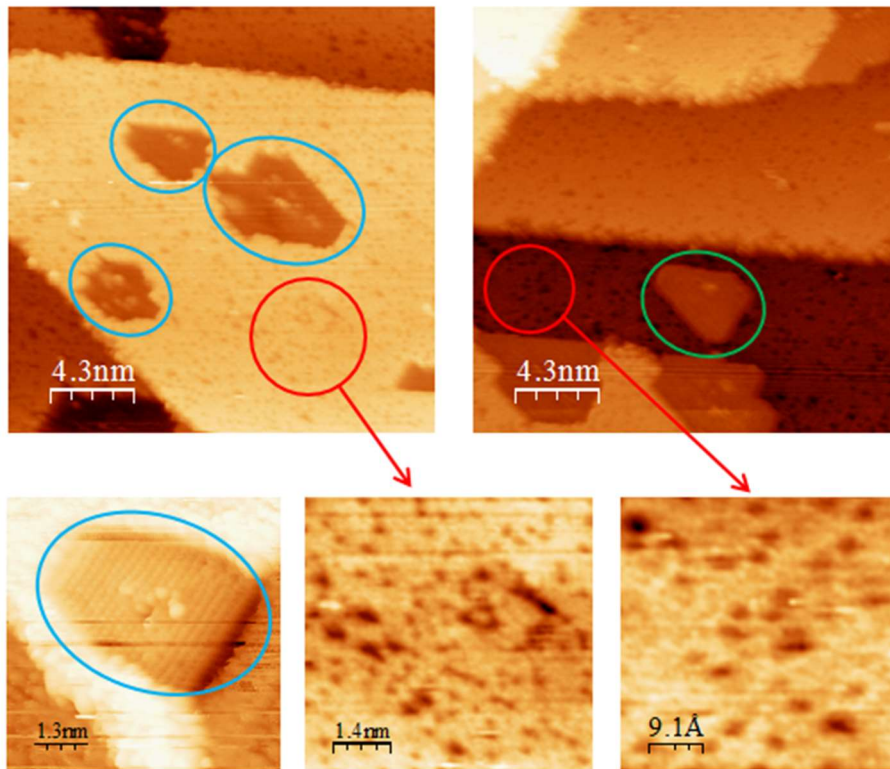


Figura 8.2.2 – Amostra de nanoilhas de grafeno preparadas a 525 °C seguida da deposição de 1,7 ML de Fe e *annealing* a 400 °C por 20 min. Foram observadas nanoilhas embebidas (círculos azuis) e sobre o Fe (círculo verde). Também são mostradas ampliações da camada de Fe nos círculos vermelhos. Condições de tunelamento: (superior esquerda) $I_t = 0,98$ nA e $V_b = 650$ mV; (superior direita) $I_t = 2,24$ nA e $V_b = 493$ mV; (inferior esquerda) $I_t = 4,10$ nA e $V_b = 45$ mV.

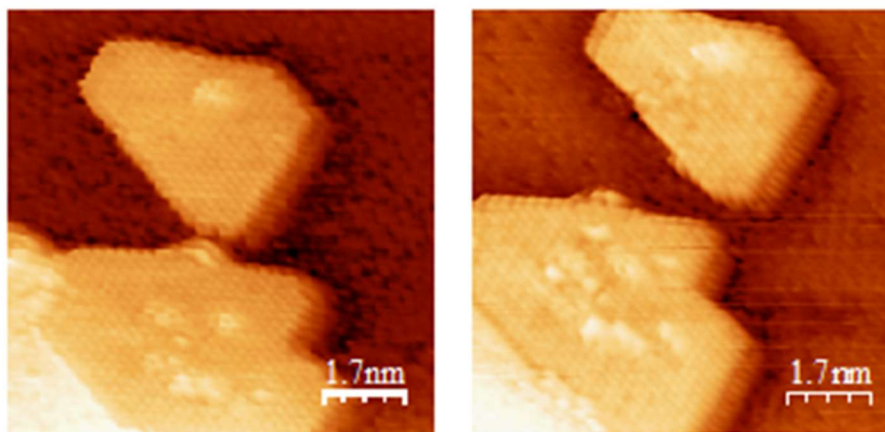


Figure 8.2.3 – Amostra de nanoilhas de grafeno preparadas a 525 °C, seguida da deposição de 1,7 ML de Fe e *annealing* a 400 °C por 20 min. Ilha sobre o Fe que foi movida após algumas varreduras na mesma área. Condições de tunelamento: (esquerda) $I_t = 3,85$ nA e $V_b = 30$ mV; (direita) $I_t = 3,65$ nA e $V_b = 40$ mV.

A observação de uma morfologia heterogênea no Fe após a intercalação levantou a possibilidade de estar ocorrendo a formação de uma liga de Fe-Ni. De acordo com An et al. [137], a deposição de 3,2 ML de ferro sobre Ni(111) leva à formação de uma liga Fe-Ni desordenada após um aquecimento a 350 °C, enquanto que a 430 °C uma liga 5x5 ordenada é formada, provavelmente FeNi₃. Através de imagens de STM é possível distinguir os átomos de Fe e Ni da liga (figura 8.2.4), uma vez que os átomos de Ni aparecem como pontos escuros enquanto que os átomos de Fe são pontos claros [137,138]. Assim, a temperatura de 400 °C provavelmente é alta o suficiente para que uma liga de Fe-Ni se forme, no entanto, a morfologia desordenada indica que a temperatura está abaixo da temperatura de formação de uma liga ordenada. Para evitar a formação de ligas seria necessário intercalar a temperaturas mais baixas. Em estudos prévios de Gr/Fe/Ni(111), a temperatura utilizada para a intercalação de ferro é em torno de 330 °C [107,139].

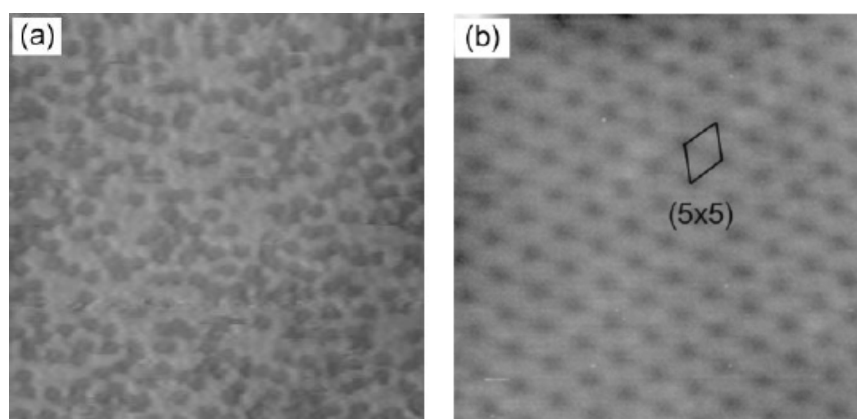


Figura 8.2.4 – Estruturas formadas após a deposição de 3,2 ML de Fe sobre Ni(111) seguida de um aquecimento a (a) 350 °C - estrutura desordenada; (b) 430 °C – liga ordenada 5x5 [137].

Para confirmar se a estrutura desordenada observada na camada de Fe era devida à formação de uma liga, foram realizadas novas preparações com a evaporação de 1,3 ML de Fe seguida de um *annealing* a temperaturas mais baixas. Nas figuras 8.2.5 a 8.2.7 são mostradas imagens de amostras preparadas com as seguintes condições de tratamento térmico: 8.2.5 – 350 °C por 20 min, 8.2.6 – 325 °C por 45 min e 8.2.7 – 300 °C por 40 min. Em todos os casos foram observadas estruturas amorfas similares na camada de Fe, mesmo a temperaturas abaixo dos 350 °C, temperatura de formação da liga Fe-Ni.

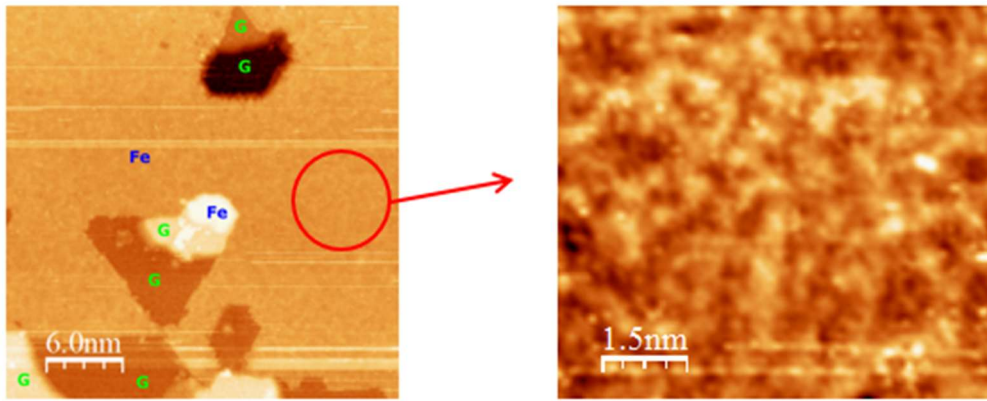


Figura 8.2.5 – Amostra de nanoilhas de grafeno preparadas a 575 °C seguida da deposição de 1,3 ML de Fe e *annealing* a 350 °C por 30 min. (Esquerda) ilhas de grafeno embebidas; (direita) ampliação da camada de Fe. Condições de tunelamento $I_t = 13 \text{ nA}$ e $V_b = 52 \text{ mV}$.

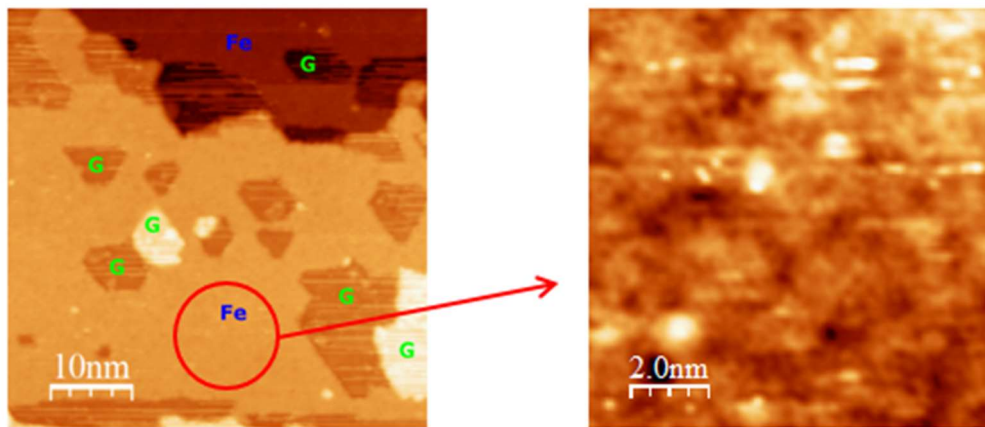


Figura 8.2.6 – Amostra de nanoilhas de grafeno preparadas a 575 °C seguida da deposição de 1,3 ML de Fe e *annealing* a 325 °C por 45 min. (Esquerda) ilhas de grafeno embebidas; (direita) ampliação da camada de Fe. Condições de tunelamento $I_t = 0,96 \text{ nA}$ e $V_b = 831 \text{ mV}$.

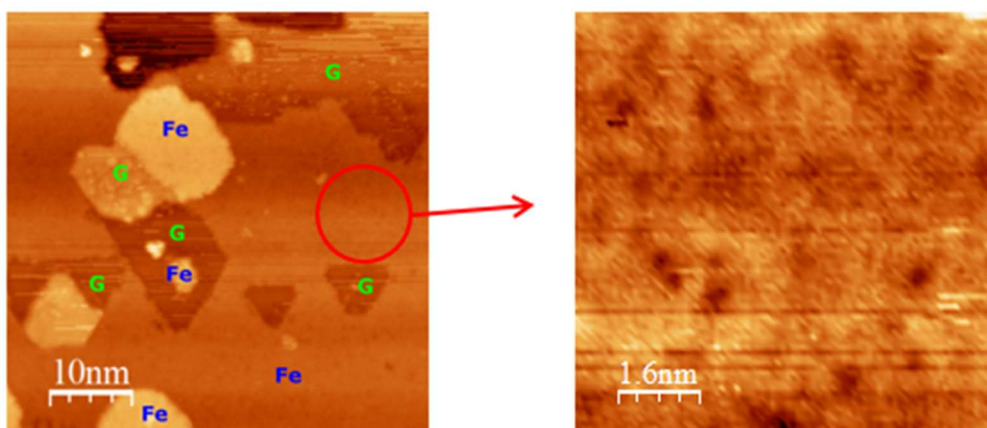


Figura 8.2.7 – Amostra de nanoilhas de grafeno preparadas a 575 °C seguida da deposição de 1,3 ML de Fe e *annealing* a 300 °C por 40 min. (Esquerda) ilhas de grafeno embebidas; (direita) ampliação da camada de Fe. Condições de tunelamento $I_t = 0,89 \text{ nA}$ e $V_b = 806 \text{ mV}$.

Como não foi possível intercalar as nanoilhas em temperaturas em que não ocorre a formação de liga foram realizadas novas tentativas em temperaturas mais altas. Na figura 8.2.8 são apresentadas imagens de amostras preparadas a 420, 460 e 550 °C. Mesmo a essas temperaturas as ilhas continuaram predominantemente embebidas, não houve mudanças significativas com o aumento da temperatura.

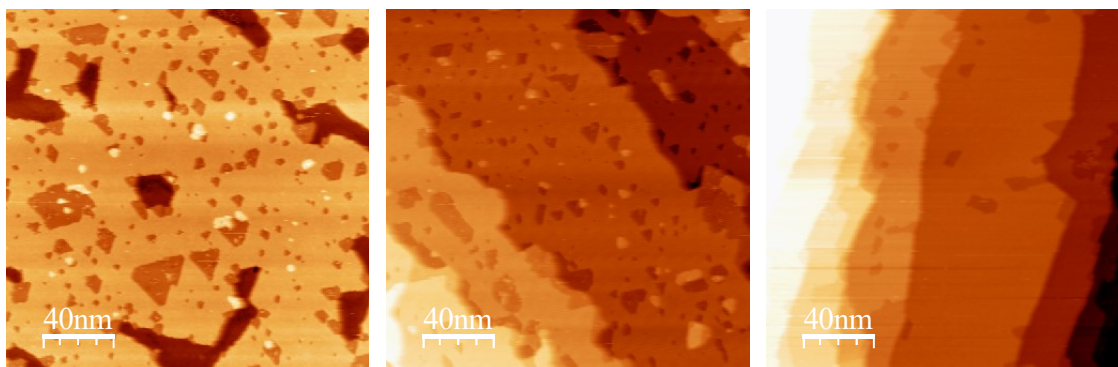


Figura 8.2.8 – Amostra de nanoilhas de grafeno preparadas a 550 °C seguida da deposição de 1,0 ML de Fe e *annealing* a: (esquerda) 420 °C por 30 min; (centro) 460 °C por 20 min; (direita) 550 °C por 45min. Condições de tunelamento: (esquerda) $I_t = 0,75$ nA e $V_b = 275$ mV; (centro) $I_t = 0,33$ nA e $V_b = 363$ V; (direita) $I_t = 0,35$ nA e $V_b = 302$ mV.

8.2.1. Estrutura atômica das nanoilhas após a intercalação de ferro

Nesta seção serão apresentados os resultados da análise da estrutura atômica das nanoilhas após a intercalação de Fe. Os melhores resultados com resolução atômica foram obtidos para ilhas sobre o Fe, estas ilhas são pequenas e sempre monodomínios. Ilhas maiores, onde se esperaria a ocorrência de multidomínios, só foram observadas em estágios intermediários de intercalação, como pode ser observado na figura 8.2.9. No caso das ilhas totalmente embebidas, a resolução das imagens obtidas dificulta a análise da estrutura atômica (figura 8.2.10).

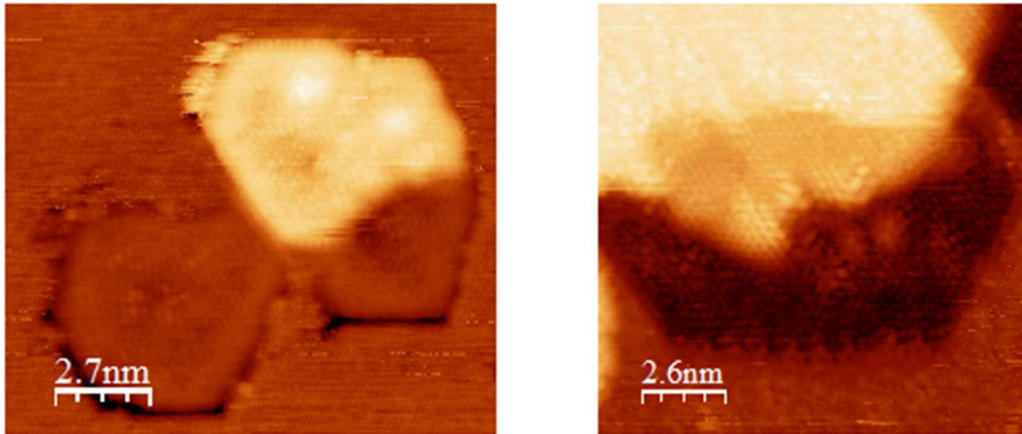


Figura 8.2.9 – Amostras de nanoilhas de grafeno preparadas a 575 °C seguida da deposição de 1,3 ML de Fe e *annealing* a: (esquerda) 450 °C por 15 min; (direita) 350 °C por 20 min. Condições de tunelamento: (esquerda) $I_t = 27$ nA e $V_b = 44$ mV; (direita) $I_t = 26$ nA e $V_b = 132$ mV.

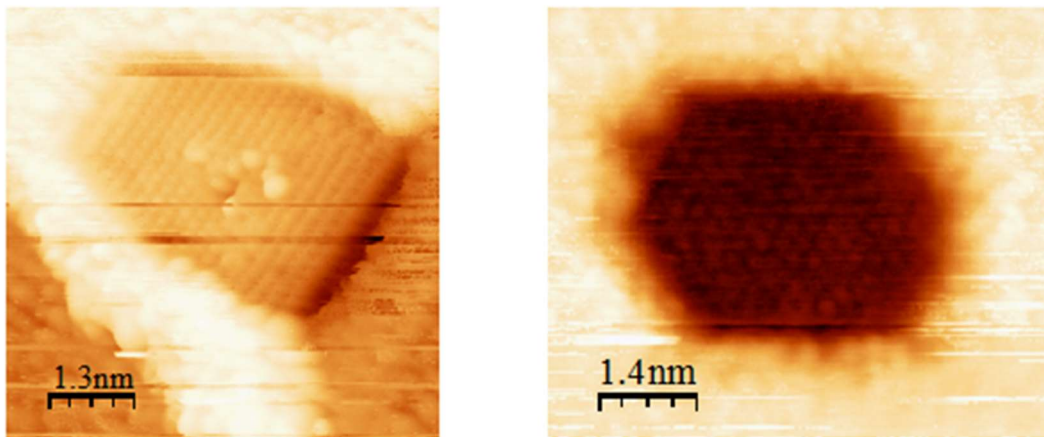


Figura 8.2.10 – (Esquerda) Amostra de nanoilhas de grafeno preparadas a 525 °C seguida da deposição de 1,7 ML de Fe e *annealing* a 400 °C por 20 min; (direita) amostra de nanoilhas de grafeno preparadas a 575 °C seguida da deposição de 1,3 ML de ferro e intercalação a 350 °C por 30 min. Condições de tunelamento: (esquerda) $I_t = 4,10$ nA e $V_b = 45$ mV; (direita) $I_t = 25$ nA e $V_b = 74$ mV.

Na figura 8.2.11 podem ser observadas duas ilhas de grafeno, uma sobre o Fe e uma parcialmente embebida em Fe. Na ilha sobre o Fe é possível identificar bordas zigzag e bordas reconstruídas. A estrutura de reconstrução de bordas em ilhas *top-fcc* parece ter sido mantida após a intercalação, porém o efeito de ponta dupla na imagem não permite determinar com certeza se a reconstrução é a mesma de antes da intercalação. No caso da ilha parcialmente embebida, as bordas livres também apresentam estruturas zigzag e reconstruídas. Considerando as bordas que estão

embebidas em Fe, a borda equivalente a uma borda zigzag mantém a estrutura zigzag, já a estrutura da borda equivalente a uma borda reconstruída não pôde ser identificada.

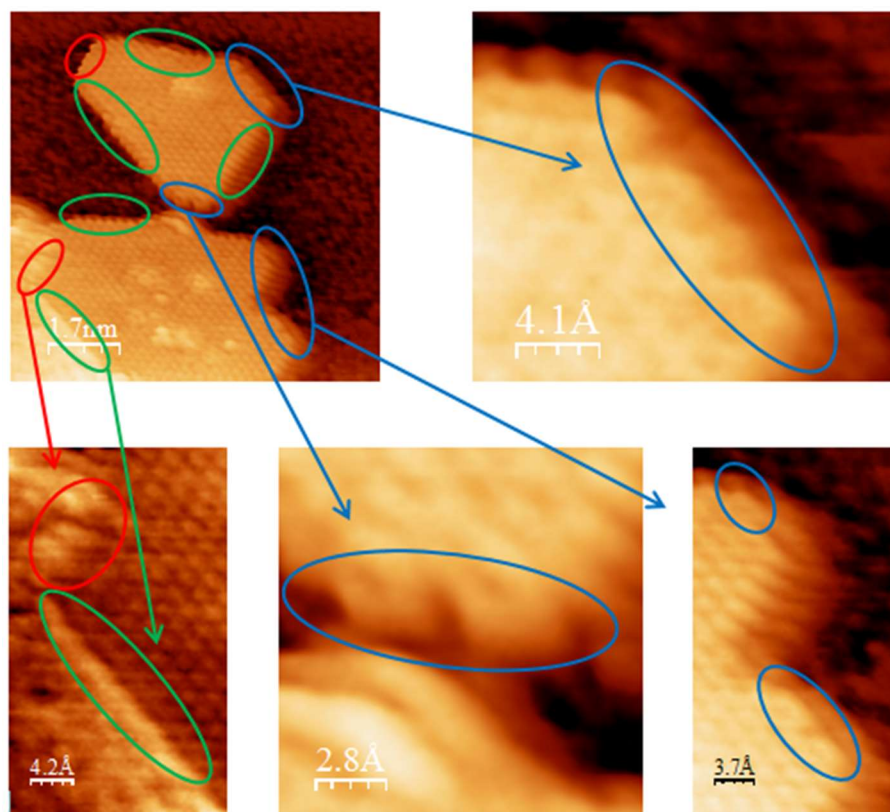


Figura 8.2.11 – Amostra de nanoilhas de grafeno preparadas a 525 °C, seguida da deposição de 1,6-1,7 ML de Fe e *annealing* a 400 °C por 20 min. Os círculos azuis indicam as bordas reconstruídas, os verdes indicam bordas não reconstruídas e os vermelhos o que não foi possível identificar. Condições de tunelamento: $I_t = 3,85$ nA e $V_b = 30$ mV.

8.2.2. Estado de interface após a intercalação de ferro

Nas medidas de STM com altos valores de tensão de polarização, após a intercalação de Fe, também foi observado um contraste brilhante similar ao observado em Gr/Ni(111), devido ao estado de interface (figuras 8.2.12 e 8.2.13). No entanto, após a intercalação, a mudança no contraste começa a aparecer em energias maiores (valores de tensão menores), como pode ser observado na figura 8.2.14. É esperado que Gr/Fe possua uma hibridização em energias próximas ao do Gr/Ni e o mesmo pode ser esperado caso ocorra a formação de uma liga de Fe-Ni. A diferença de energia indica que a hibridização dos estados, que leva à formação do estado de interface, acontece em uma energia menor no caso do Fe do que para o Ni.

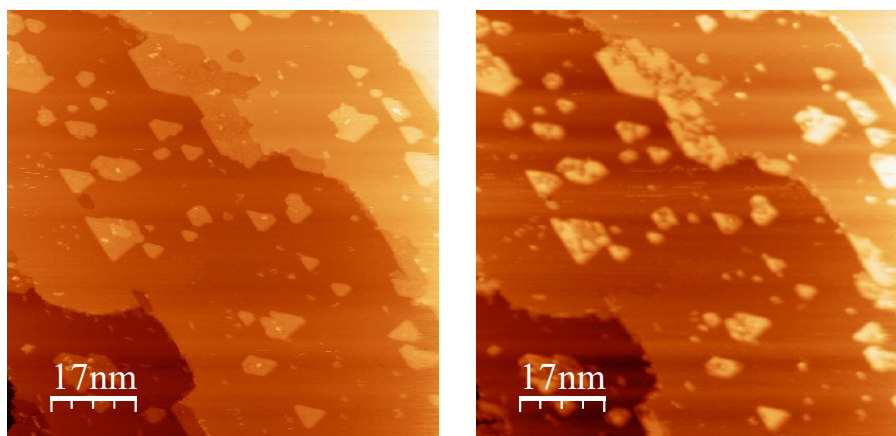


Figura 8.2.12 – Nanoilhas de grafeno preparadas a 525 °C, antes da intercalação de Fe. Condições de tunelamento: $I_t = 0.64$ nA e $V_b = 0.81$ V (esquerda) e $I_t = 0.65$ nA e $V_b = 2.75$ V (direita).

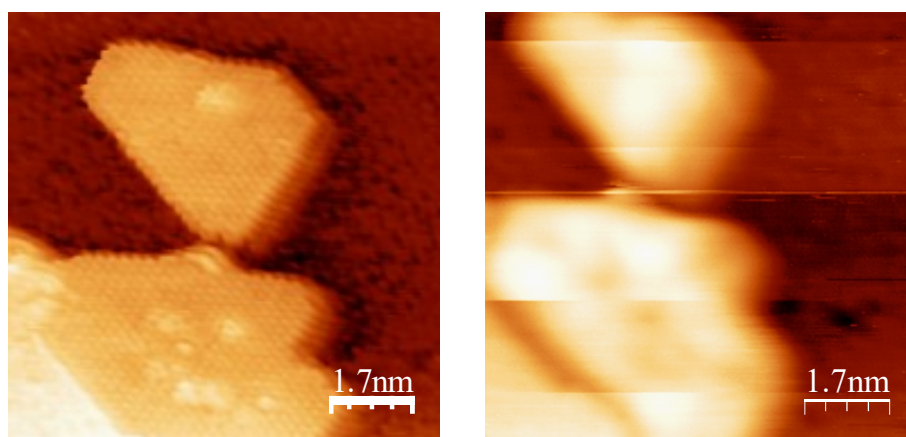


Figura 8.2.13 – Amostra de nanoilhas de grafeno preparadas a 525 °C seguida da deposição de 1,7 ML de Fe e *annealing* a 400 °C por 20 min. Condições de tunelamento: (esquerda) $I_t = 3,85$ nA e $V_b = 30$ mV; (direita) $I_t = 0,60$ nA e $V_b = 2,5$ V.

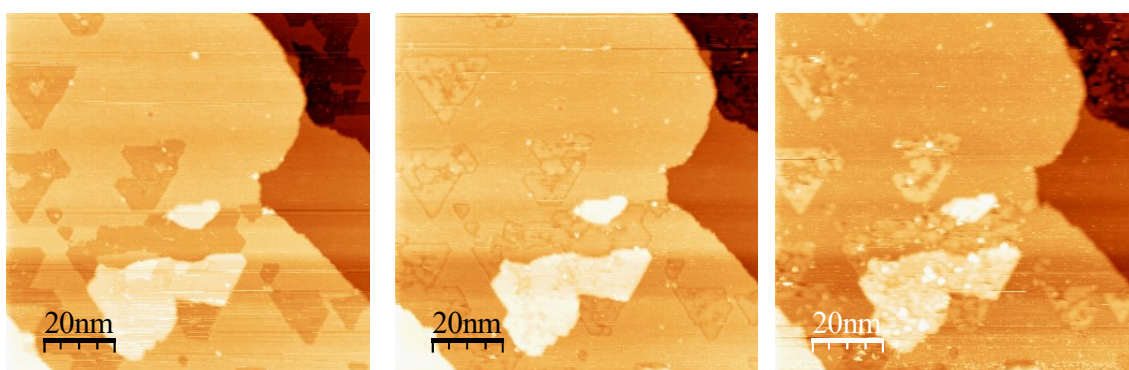


Figura 8.2.14 – Amostra de nanoilhas de grafeno preparadas a 575 °C seguida da deposição de 1,3 ML de Fe e *annealing* a 400 °C por 20 min. Condições de tunelamento: (esquerda) $I_t = 0,95$ nA e $V_b = 1,2$ V; (centro) $I_t = 0,75$ nA e $V_b = 2,0$ V; (direita) $I_t = 0,76$ nA e $V_b = 2,4$ V.

CAPÍTULO 9. NANOILHAS DE GRAFENO SOBRE Fe-Ni/Ni(111)

Neste capítulo são descritos os resultados da preparação de nanoilhas de grafeno sobre uma liga Fe-Ni. O procedimento consiste em: (i) evaporação do ferro (1-8 ML); (ii) primeiro *annealing* ($T = 410-430\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 30\text{ min}$); (iii) deposição de propeno ($D = 21-900\text{ L}$); (iv) segundo *annealing* para preparação das nanoilhas ($T = 550-560\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 15-60\text{ min}$). O *annealing* antes da deposição de propeno tem como objetivo obter uma superfície mais ordenada e plana, pois foi observado que as ilhas não crescem quando o propeno é depositado sobre uma superfície rugosa. Os parâmetros de preparação foram otimizados para cada amostra, pois se observou que eles dependem da espessura de ferro. Os valores utilizados encontram-se na tabela 9.1. À medida que a espessura é aumentada é necessário aumentar a dose de propeno e o tempo de *annealing*. Como a temperatura de preparação das nanoilhas é superior à temperatura de formação da liga Fe-Ni, efetivamente as ilhas foram preparadas sobre uma liga Fe-Ni e não sobre Fe. O objetivo aqui é determinar como a alteração do substrato pode ser utilizada para modificar a estrutura das nanoilhas de grafeno. Considerando a possibilidade de transferir as ilhas para outros substratos, o importante não é o substrato de preparação e sim a estrutura atômica.

Tabela 9.1 – Parâmetros de preparação das nanoilhas de grafeno sobre Fe-Ni de acordo com a espessura de Fe depositada.

Espessura de Fe (ML)	Dose de propeno (L)	Tempo de <i>annealing</i> (min)
1	21	7-15
2	60	30
3	60	30
4	120	30
5	180	30
6	900	30
7	900	30
8	900	30

9.1. Padrão Moiré da liga Fe-Ni

A primeira questão a ser considerada é a estrutura da liga Fe-Ni. Com o aumento da espessura de ferro, ocorre a formação de um padrão Moiré na superfície, como pode

ser observado na figura 9.1.1. Com a deposição de 1 ML de ferro, a superfície apresenta uma topografia plana após o *annealing*. Quando a espessura é aumentada para 3 ML, começam a aparecer pequenas áreas com um padrão Moiré. Ao aumentar a espessura para 8 ML, toda a superfície da amostra apresenta este padrão. Como a espessura não é constante ao longo de toda a amostra, sendo sujeita a diferenças locais, o valor nominal da espessura é apenas um valor médio. As pequenas áreas em que o padrão Moiré aparece nas amostras com espessura média de 3 ML, provavelmente possuem espessura maior. Assim, a espessura de ferro em que o Moiré começa a aparecer está em torno de 4-5 ML.

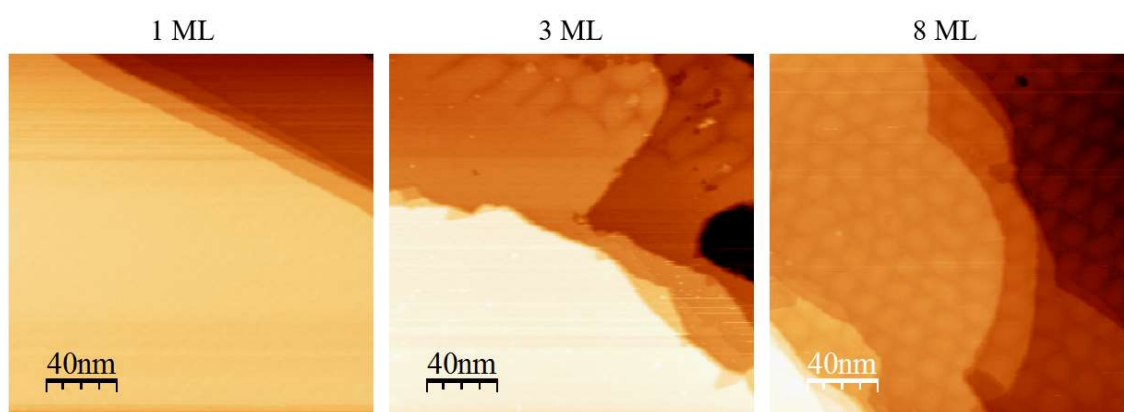


Figura 9.1.1 – Imagens da superfície da liga Fe-Ni após a deposição das seguintes espessuras de Fe: (esquerda) 1 ML; (centro) 3 ML e (direita) 8ML. Condições de tunelamento: (1 ML) $I_t = 0,94$ nA e $V_b = 209$ mV; (3 ML) $I_t = 0,50$ nA e $V_b = 275$ mV; (8 ML) $I_t = 0,67$ nA e $V_b = 293$ mV.

A periodicidade Moiré permanece a mesma, cerca de 20 nm, independente da espessura de ferro depositada. Nas figuras 9.1.2 e 9.1.3 são apresentadas análises da periodicidade para duas espessuras diferentes de Fe. Para 5 ML esse valor é de (22 ± 2) nm, enquanto que para 8 ML é (18 ± 3) nm. A diferença entre os dois valores está dentro da margem de erro.

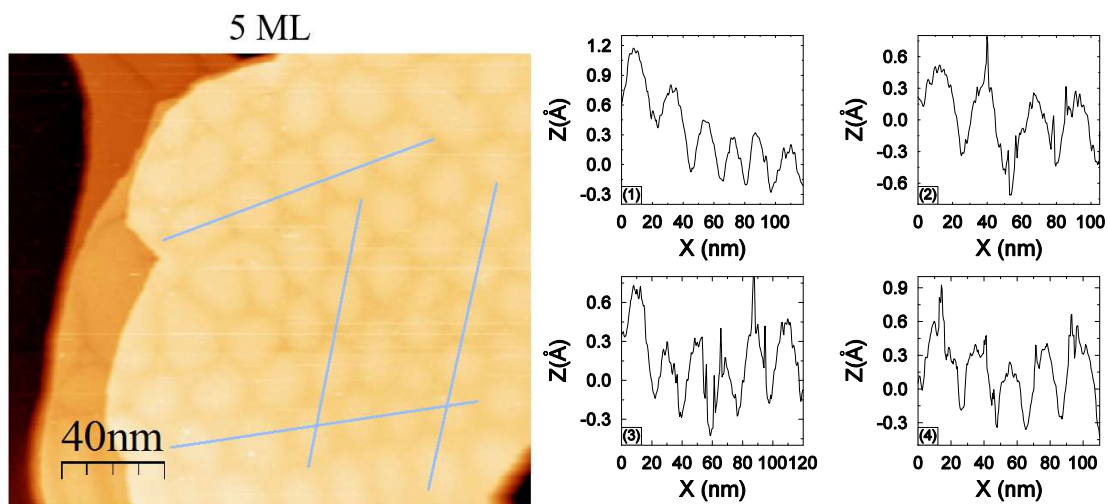


Figura 9.1.2 – Análise do padrão Moiré para uma espessura de 5 ML de Fe, periodicidade (22 ± 2) nm. Condições de tunelamento: $I_t = 0,40$ nA e $V_b = 352$ mV.

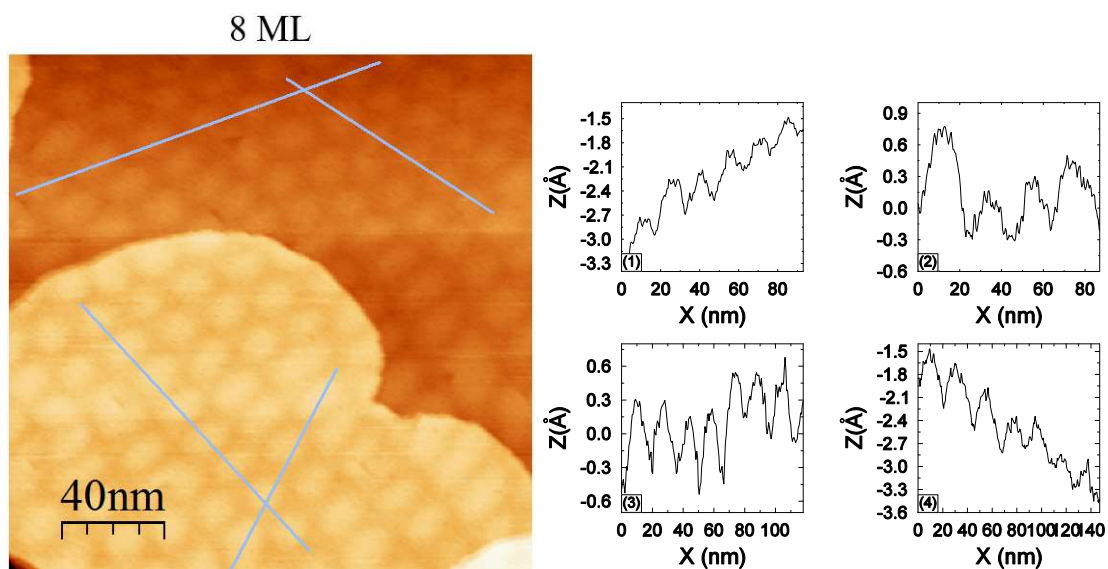


Figura 9.1.3 – Análise do padrão Moiré para uma espessura de 8 ML de Fe, periodicidade (18 ± 3) nm. Condições de tunelamento: $I_t = 0,90$ nA e $V_b = 450$ mV.

O padrão Moiré aparece devido à diferença entre os parâmetros de rede do Ni e da liga Fe-Ni. Estruturas semelhantes foram observadas em outras superfícies bimetálicas como Pd/Ni(111) [140], sendo que a periodicidade também é independente da espessura, como foi observado no caso de Pd/Au(111) e Pd/Cu(111) [141]. O padrão Moiré já foi observado para espessuras de até 6 ML de Ni [142] e 10 ML de Co [143] sobre Pd(111).

A periodicidade Moiré está relacionada com os parâmetros de rede dos dois materiais através da seguinte relação [141]

$$\frac{1}{a_{\text{Moiré}}} = \left| \frac{1}{a_{\text{Ni}}} - \frac{1}{a_{\text{FeNi}}} \right|. \quad (10.1.1)$$

Considerando que o Moiré tem periodicidade de 200 Å e o parâmetro de rede de superfície do Ni(111) é de 2,492 Å, o parâmetro de rede de superfície do Fe-Ni(111) deve ser 2,523 Å. Esse valor corresponde ao parâmetro de rede de uma liga *fcc* com cerca de 27 % de Ni ($a_{\text{bulk}} = 3,568$ Å) [144]. Até cerca de 3 ML de Fe, a liga Fe-Ni é epitaxial sobre o Ni(111), a partir de 4-5 ML a liga continua *fcc*, porém com um parâmetro de rede diferente, o que leva à formação do Moiré, e continua assim até pelo menos 8 ML, maior espessura estudada. A transição de *fcc* para *bcc* deve ocorrer em uma espessura maior.

9.2. Estrutura das nanoilhas de grafeno sobre Fe-Ni

A figura 9.2.1 mostra uma amostra de nanoilhas de grafeno sobre Fe-Ni em que foi evaporada 1 ML de Fe. A morfologia das ilhas é similar à de ilhas preparadas diretamente sobre o Ni(111), com ilhas triangulares truncadas apontando na direção característica do empilhamento *top-fcc*. As ilhas triangulares apresentam a estrutura reconstruída Klein nas bordas condizente com o empilhamento *top-fcc*, como na ilha da fig. 9.2.2, que é monodomínio.

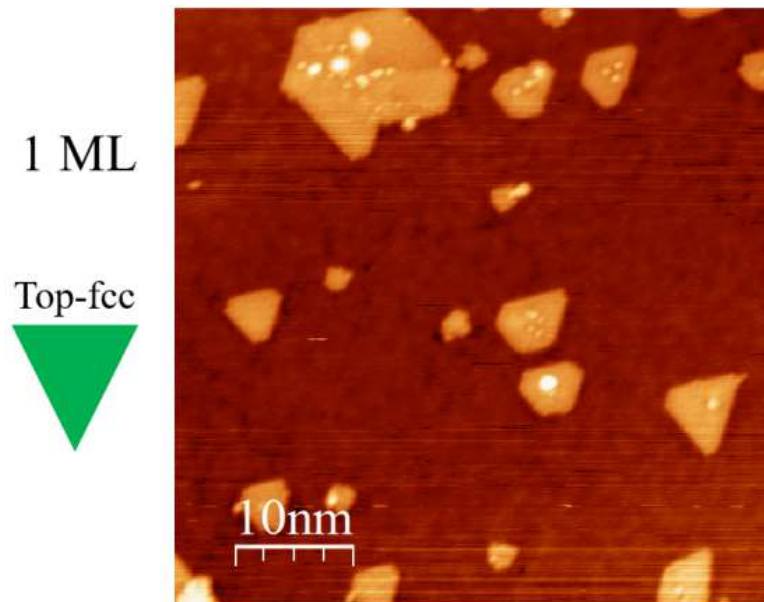


Figura 9.2.1 – Nanoilhas de grafeno preparadas a 550 °C sobre Fe-Ni, com 1 ML de Fe. Condições de tunelamento: $I_t = 0,74$ nA e $V_b = 884$ mV.

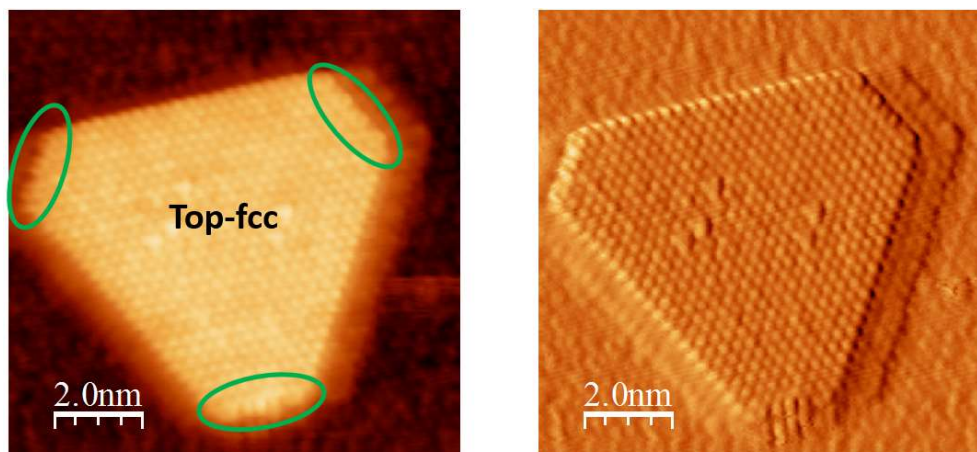


Figura 9.2.2 – Nanoilha de grafeno preparada a 560 °C sobre Fe-Ni, com 1 ML de Fe. (Esquerda) Imagem direta; (direita) derivada. Condições de tunelamento: $I_t = 24$ nA e $V_b = 15$ mV.

Também foram observadas algumas ilhas maiores com uma morfologia características de ilhas multidomínios, um exemplo é a ilha da fig. 9.2.3. Nesta imagem a resolução não é suficiente para realizar a análise do empilhamento pelo método descrito na seção 4.4 e também não é possível identificar a estrutura das bordas. Porém, a partir das características de cada tipo de empilhamento discutidas na seção 7.1, pode-se concluir que a ilha possui uma matriz *top-fcc* com um domínio *bridge-top*, indicado em azul, e uma região desordenada (amarelo) que provavelmente corresponde a um domínio rodado. Ilhas preparadas em amostras com 2 e 3 ML de Fe (fig. 9.2.4 e 9.2.5) possuem estruturas similares às de 1 ML, com bordas reconstruídas e multidomínios.

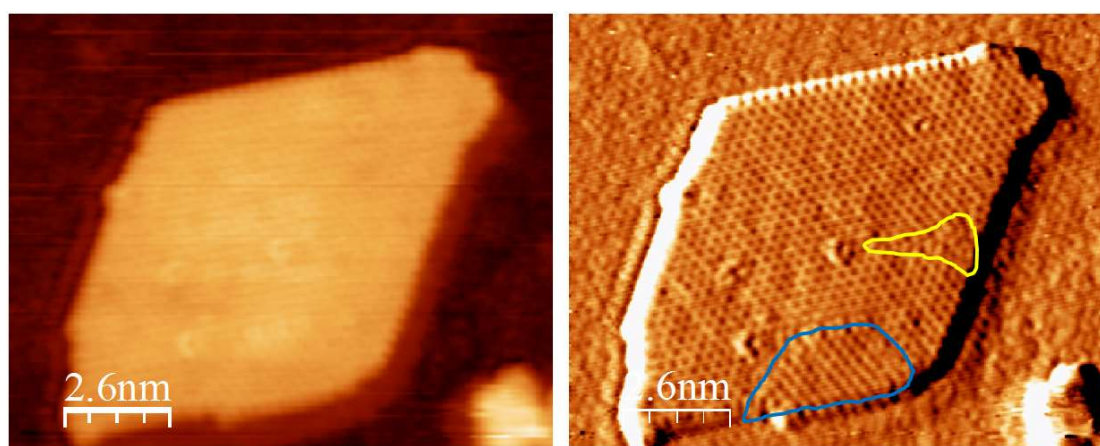


Figura 9.2.3 – Nanoilha de grafeno preparada a 560 °C sobre Fe-Ni, com 1 ML de Fe. (Esquerda) Imagem direta; (direita) derivada. Condições de tunelamento: $I_t = -32$ nA e $V_b = -9$ mV.

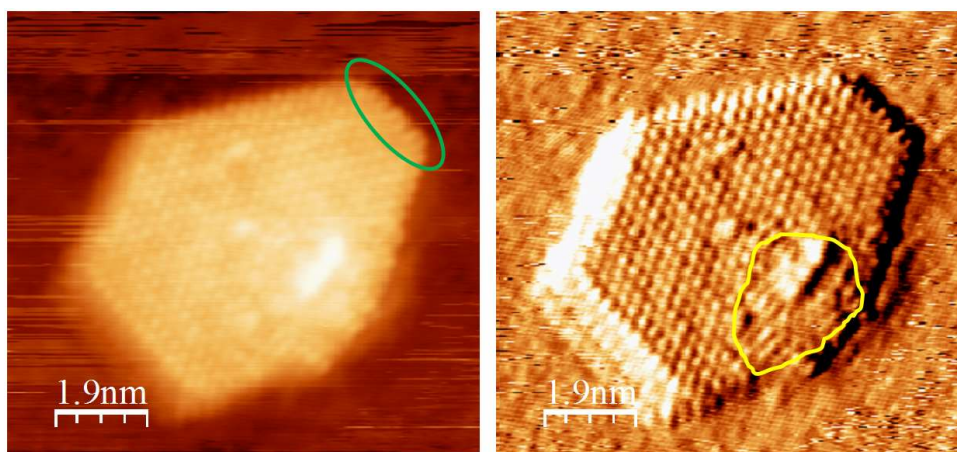


Figura 9.2.4 – Nanoilha de grafeno preparada a 560 °C sobre Fe-Ni, com 2 ML de Fe. (Esquerda) Imagem direta; (direita) derivada. Condições de tunelamento: $I_t = 20$ nA e $V_b = 13$ mV.

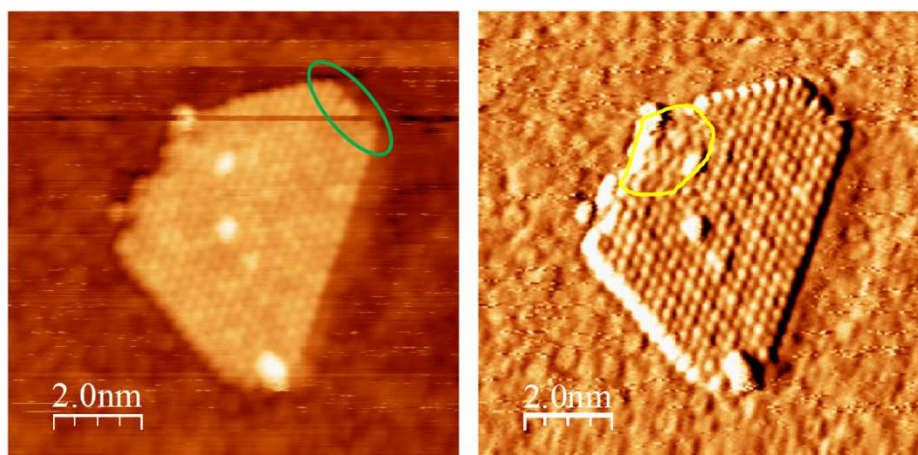


Figura 9.2.5 – Nanoilha de grafeno preparada a 560 °C sobre Fe-Ni, com 3 ML de Fe. (Esquerda) Imagem direta; (direita) derivada. Condições de tunelamento: $I_t = -32$ nA e $V_b = -13$ mV.

Quando a espessura é aumentada e começam a aparecer áreas com um padrão Moiré, ocorre uma mudança na morfologia das ilhas, a orientação das ilhas triangulares nestas áreas, em geral, é oposta à das ilhas em áreas sem Moiré (fig. 9.2.6). Esta orientação foi observada na maioria das ilhas triangulares em áreas com Moiré, independentemente da espessura depositada de Fe, apesar de ser possível também encontrar algumas ilhas com a mesma orientação observada sobre Ni(111) (fig. 9.2.7). Existem duas explicações possíveis para isto. A primeira possibilidade é que o empilhamento *top-hcp* possua menor energia do que o *top-fcc* quando o grafeno é preparado sobre uma liga Fe-Ni, logo as ilhas invertidas seriam *top-hcp*. A segunda possibilidade é que as energias das bordas das ilhas são diferentes no caso do Fe-Ni

quando comparadas com o substrato de Ni(111). Neste caso as bordas *zz-top* seriam energeticamente mais favoráveis do que as bordas *zz-hollow* e as ilhas invertidas seriam *top-fcc*. Em ambos os casos a presença de algumas ilhas não-invertidas poderia ser explicada por uma concentração local maior de Ni que estabiliza ilhas *top-fcc* similares às observadas sobre Ni(111). Como as imagens apresentam resolução atômica apenas no grafeno, e não no Ni, não é possível confirmar nenhuma das duas hipóteses.

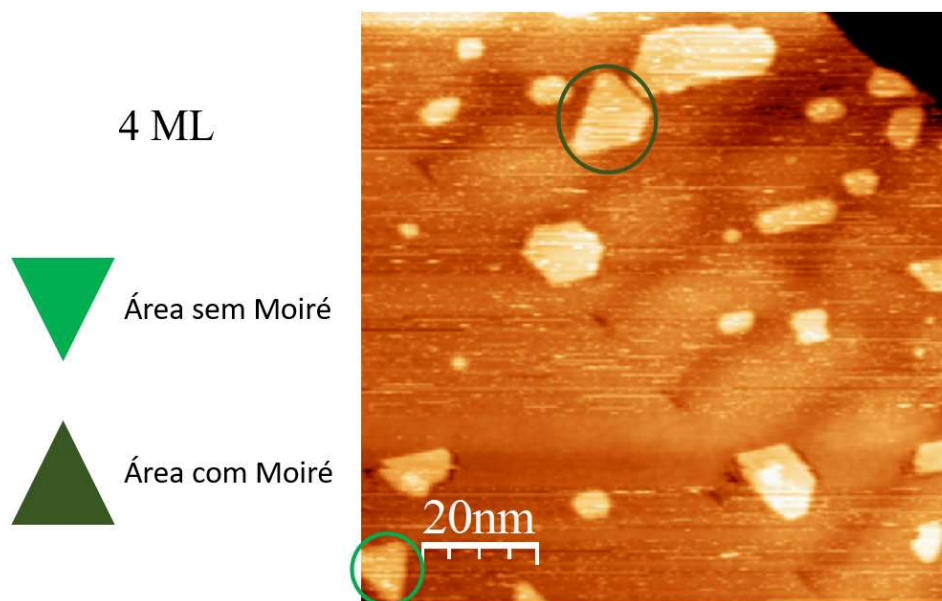


Figura 9.2.6 – Nanoilhas de grafeno preparadas a 560 °C sobre Fe-Ni, com **4 ML** de Fe. Condições de tunelamento: $I_t = 0,67$ nA e $V_b = 478$ mV.



Figura 9.2.7 – Nanoilhas de grafeno preparadas a 560 °C sobre Fe-Ni, com **6 ML** de Fe. Condições de tunelamento: $I_t = 0,72$ nA e $V_b = 386$ mV.

Com relação à estrutura atômica das ilhas nas áreas com Moiré, foi observado que as ilhas triangulares invertidas podem possuir bordas reconstruídas maiores do que as não-reconstruídas, como a borda inferior da ilha da fig. 9.2.8. No entanto, a reconstrução da borda também pode ser parcial (borda direita) ou totalmente inibida (borda esquerda). Isto indica que a diferença de energia entre bordas *zz-top* reconstruídas e não-reconstruídas é pequena. Isto reforça a possibilidade de que a inversão das ilhas se deve a uma mudança na energia das bordas, mantendo o empilhamento *top-fcc*. As ilhas também podem possuir uma estrutura de multidomínios (fig. 9.2.9), com domínios *top-fcc*, *bridge-top*, *top-hcp* e rodados.

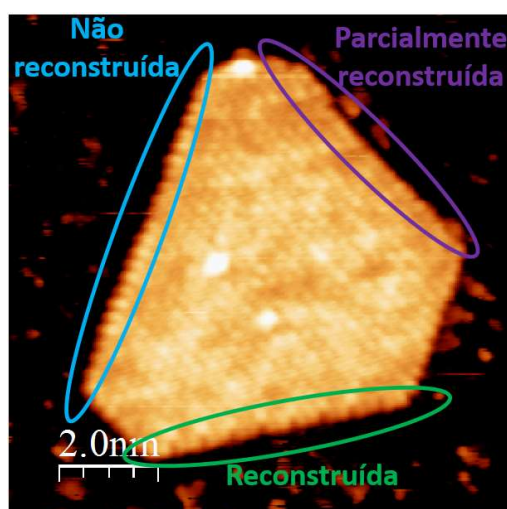


Figura 9.2.8 – Nanoilha de grafeno preparada a 560 °C sobre Fe-Ni, com 6 ML de Fe. (Esquerda) Imagem direta; (direita) derivada. Condições de tunelamento: $I_t = 10$ nA e $V_b = 69$ mV.

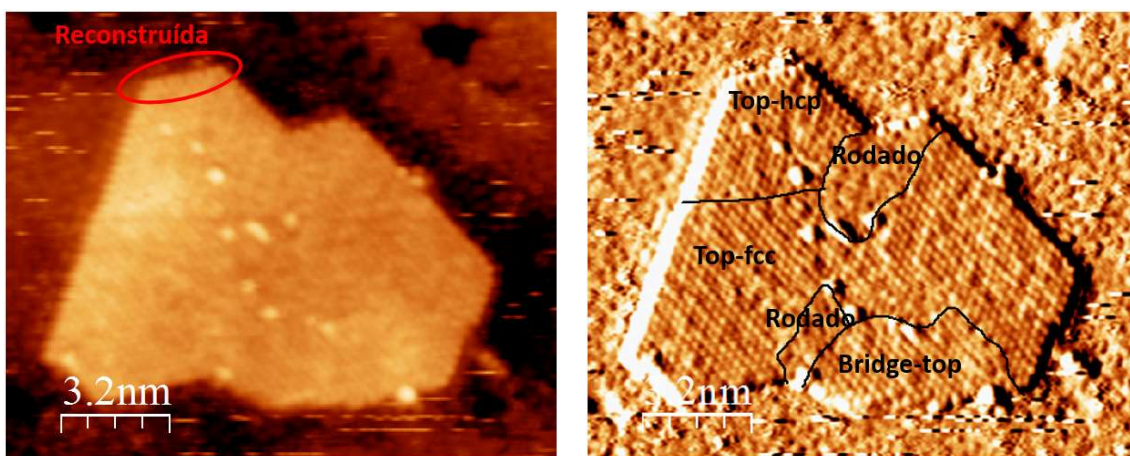


Figura 9.2.9 – Nanoilha de grafeno preparada a 560 °C sobre Fe-Ni, com 6 ML de Fe. (Esquerda) Imagem direta; (direita) derivada. Condições de tunelamento: $I_t = -12$ nA e $V_b = -69$ mV.

Foram observadas ilhas em amostras com até 7 ML de Fe (fig. 9.2.10). Para amostras com 8 ML, na maior parte da superfície não foram encontradas ilhas (fig. 9.2.11). Elas aparecem em apenas poucos terraços (imagem da direita na fig. 9.2.11), provavelmente em áreas que possuem uma espessura de Fe menor do que o valor nominal.

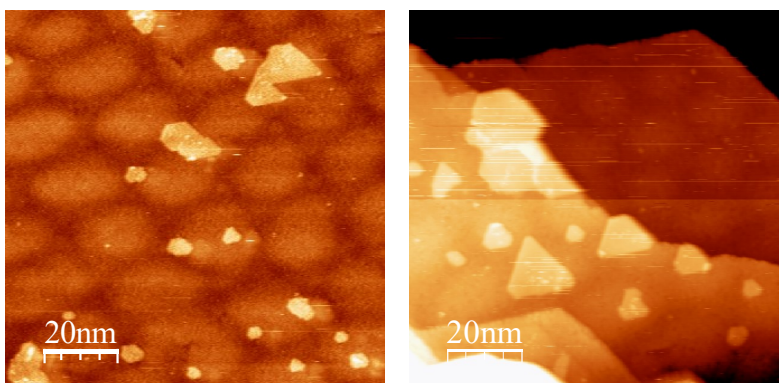


Figura 9.2.10 – Nanoilhas de grafeno preparadas a 560 °C sobre Fe-Ni, com **7 ML** de Fe. Condições de tunelamento: (esquerda) $I_t = 0,73$ nA e $V_b = 363$ mV; (direita) $I_t = 0,51$ nA e $V_b = 410$ mV.

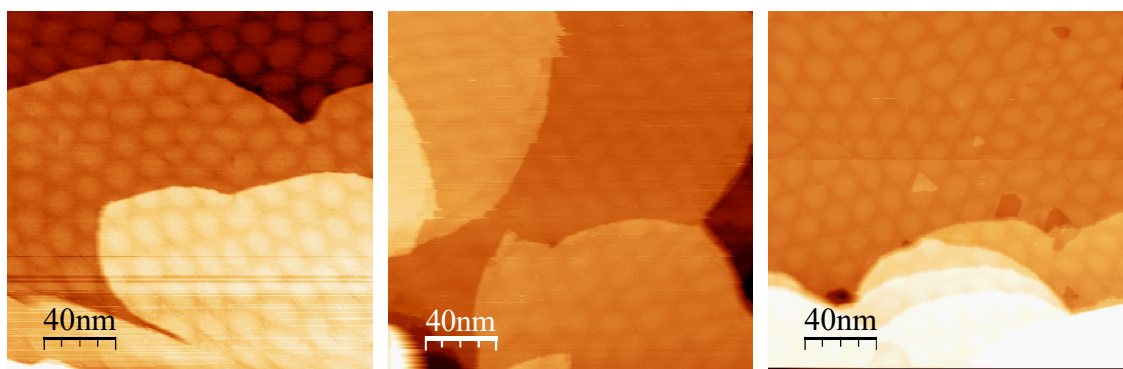


Figura 9.2.11 – Nanoilhas de grafeno preparadas a 560 °C sobre Fe-Ni, com **8 ML** de Fe. Condições de tunelamento: (esquerda) $I_t = 0,88$ nA e $V_b = 352$ mV; (centro) $I_t = 1,03$ nA e $V_b = 410$ mV; (direita) $I_t = 0,73$ nA e $V_b = 275$ mV.

CAPÍTULO 10. NANOILHAS DE GRAFENO SOBRE Co-Ni/Ni(111)

As nanoilhas de grafeno foram preparadas sobre uma liga Co-Ni seguindo o mesmo procedimento usado na preparação sobre Fe-Ni: (i) evaporação do cobalto (1-8 ML); (ii) primeiro *annealing* ($T = 410-500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 30\text{ min}$); (iii) deposição de propeno ($D = 21-300\text{ L}$); (iv) segundo *annealing* para preparação das nanoilhas ($T = 550-560\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 7-30\text{ min}$). Os parâmetros de preparação também foram otimizados em função da espessura de cobalto. À medida que a espessura é aumentada é necessário aumentar a dose de propeno e o tempo de *annealing* (tabela 10.1). No caso da liga Co-Ni não foi observada a formação de um padrão Moiré, como ocorreu para a liga Fe-Ni. Muito provavelmente isso se deve ao fato de que os parâmetros de rede da liga e do Ni são muito próximos, Ni: $3,52\text{ \AA}$ e CoNi: $3,53\text{ \AA}$ (liga com 50% de Ni) [145]. Os resultados obtidos mostram que, para a liga Co-Ni, foram necessárias doses menores de propeno. No caso da evaporação de 4 ML Co a dose foi de 30 L, enquanto que para a mesma espessura de Fe foram necessários 120 L. Além disso, também foram preparadas ilhas após a evaporação de 8 ML Co (maior espessura estudada), o que não foi possível no caso do Fe. Isto pode ser explicado pela diferença menor no parâmetro de rede, que favorece uma superfície mais bem ordenada até maiores coberturas.

Tabela 10.1 – Parâmetros de preparação das nanoilhas de grafeno sobre Co-Ni de acordo com a espessura de Co depositada.

Espessura de Co (ML)	Dose de propeno (L)	Tempo de <i>annealing</i> (min)
1	21	7
2	21	7
3	30	15
4	30	15
5	300	30
6	300	30
7	300	30
8	300	30

10.1. Estrutura das nanoilhas de grafeno sobre Co-Ni

Apesar de terem sido observadas algumas poucas ilhas triangulares sobre Co-Ni, a maioria apresenta formas hexagonais (fig. 10.1.1) mesmo em temperaturas de preparação intermediárias. A presença de ilhas hexagonais já foi observada em nanoestruturas de grafeno sobre Co(0001) [100], sendo que a estabilização desta forma foi atribuída à presença de bordas com estrutura Klein. No caso do Co(0001) as bordas Klein ($E = 0,29 \text{ eV/\AA}$) possuem energia menor do que bordas *zz-top* ($E = 0,59 \text{ eV/\AA}$) não reconstruídas, e apenas ligeiramente maior do que as bordas *zz-hollow* ($E = 0,28 \text{ eV/\AA}$) [100].

Com relação à estrutura atômica, algumas ilhas pequenas são monodomínios (10.1.2), porém a maior parte apresenta multidomínios (10.1.3). A estrutura de multidomínios aparenta ser independente da espessura de Co, e domínios rodados são comuns (10.1.4).

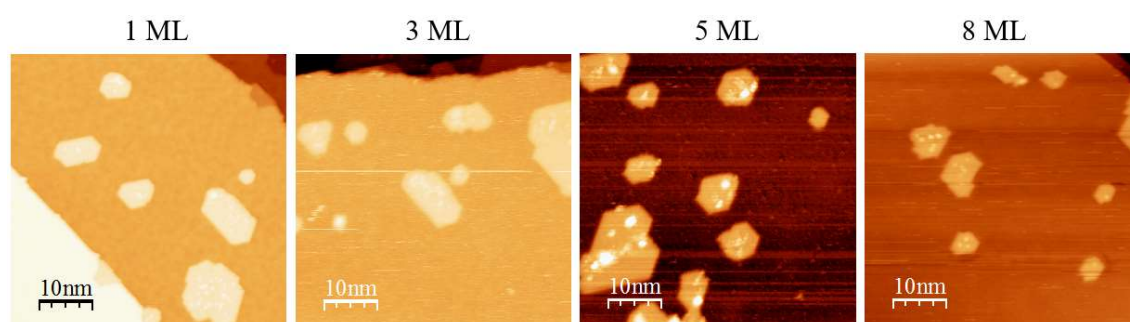


Figura 10.1.1 – Nanoilhas de grafeno preparadas a 560 °C sobre Co-Ni, espessura de Co da direita para a esquerda: 1 ML, 3 ML, 5 ML, 8 ML. Condições de tunelamento: (1 ML) $I_t = 0,60 \text{ nA}$ e $V_b = 450 \text{ mV}$; (3 ML) $I_t = 0,93 \text{ nA}$ e $V_b = 222 \text{ mV}$; (5 ML) $I_t = -0,54 \text{ nA}$ e $V_b = 321 \text{ mV}$; (8 ML) $I_t = -1,20 \text{ nA}$ e $V_b = -163 \text{ mV}$.

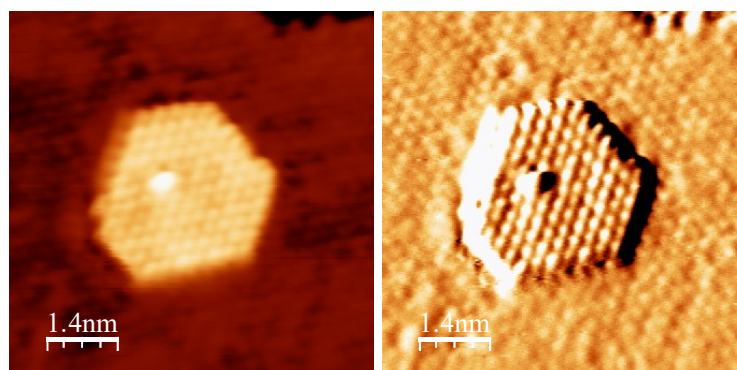


Figura 10.1.2 – Nanoilha de grafeno preparada a 560 °C sobre Co-Ni, com 1 ML de Co. (Esquerda) Imagem direta; (direita) derivada. Condições de tunelamento: $I_t = -24 \text{ nA}$ e $V_b = -33 \text{ mV}$.

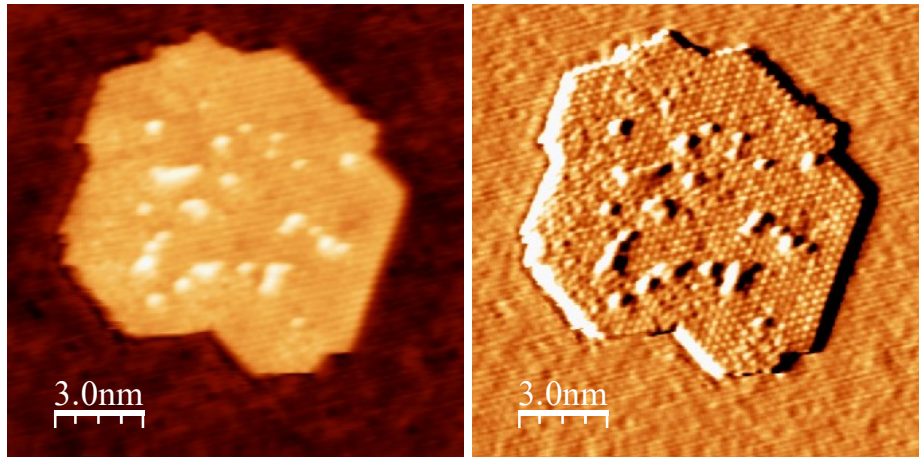


Figura 10.1.3 – Nanoilha de grafeno preparada a 560 °C sobre Co-Ni, com 1 ML de Co. (Esquerda) Imagem direta; (direita) derivada. Condições de tunelamento: $I_t = -32$ nA e $V_b = -41$ mV.

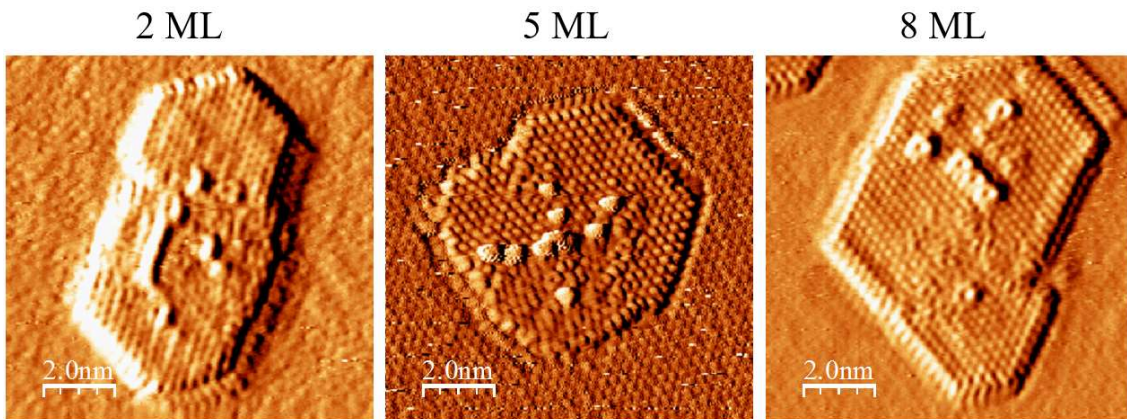


Figura 10.1.4 – Derivada das imagens de STM de nanoilha de grafeno preparadas a 560 °C sobre Co-Ni com: (esquerda) 2 ML, (centro) 5ML e (direita) 8 ML de Co. Condições de tunelamento: (2 ML) $I_t = -33$ nA e $V_b = -10$ mV, (5 ML) $I_t = -29$ nA e $V_b = -38$ mV, (8 ML) $I_t = 38$ nA e $V_b = 9$ mV.

A ilha da figura 10.1.5 é composta por três domínios, um rodado e dois domínios *top*, que podem ser claramente distinguidos pela diferença de contraste na imagem derivada. Considerando que é mantida a estrutura de reconstrução das bordas, o domínio da direita pode ser identificado como *top-hcp*, este domínio possui uma borda totalmente reconstruída e outra em que a reconstrução é apenas parcial. Logo, a liga de Co-Ni pode inibir a reconstrução, da mesma forma que ocorre como o Fe-Ni. Já o domínio da esquerda possui apenas uma borda com reconstrução parcial, este domínio foi identificado como *top-fcc*.

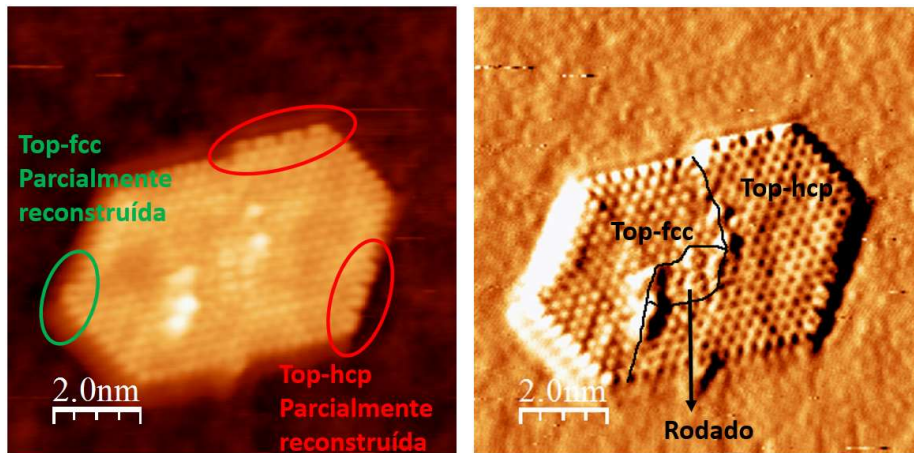


Figura 10.1.5 – Nanoilha de grafeno preparada a 560 °C sobre Co-Ni, com 4 ML de Co. (Esquerda) Imagem direta; (direita) derivada. Condições de tunelamento: $I_t = -19$ nA e $V_b = -40$ mV.

Nas figuras 10.1.6 e 10.1.7 são apresentados outros exemplos de ilhas com domínios *top-fcc* e *top-hcp* que foram identificados devido à reconstrução das bordas. Apesar do número de medidas com resolução atômica não ser suficiente para realizar uma estatística, pelo número de domínios *top-hcp* observados em poucas medidas, pode-se concluir que estes domínios são mais comuns em ilhas preparadas sobre Co-Ni do que sobre Ni e Fe-Ni. Já os domínios *bridge-top* não foram observados, no entanto isto pode ser devido ao pequeno número de imagens com resolução atômica e a qualidade ruim de parte destas imagens. Na figura 10.1.8 é apresentada uma imagem em que parece haver um domínio *bridge-top*, porém, devido à baixa qualidade da imagem, não é possível concluir com certeza que o domínio é *bridge-top*.

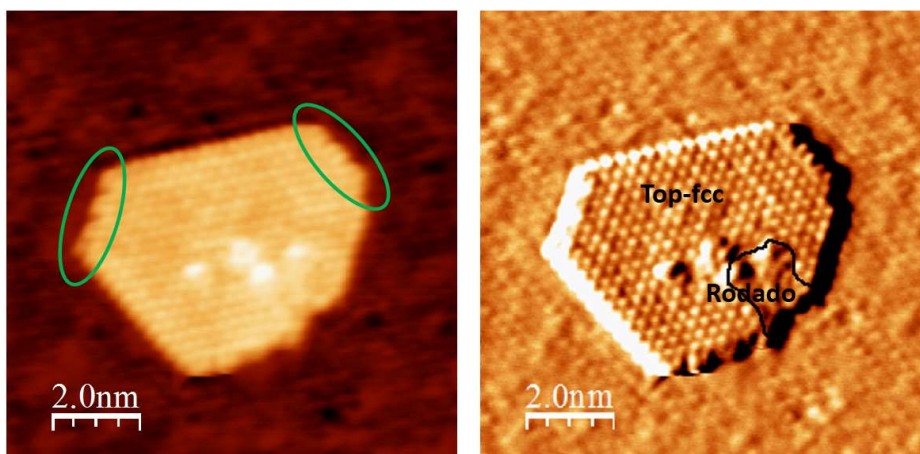


Figura 10.1.6 – Nanoilha de grafeno preparada a 560 °C sobre Co-Ni, com 1 ML de Co. (Esquerda) Imagem direta; (direita) derivada. Condições de tunelamento: $I_t = -23$ nA e $V_b = -46$ mV.

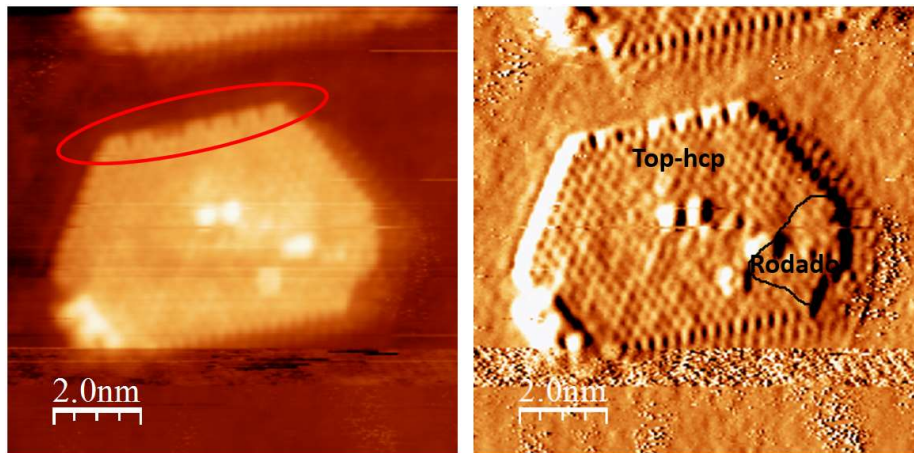


Figura 10.1.7 – Nanoilha de grafeno preparada a 560 °C sobre Co-Ni, com **6 ML** de Co. (Esquerda) Imagem direta; (direita) derivada. Condições de tunelamento: $I_t = -28$ nA e $V_b = -32$ mV.

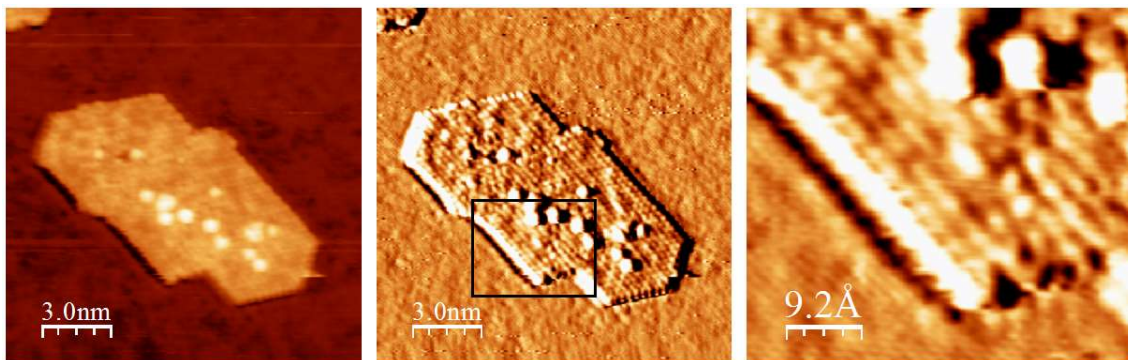


Figura 10.1.8 – Nanoilha de grafeno preparada a 560 °C sobre Co-Ni, com **3 ML** de Co. (Esquerda) Imagem direta; (centro) derivada; (direita) ampliação da imagem derivada mostrando uma região possivelmente *bridge-top*. Condições de tunelamento: $I_t = 27$ nA e $V_b = 15$ mV.

CAPÍTULO 11. CONCLUSÕES

Nesta tese foi investigado o crescimento de nanoilhas de grafeno sobre Ni(111), assim como sobre filmes ultrafinos crescidos sobre Ni(111). Os filmes estudados foram Fe (intercalação) e ligas Fe-Ni e Co-Ni. Através de imagens de alta resolução de STM foram estudadas a morfologia, a estrutura de domínios, as fronteiras de domínios, e a estrutura das bordas das nanoilhas. Foi estudada também a evolução destas características com a temperatura. O método de preparação das nanoilhas consiste na deposição de propeno seguida por um tratamento térmico para promover a nucleação e crescimento das ilhas. Esse método resulta em ilhas com variados tamanhos e formas, dependendo dos parâmetros de preparação, como a temperatura de *annealing*. As nanoilhas possuem diferentes estruturas de empilhamento dos átomos, o que leva à existência de domínios dentro de uma mesma ilha. Foram observados quatro tipos diferentes de empilhamento: *top-fcc*, *bridge-top*, *top-hcp* e domínios rodados com uma estrutura não-*top*. Existem dois tipos possíveis de transição entre os domínios *top*: uma estrutura bem-definida de defeitos ou uma transição suave contínua. Na transição por defeitos topológicos a fronteira de domínio é composta pela alternância de um par de pentágonos e um octógono (558). No caso da fronteira suave, a transição consiste em uma distorção contínua da rede do grafeno. Já a transição para os domínios rodados sempre ocorre através de uma estrutura de defeitos topológicos que consiste em pares de pentágonos e heptágonos (57).

As ilhas também apresentam dois tipos de estrutura de bordas: zigzag não-reconstruída e zigzag com uma reconstrução do tipo Klein. Para os empilhamentos *top-fcc* e *top-hcp*, as bordas *zz-top* sofrem reconstrução enquanto que as bordas *zz-hollow* são não-reconstruídas. Devido à orientação relativa de 60° entre os dois empilhamentos, as bordas reconstruídas têm esta mesma orientação relativa. Nas ilhas *bridge-top*, as bordas zz_b são não-reconstruídas enquanto que as bordas zz_a possuem uma estrutura do tipo Klein.

Tanto a estrutura de domínios quanto a morfologia das ilhas possuem uma dependência com a temperatura. Em um regime de baixa temperatura ($T < 525^\circ\text{C}$) são formadas ilhas multidomínios. A ausência de um tipo de empilhamento predominante, bem como o grande número de domínios rodados, resulta em uma estrutura de bordas com múltiplos empilhamentos e ilhas com formas indefinidas.

Em um regime de transição ($T = 525\text{-}575\text{ }^{\circ}\text{C}$) são observadas ilhas multidomínios triangulares. Nesta faixa de temperatura o empilhamento predominante é o *top-fcc*, com alguns domínios rodados e *bridge-top*. No caso dos domínios rodados foi observada uma distribuição de ângulos intermediários metaestáveis determinada pelas fronteiras topológicas 57, sendo que ângulos pequenos ($< 15^{\circ}$) são inibidos. Considerando a transição entre domínios *top-fcc* e *bridge-top*, foram observadas transições topológicas 558 e transições através da distorção contínua da rede do grafeno. Esta última aparece sempre na periferia de ilhas multidomínios.

Ainda no regime intermediário, foram observadas também algumas ilhas triangulares *top-hcp* e *bridge-top*. A forma triangular das ilhas *bridge-top* não é compatível com a sua simetria de empilhamento. Estas ilhas são formadas em um processo de três etapas em que a ilha inicialmente cresce com um empilhamento *top-fcc*, durante o resfriamento as bordas são reconstruídas e, por último, a ilha inteira é deslocada ocorrendo uma mudança de empilhamento para *bridge-top*.

No regime de temperaturas mais altas ($T = 575\text{-}650\text{ }^{\circ}\text{C}$) são preparadas ilhas monocristalinas *top-fcc*. Assim, foi observada uma evolução térmica da estrutura e da morfologia das ilhas. Até $525\text{ }^{\circ}\text{C}$ as ilhas são policristalinas com formas irregulares, passando para triangulares com o aumento da temperatura. Ao mesmo tempo, o número médio de domínios diminui gradualmente. Em temperaturas acima de $575\text{ }^{\circ}\text{C}$ as ilhas são principalmente monocristalinas com empilhamento *top-fcc* ($> 80\%$). Finalmente, acima de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, a forma muda de triangular para hexagonal. Portanto é possível selecionar a forma e a estrutura cristalina das ilhas através da temperatura.

Também foram realizados experimentos de intercalação de filmes de ferro sob nanoilhas de grafeno. Foram observadas principalmente nanoilhas embebidas na camada de Fe e apenas poucas ilhas sobre o Fe, ou seja, completamente sobre a camada intercalada. As nanoilhas intercaladas foram sempre pequenas, com estrutura *top-fcc* e bordas reconstruídas, não foram observadas ilhas com multidomínios. No caso das ilhas embebidas não foram obtidas imagens com resolução suficiente para determinar se há reconstrução das bordas ou não.

Além do filme de Fe, as ilhas também foram preparadas sobre ligas Fe-Ni e Co-Ni. Para isto, primeiramente foi realizada a evaporação, de ferro ou cobalto, seguida da preparação das ilhas de grafeno. Como a temperatura de preparação das ilhas é maior do que a temperatura de formação de liga, as ilhas foram preparadas sobre ligas Fe-Ni e Co-Ni.

As ilhas preparadas após a evaporação de até cerca de 3 ML de Fe possuem estruturas similares às de ilhas preparadas sobre Ni(111), com multidomínios e bordas reconstruídas. Até 3 ML a liga cresce epitaxialmente sobre o Ni, no entanto, a partir de cerca de 4-5 ML foi observada formação de um padrão Moiré na superfície. Este padrão foi atribuído à formação de uma liga Fe-Ni *fcc* com um parâmetro de rede maior do que o do Ni(111). As ilhas triangulares nas áreas com Moiré são invertidas em relação às ilhas *top-fcc* das áreas sem Moiré. Nestas áreas continuaram sendo observadas ilhas multidomínios com áreas *top-fcc*, *bridge-top*, *top-hcp* e domínios rodados.

Com relação à liga Co-Ni, não foi observado o padrão Moiré, uma vez que os parâmetros de rede do Ni e da liga Co-Ni são muito próximos. A estrutura das ilhas preparadas sobre Co-Ni aparenta ser independente da espessura de Co. Também neste caso as ilhas possuem uma estrutura de multidomínios, porém a sua distribuição é diferente. Domínios *top-hcp* são comuns enquanto que domínios *bridge-top* não foram observados. As bordas *zz-top* de domínios *top-fcc* e *top-hcp* podem ser reconstruídas, ou a reconstrução pode ser inibida da mesma forma que acontece no caso da liga Fe-Ni.

Os resultados da preparação de nanoilhas de grafeno sobre Ni(111) evidenciam importantes diferenças na estrutura de domínios com relação às monocamadas de grafeno. A redução do tamanho para a escala nanométrica, com a presença de bordas e fronteiras de domínios, altera o mecanismo de crescimento levando a estruturas diferentes das observadas em monocamadas. Este é o primeiro estudo envolvendo a identificação, caracterização e evolução térmica de domínios em nanoestruturas de grafeno. A distribuição de domínios e a sua evolução térmica são diferentes das observadas em monocamadas. Os resultados demonstram a possibilidade de produzir ilhas com diferentes estruturas atômicas dependendo da temperatura de preparação. Sendo possível inclusive ajustar os parâmetros de preparação para obter ilhas monocristalinas, com bordas zigzag e reconstruídas, de alta qualidade selecionando a sua forma. Também foi observado um processo de formação inédito de ilhas *bridge-top* que é exclusivo da escala nanométrica. Além disso, os resultados da análise estatística da estrutura de domínios e fronteiras são importantes para o entendimento da estrutura do grafeno policristalino.

As diferenças observadas na preparação das ilhas sobre Ni(111), Fe-Ni e Co-Ni em uma mesma temperatura indicam que a estrutura atômica também pode ser alterada através da alteração do substrato. Porém, os resultados para Fe-Ni e Co-Ni estão restritos a uma única temperatura de preparação. Seria interessante determinar a

evolução térmica da distribuição de domínios como foi realizado com o Ni(111). Além disso, podem ser explorados outros substratos, o que pode levar a novos mecanismos de controle das propriedades de nanoestruturas de grafeno.

ANEXO A – EXEMPLOS DE ANÁLISE DA ESTRUTURA ATÔMICA

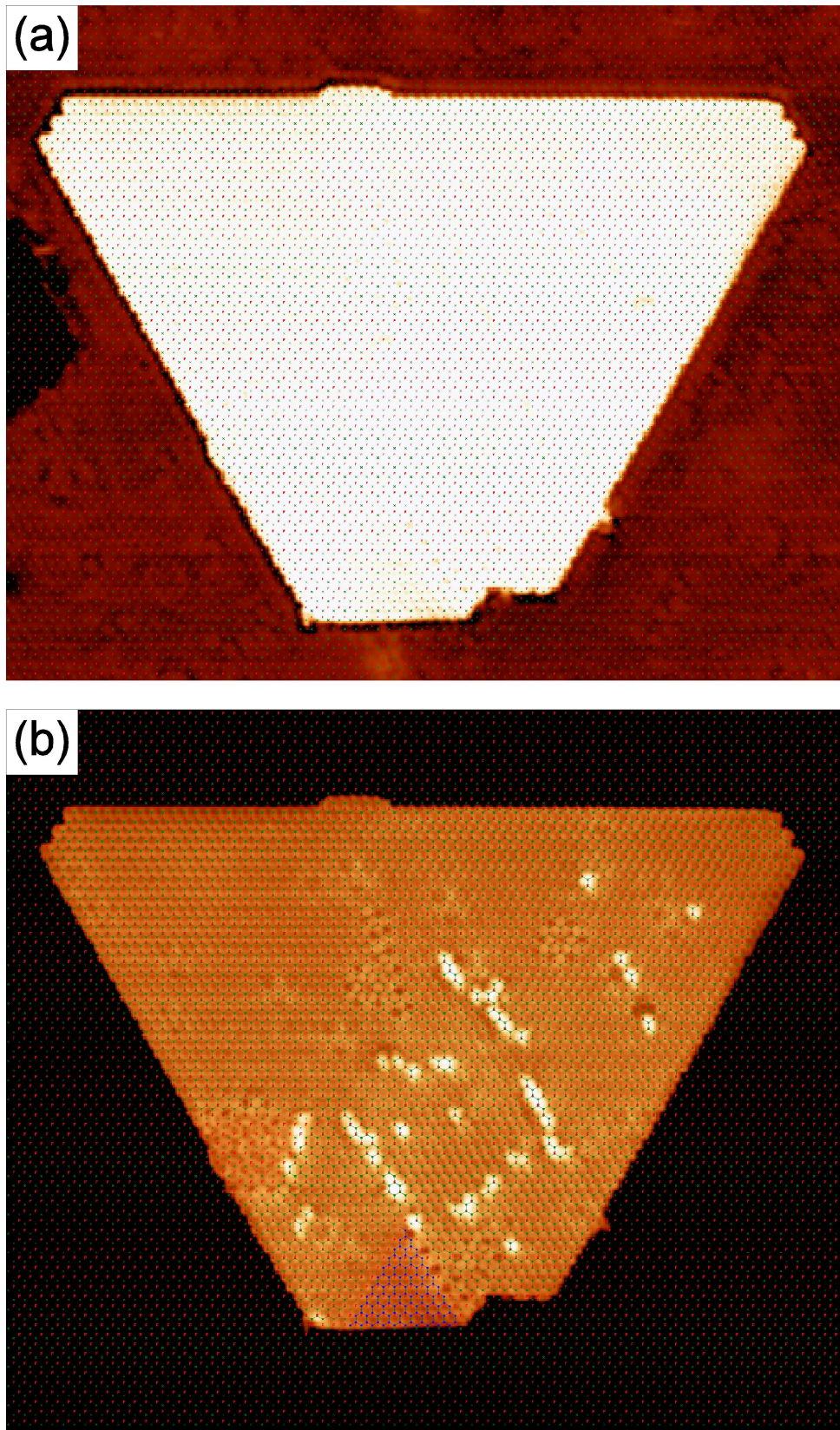


Figura A.1 – Estrutura de multidomínios da ilha da fig. 6.4 preparada a 575 °C. Resolução atômica e rede atômica do (a) Ni e (b) do Gr. Possui uma grande área *top-fcc*, domínio rodados e um pequeno domínio *bridge-top*. Condições de tunelamento: $I_t = 22$ nA e $V_b = 78$ mV.

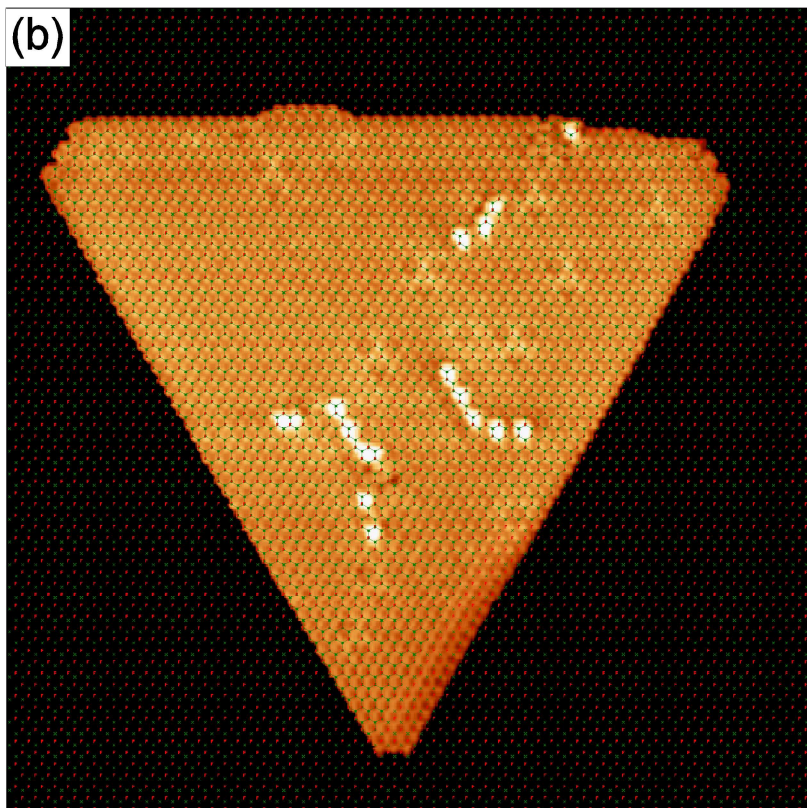
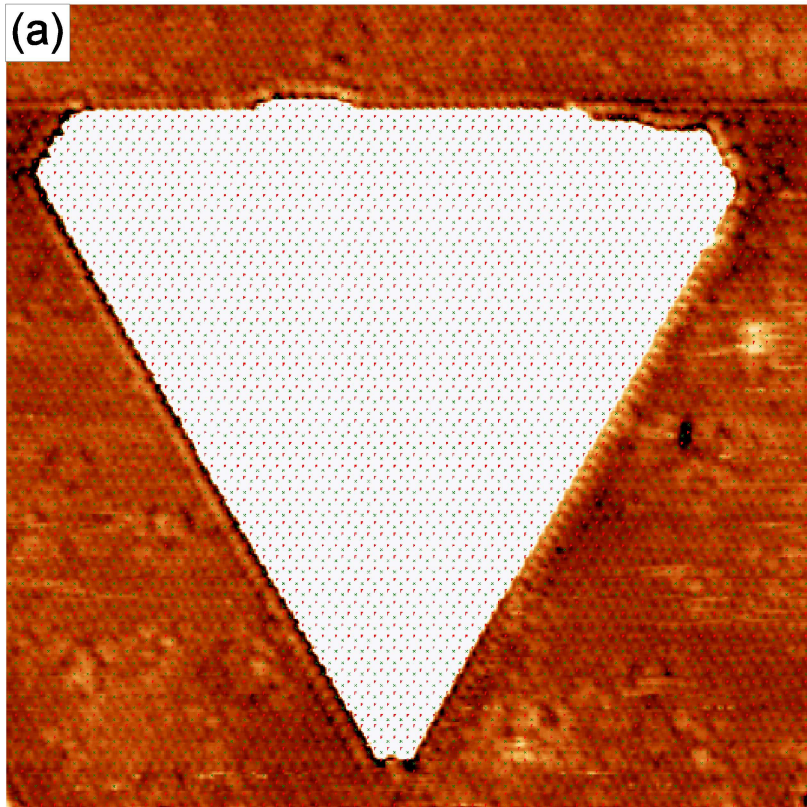


Figura A.2 – Estrutura da ilha de grafeno *top-fcc* da fig. 6.1.3 preparada a 575 °C. Resolução atômica e rede atômica do (a) Ni e (b) do Gr. Condições de tunelamento: $I_t = 16$ nA e $V_b = 83$ mV.

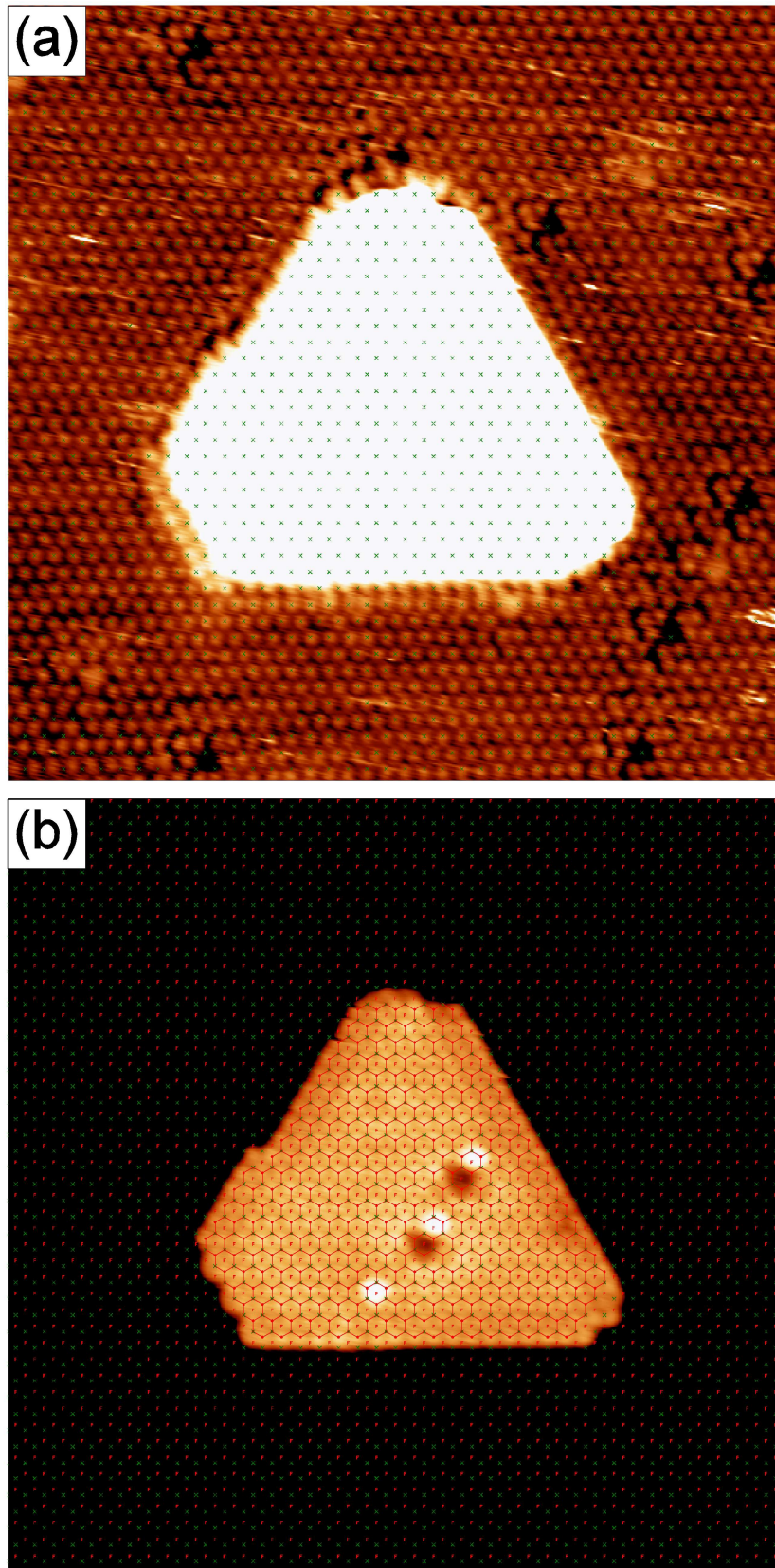


Figura A.3 – Estrutura da ilha de grafeno *top-hcp* da fig. 6.1.4 preparada a 560 °C. Resolução atômica e rede atômica do (a) Ni e (b) do Gr. Condições de tunelamento: $I_t = 10$ nA e $V_b = 24$ mV.

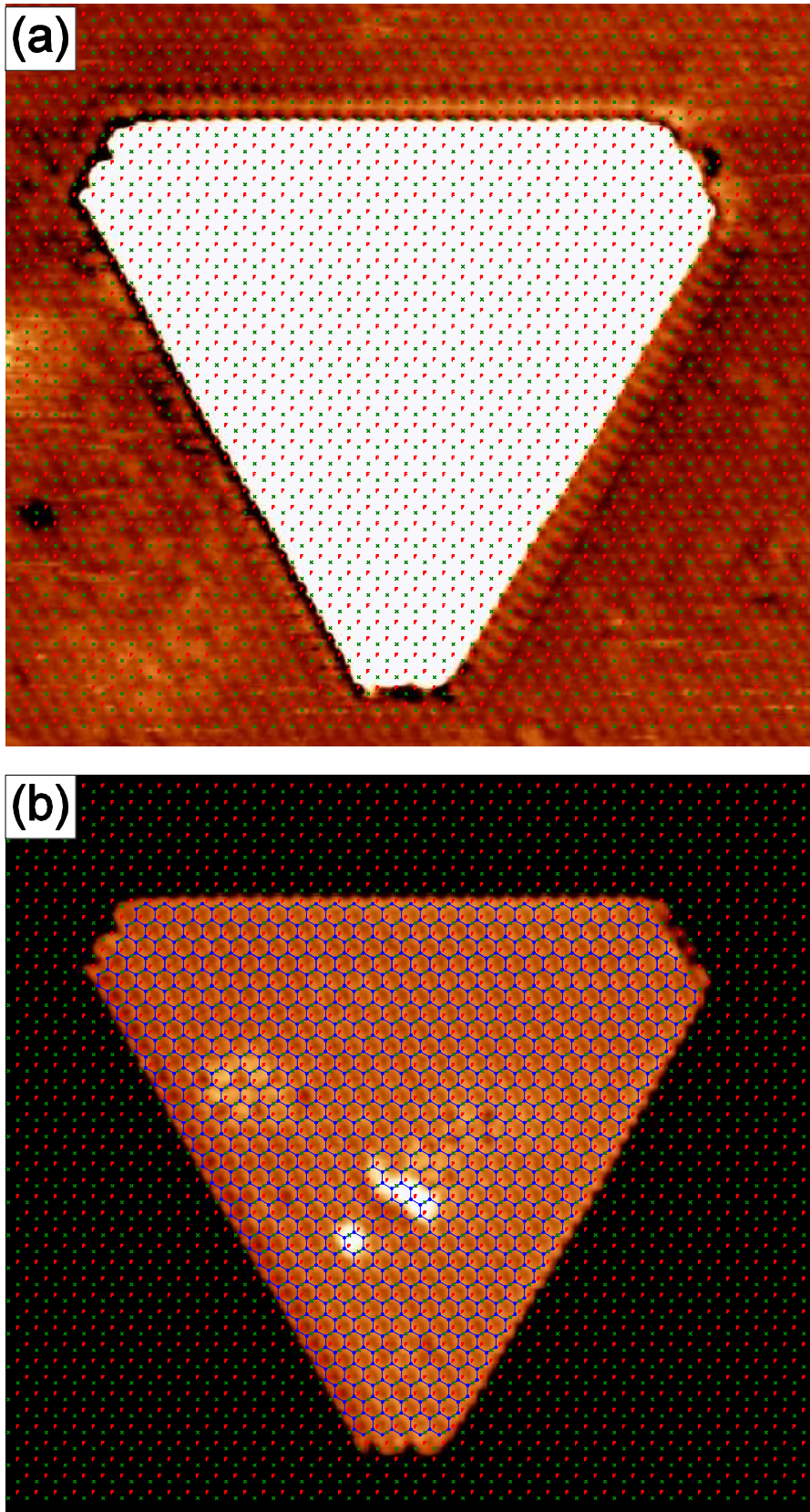


Figura A.4 – Estrutura da ilha de grafeno *bridge-top* da fig. 6.1.5 preparada a 575 °C. Resolução atômica e rede atômica do (a) Ni e (b) do Gr. Condições de tunelamento: $I_t = 15$ nA e $V_b = 83$ mV.

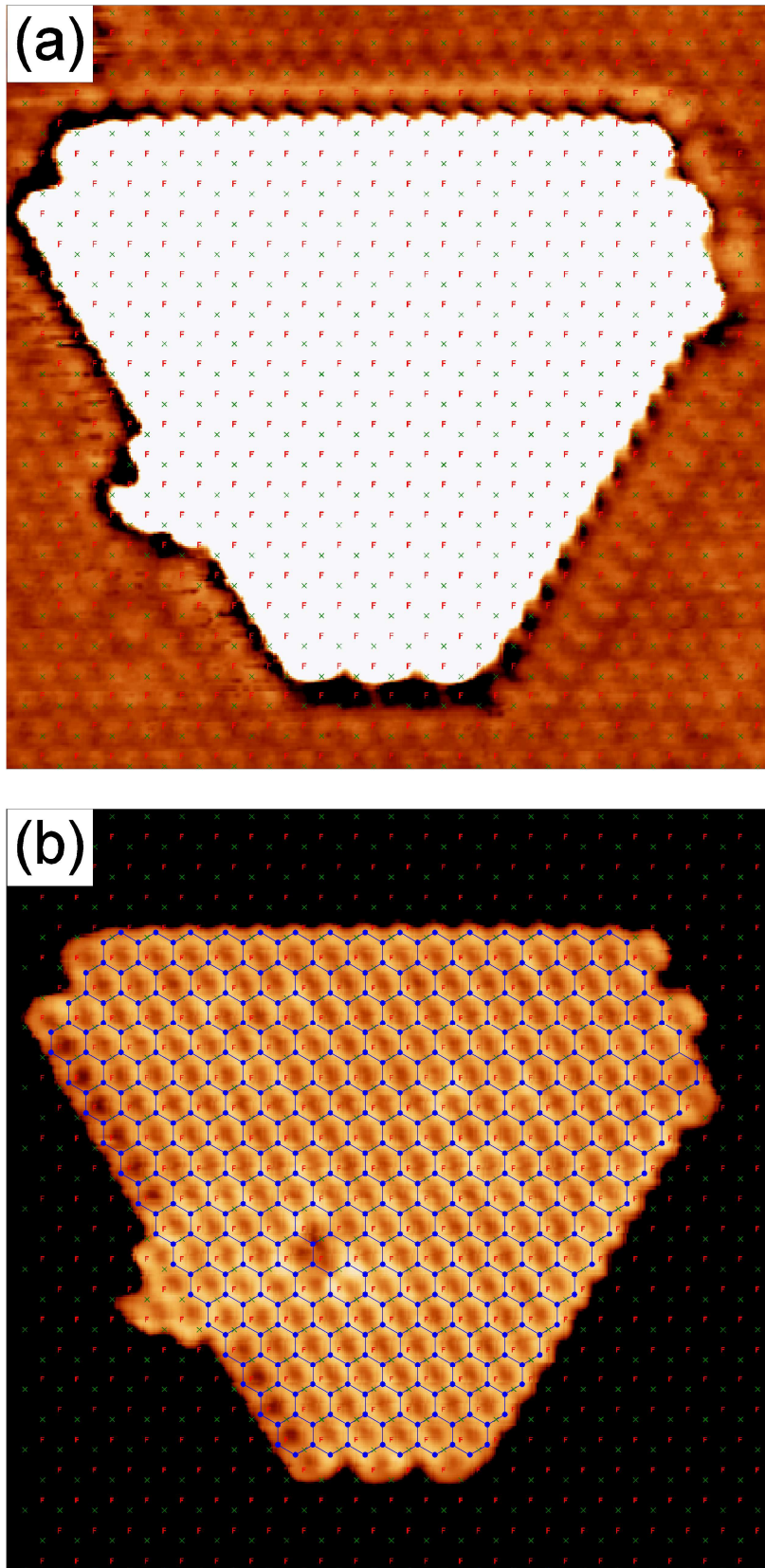


Figura A.5 – Estrutura da ilha de grafeno *bridge-top* da fig. 6.3.4 preparada a 575 °C. Resolução atômica e rede atômica do (a) Ni e (b) do Gr. Condições de tunelamento: $I_t = 22$ nA e $V_b = 78$ mV.

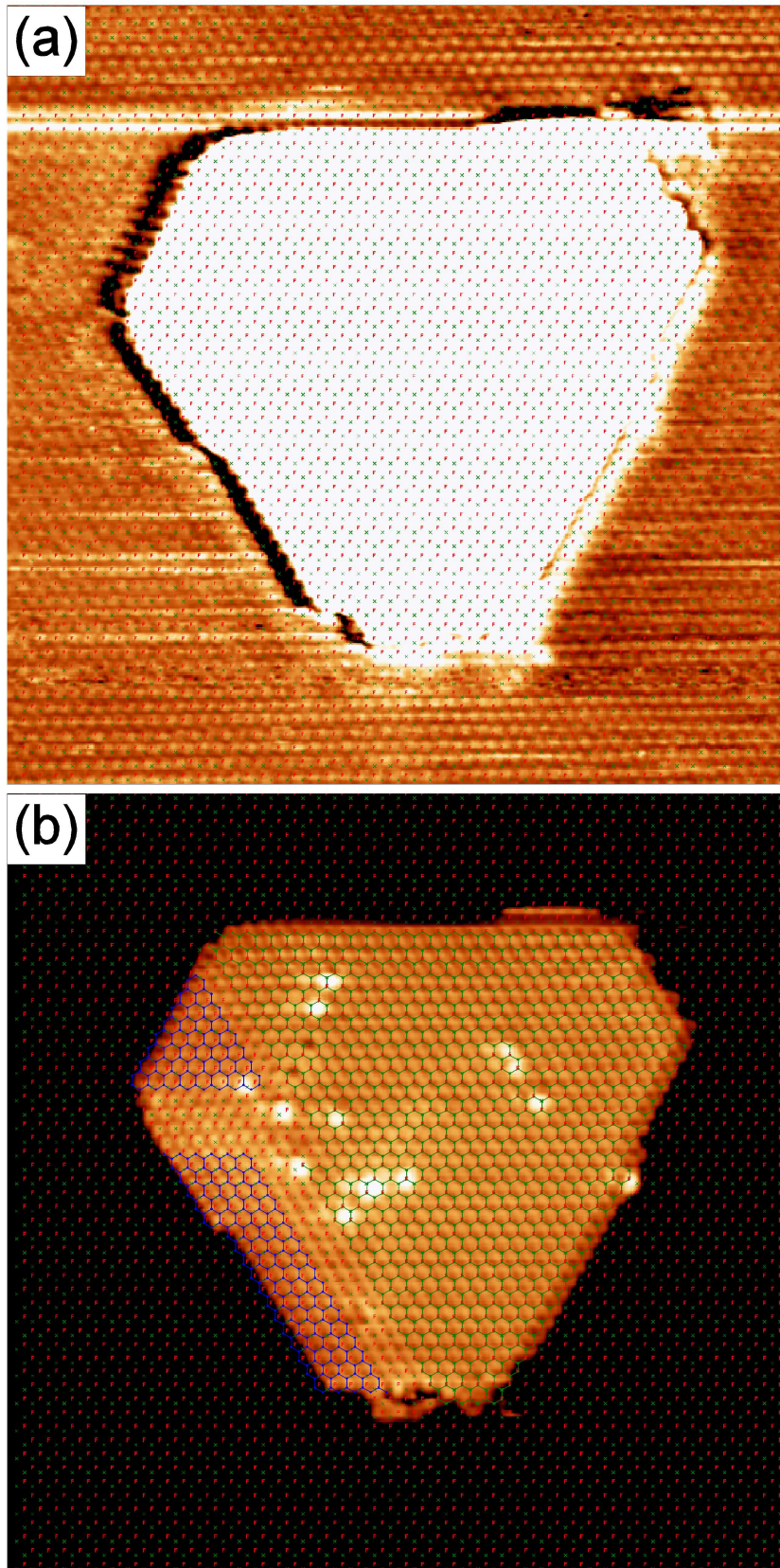


Figura A.6 – Estrutura de multidomínios da ilha da fig. 6.4.3 preparada a 560 °C. Possui uma grande área *top-fcc* e dois domínios *bridge-top*. Resolução atômica e rede atômica do (a) Ni e (b) do Gr. Condições de tunelamento: $I_t = 14$ nA e $V_b = 22$ mV.

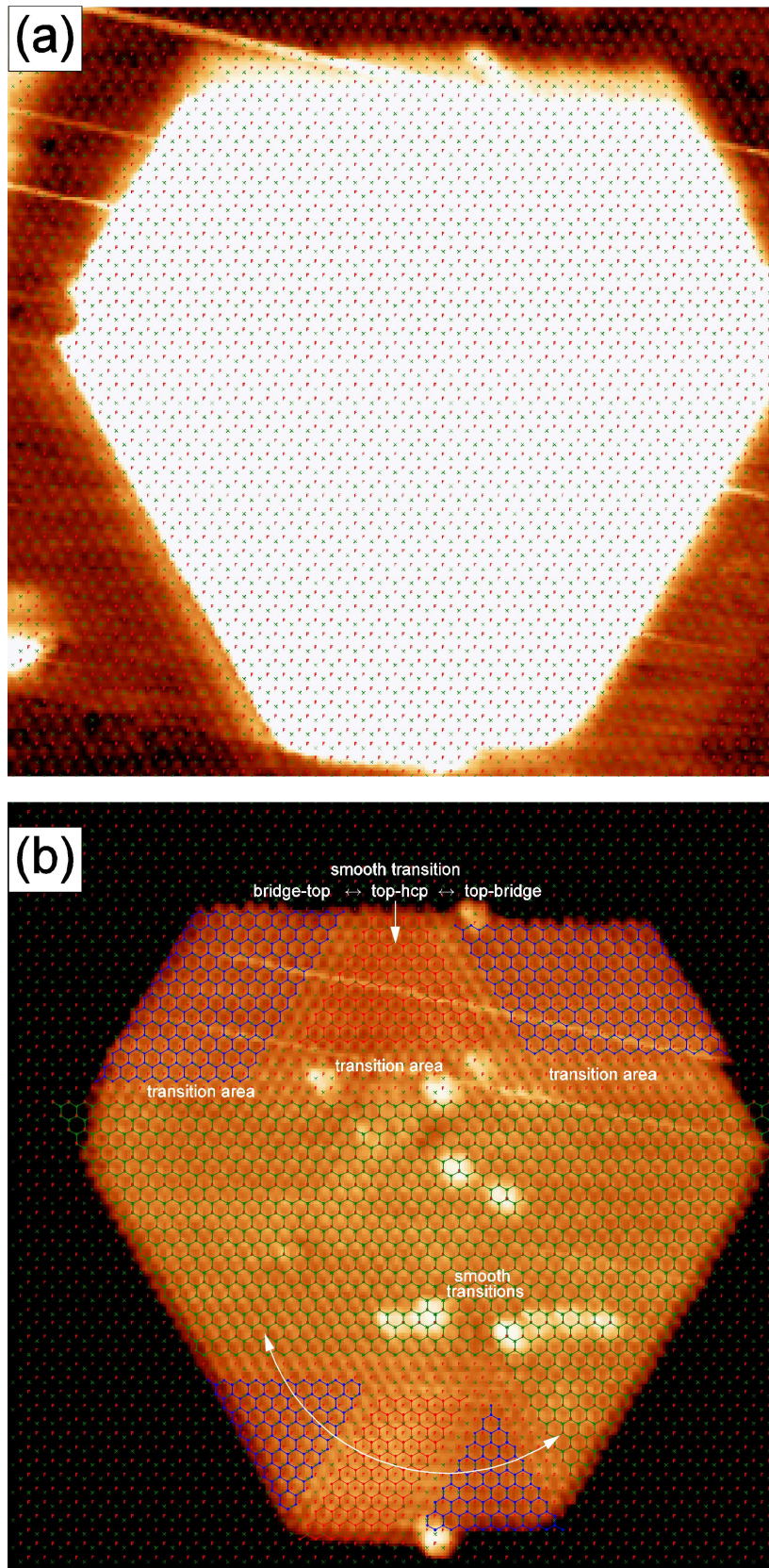


Figura A.7 – Estrutura de multidomínios da ilha da fig. 6.4.5 preparada a 620 °C. Possui domínios *top-fcc*, *top-hcp* e *bridge-top*. Resolução atômica e rede atômica do (a) Ni e (b) do Gr. Condições de tunelamento: $I_t = 22$ nA e $V_b = 14$ mV.

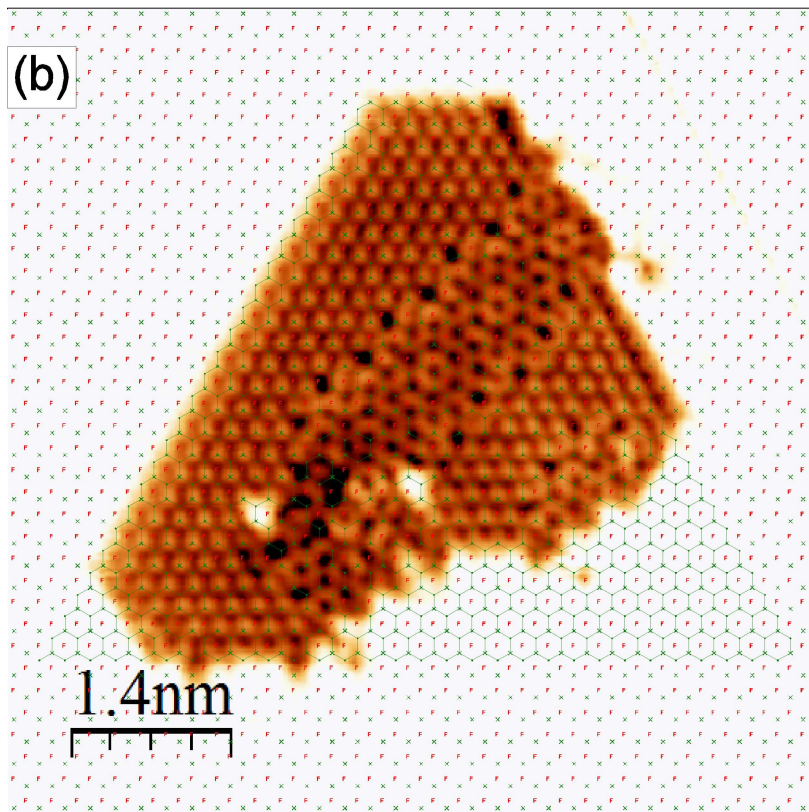
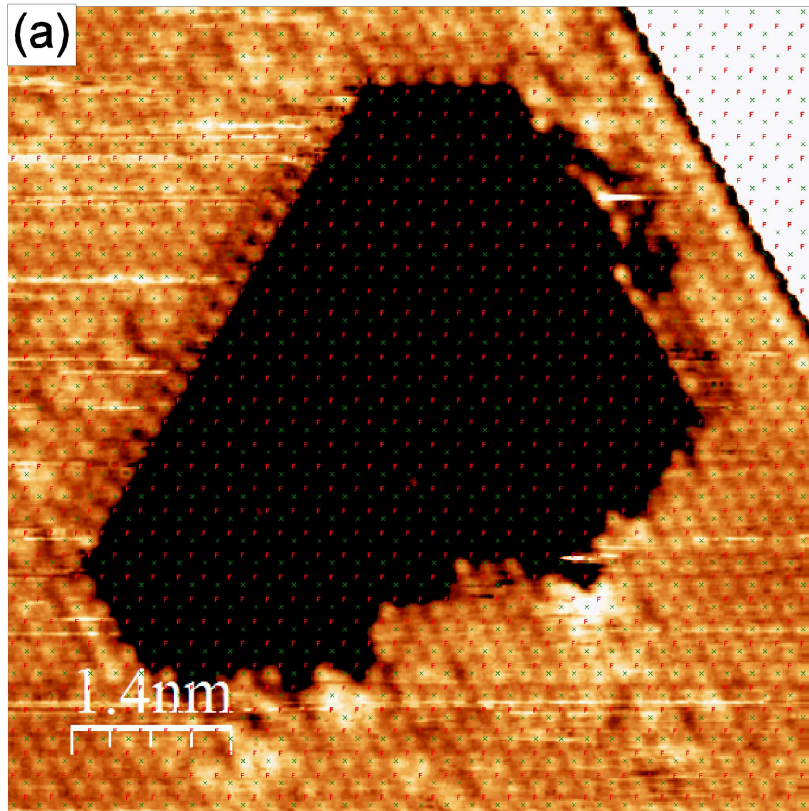


Figura A.8 – Estrutura de multidomínios da ilha embebida da fig. 6.5.2 preparada a 575 °C. Possui duas áreas *top-fcc* e um domínio rodado. Resolução atômica e rede atômica do (a) Ni e (b) do Gr. Condições de tunelamento: $I_t = 22$ nA e $V_b = 78$ mV.

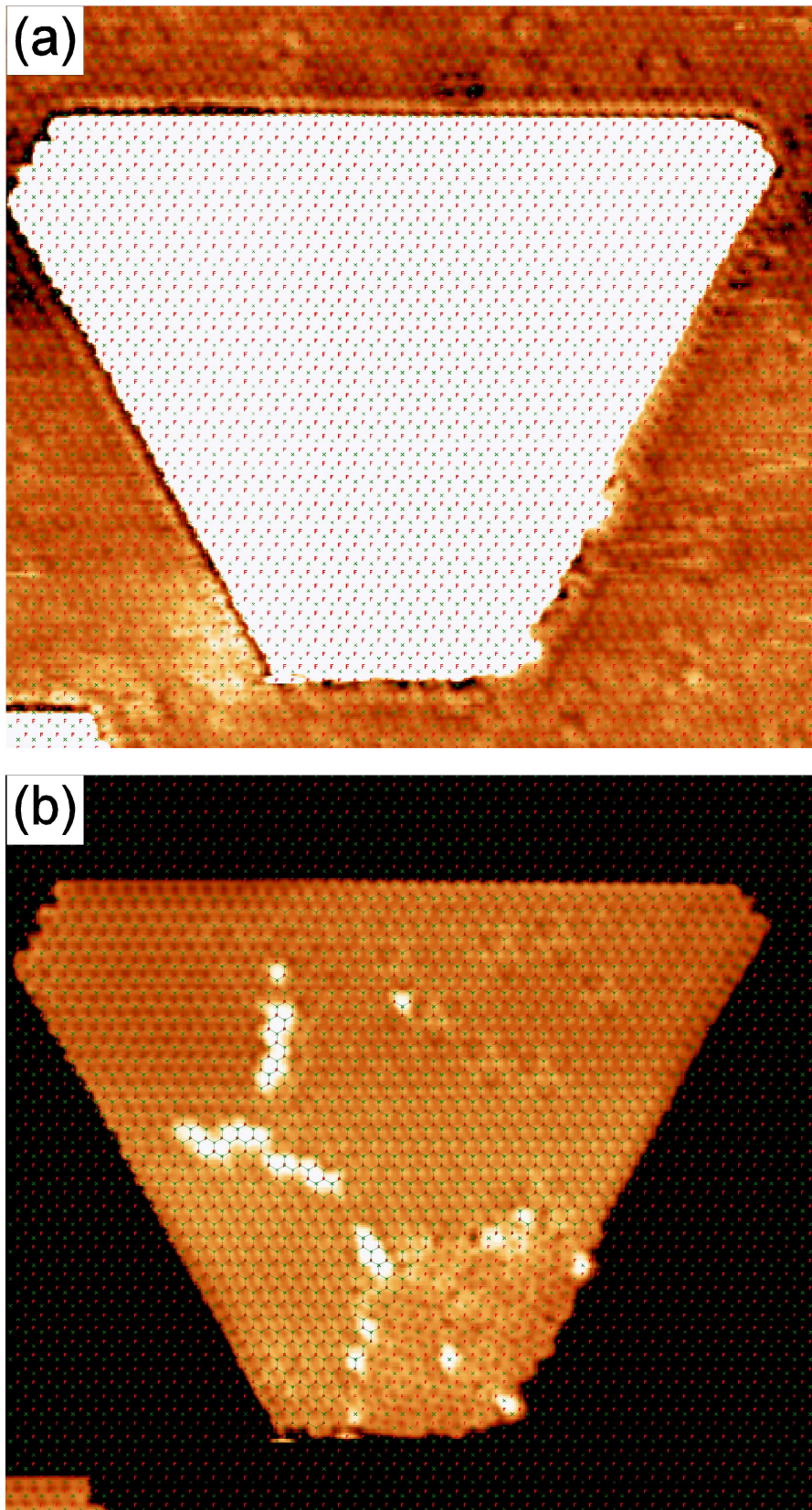


Figura A.9 – Estrutura de multidomínios da ilha da fig. 6.6.1 preparada a 575 °C. Possui uma grande área *top-fcc* e dois domínios rodados. Resolução atômica e rede atômica do (a) Ni e (b) do Gr. Condições de tunelamento: $I_t = 16$ nA e $V_b = 83$ mV.

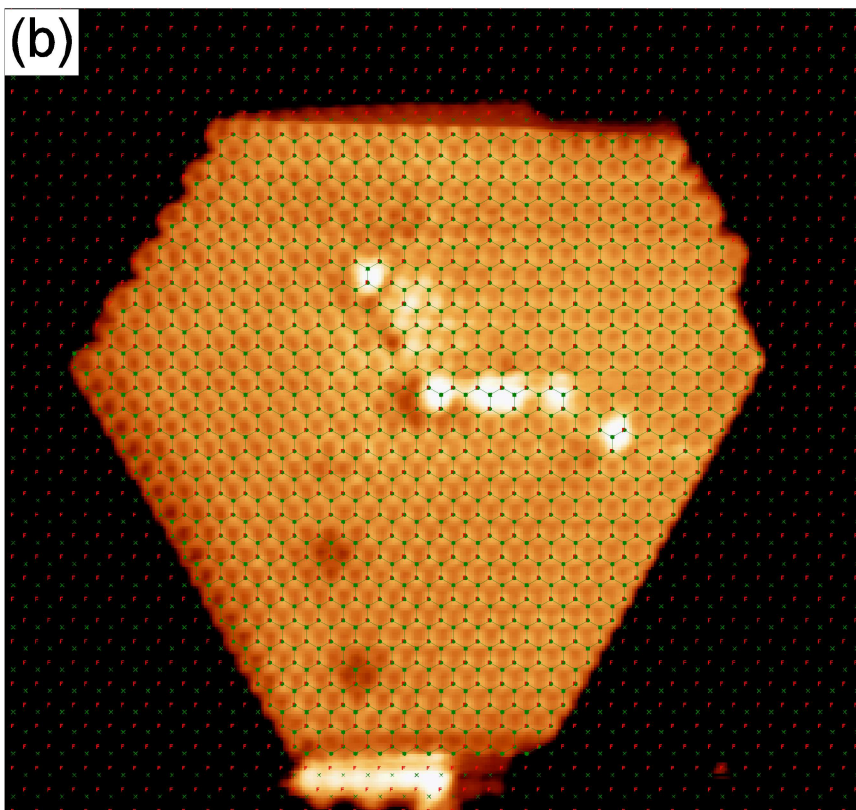
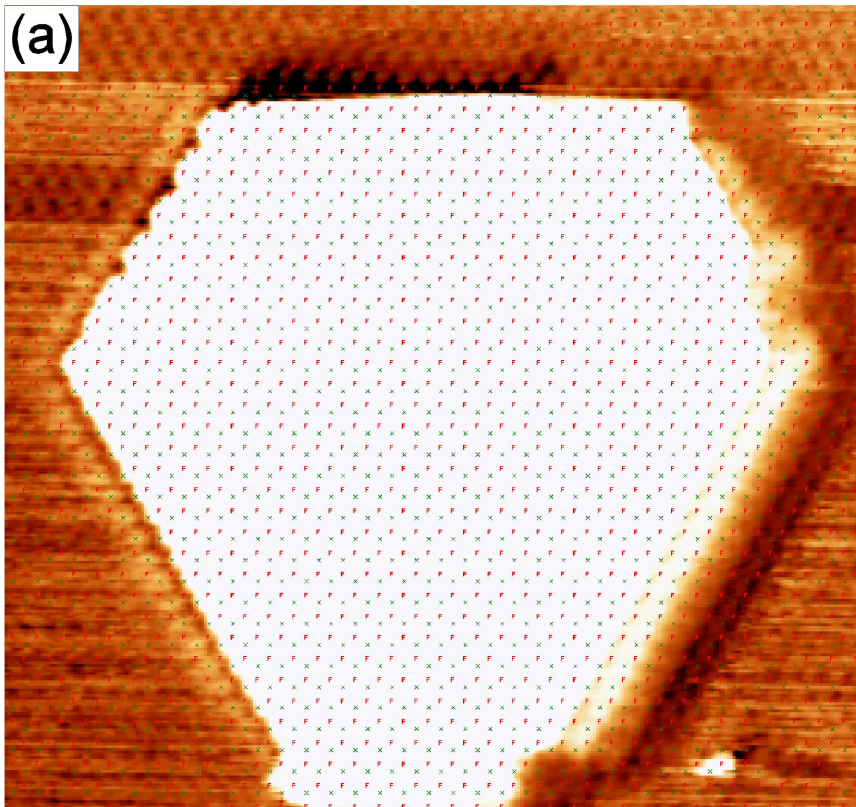


Figura A.10 – Estrutura de uma ilha hexagonal *top-fcc* preparada a 560 °C. Resolução atômica e rede atômica do (a) Ni e (b) do Gr. Condições de tunelamento: $I_t = 8$ nA e $V_b = 6$ mV.

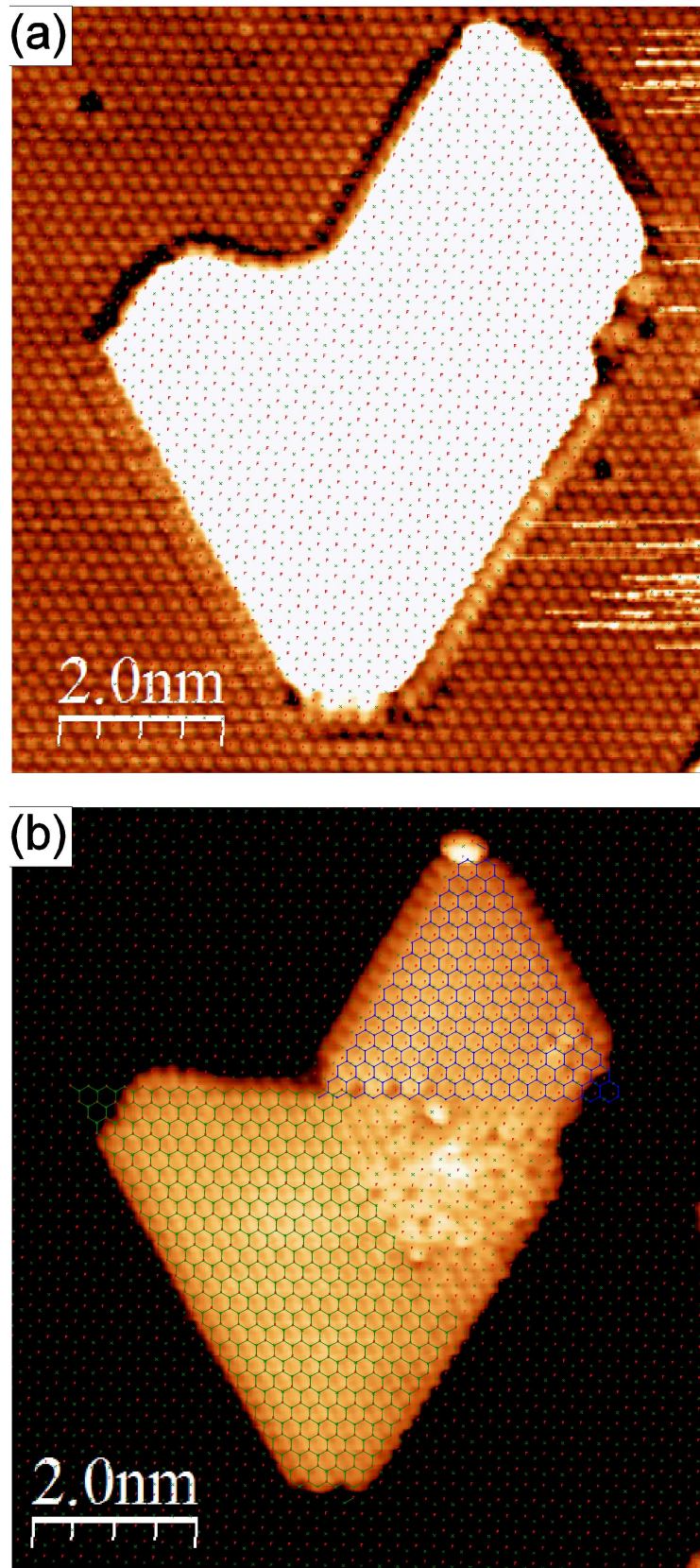


Figura A.11 – Estrutura de multidomínios preparada a 600 °C. Possui uma e área *top-fcc* e uma área *bridge-top* separadas por um domínio rodado. Resolução atômica e rede atômica do (a) Ni e (b) do Gr. Condições de tunelamento: $I_t = 12$ nA e $V_b = 56$ mV

ANEXO B – SIMULAÇÕES DE DFT

Os cálculos de teoria de densidade funcional spin polarizada foram realizados pela Dra. Aran Garcia-Lekue no sistema SIESTA [149], utilizando a aproximação de gradiente generalizada por correlação de troca utilizando o funcional de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [150] e um corte de 310 Ry para as integrações da grade de espaço real. O conjunto base consiste em orbitais com polarização dupla positiva para todas as espécies atômicas.

Para descrever as bordas reconstruídas (57) foi utilizada uma supercélula 4x8 composta por três camadas de Ni(111) e uma fita de grafeno composta por 40 átomos de C posicionados em uma das superfícies. Foi considerado que a nanofita de grafeno possuía estrutura de empilhamento *top-fcc* em relação à camada subjacente de Ni(111). O sistema foi relaxado fixando somente os átomos da camada inferior de Ni e a altura da coluna central de átomos de C sobre a superfície de Ni(111). Esta altura foi forçada a permanecer similar à altura encontrada para uma camada estendida de grafeno em Ni(111). Os átomos restantes foram completamente relaxados até que as forças fossem menores do que 0,04 eV/Å. Na figura abaixo é mostrada a estrutura de borda otimizada e a correspondente densidade local de estados (LDOS) no nível de Fermi.

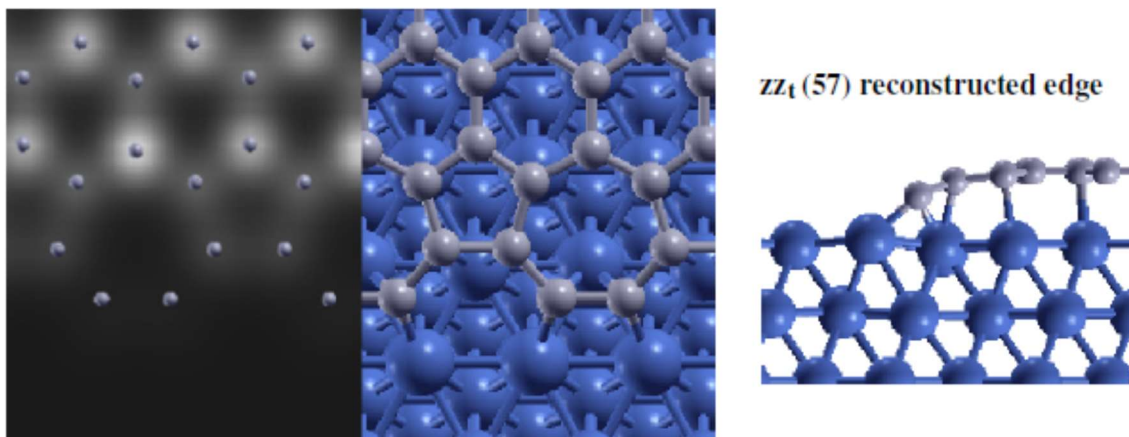


Figura B.1 – (a) LDOS no nível de Fermi de uma borda $zz(57)$ com a posição dos átomos de C indicada por esferas cinzas, a estrutura atômica correspondente é mostrada na imagem da direita. (b) Visão lateral do mesmo sistema mostrando a inclinação dos átomos de carbono da borda em direção ao substrato de Ni.

REFERÊNCIAS

- [1] M.S. Fuhrer, C.N. Lau and A.H. MacDonald, *Graphene: Materially Better Carbon*, MRS Bull. **35** (2010) 289-295.
- [2] N.O. Weiss, H. Zhou, L. Liao, Y. Liu, S. Jiang, Y. Huang and X. Duan, *Graphene: An Emerging Electronic Material*, Adv. Mater. **24** (2012) 5782-5825.
- [3] A.K. Geim and K.S. Novoselov, *The Rise of Graphene*, Nature Materials **6** (2007) 183-191.
- [4] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, Science **306** (2004) 666-669.
- [5] J. Wintterlin and M.-L. Bocquet, *Graphene on Metal Surfaces*, Surf. Sci. **603** (2009) 1841-1852.
- [6] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov and A.K. Geim, *The Electronic Properties of Graphene*, Rev. Mod. Phys. **81** (2009) 109-162.
- [7] R.S. Edwards and K.S. Coleman, *Graphene synthesis: relationship to applications*, Nanoscale **5** (2013) 38-51.
- [8] N.T. Kirkland, T. Schiller, N. Medhekar and N. Birbilis, *Exploring graphene as a corrosion protection barrier*, Corros. Sci. **56** (2012) 1-4.
- [9] D. Prasai, J.C. Tuberquia, R.R. Harl, G.K. Jennings and K.I. Bolotin, *Graphene: Corrosion-Inhibiting Coating*, ACS Nano **6(2)** (2012) 1102-1108.
- [10] K.S. Novoselov, V.I. Fal'ko, L. Colombo, P.R. Gellert, M.G. Schwab and K. Kim, *A Roadmap for Graphene*, Nature **490** (2012) 192-200.
- [11] Yu. S. Dedkov, M. Fonin and C. Laubschat, *A possible source of spin-polarized electrons: The inert graphene/Ni(111) system*, Appl. Phys. Lett. **92** (2008) 052506.
- [12] Y. Yang, A.M. Asiri, Z. Tang, D. Du and Y. Lin, *Graphene based materials for biomedical applications*, Mater. Today **16(10)** (2013) 365-373.
- [13] F. Schwierz, *Graphene transistors*, Nat. Nanotech. **5** (2010) 487-496.
- [14] Z. Ma and W. Sheng, *A spin-valve device based on dumbbell-shaped graphene nanoislands*, Appl. Phys. Lett. **99** (2011) 083101.
- [15] X. Zhang, B. Wang, J. Sunarso, S. Liu and L. Zhi, *Graphene nanostructures toward clean energy technology applications*, WIREs Energy Environ. **1** (2012) 317-336.

- [16] W. Wang, I. Ruiz, S. Guo, Z. Favors, H.H. Bay, M. Ozkan, C.S. Ozkan, *Hybrid carbon nanotube and graphene nanostructures for lithium ion battery anodes*, *Nano Energy* **3** (2014) 113-118.
- [17] M. Batzill, *The surface science of graphene: Metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects*, *Surf. Sci. Rep.* **67** (2012) 83-115.
- [18] E. Voloshina and Y. Dedkov, *Graphene on metallic surfaces: problems and perspectives*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** (2012) 13502-13514.
- [19] X. Sun, A Pratt and Y Yamauchi, *First-principles study of the structural and magnetic properties of graphene on a Fe/Ni(1 1 1) surface*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** (2010) 385002.
- [20] F. Bianchini, L.L. Patera, M. Peressi, C. Africh and G. Comelli, *Atomic Scale Identification of Coexisting Graphene Structures on Ni(111)*, *J. Phys. Chem. Lett.* **5** (2014) 467-473.
- [21] J. Lahiri, Y. Lin, P. Bozkurt, I.I. Oleynik and M. Batzill, *An extended defect in graphene as a metallic wire*, *Nature Nanotech.* **5** (2010) 326-329.
- [22] S-H Phark, J. Borme, A.L. Vanegas, M. Corbetta, D. Sander and J. Kirschner, *Direct Observation of Electron Confinement in Epitaxial Graphene Nanoislands*, *ACS Nano* **5(10)** (2011) 8162-8166.
- [23] M. Olle, G. Ceballos, D. Serrate and P. Gambardella, *Yield and Shape Selection of Graphene Nanoislands Grown on Ni(111)*, *Nano Lett.* **12** (2012) 4431-4436.
- [24] L. Yang, C.-H. Park, Y.-W. Son, M.L. Cohen and S.G. Louie, *Quasiparticle Energies and Band Gaps in Graphene Nanoribbons*, *Phys. Rev. Lett.* **99(18)** (2007) 186801.
- [25] M.Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang and P. Kim, *Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons*, *Phys. Rev. Lett.* **98(20)** (2007) 206805.
- [26] Y.C. Chen, D.G. de Oteyza, Z. Pedramrazi, C. Chen, F.R. Fischer and M.F. Crommie, *Tuning the Band Gap of Graphene Nanoribbons Synthesized from Molecular Precursors*, *Nano* **7** (2013) 6123-6128.
- [27] F.J García de Abajo, *Graphene Plasmonics: Challenges and Opportunities*, *ACS Photonics* **1** (2014) 135-152.
- [28] R. Ye, Z. Peng, A. Metzger, J. Lin, J.A. Mann, K. Huang, C. Xiang, X. Fan, E.L.G. Samuel, L.B. Alemany, A.A. Martí and J.M. Tour, *Bandgap Engineering of Coal-Derived Graphene Quantum Dots*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** (2015) 7041-7048.

- [29] J. Fernández-Rossier and J.J. Palacios, *Magnetism in Graphene Nanoislands*, Phys. Rev. Lett. **99** (2007) 177204.
- [30] P. Ruffieux, S. Wang, B. Yang, C. Sanchez, J. Liu, T. Dienel, L. Talirz, P. Shinde, C.A. Pignedoli, D. Passerone, T. Dumslaff, X. Feng and K. Müllen, R. Fasel, *On-surface synthesis of graphene nanoribbons with zigzag edge topology*, Nature **531** (2016) 489-492.
- [31] A. Garcia-Lekue, T. Balashov, M. Olle, G. Ceballos, A. Arnau, P. Gambardella, D. Sanchez-Portal and A. Mugarza, *Spin-Dependent Electron Scattering at Graphene Edges on Ni(111)*, Phys. Rev. Lett. **112** (2014) 066802.
- [32] A. Garcia-Lekue, M. Ollé, D. Sanchez-Portal, J.J. Palacios, A. Mugarza, G. Ceballos and P. Gambardella, *Substrate-Induced Stabilization and Reconstruction of Zigzag Edges in Graphene Nanoislands on Ni(111)*, J. Phys. Chem. C **119** (2015) 4072–4078.
- [33] O.V Yazyev and S.G. Louie, *Electronic transport in polycrystalline graphene*, Nat. Mater. **9** (2010) 806-809.
- [34] D. Van Tuan, J. Kotakoski, T. Louvet, F. Ortmann, J.C. Meyer and Stephan Roche, *Scaling Properties of Charge Transport in Polycrystalline Graphene*, Nano Lett. **13** (2013) 1730-1735.
- [35] A.W. Cummings, D.L. Duong, V.L. Nguyen, D.V. Tuan, J. Kotakoski, J.E.B. Varga, Y.H. Lee and S. Roche, *Charge Transport in Polycrystalline Graphene: Challenges and Opportunities*, Adv. Mater. **26** (2014) 5079-5094.
- [36] O.V Yazyev and Y.P. Chen, *Polycrystalline graphene and other two-dimensional materials*, Nat. Nanotechnol. **9** (2014) 755-767.
- [37] A. Isacsson, A.W. Cummings, L. Colombo, L. Colombo, J.M. Kinaret and S. Roche, *Scaling properties of polycrystalline graphene: a review*, 2D Materials **4** (2017) 012002.
- [38] A. Luican-Mayer, J.E. Barrios-Vargas, J.T. Falkenberg, G. Autès, A.W. Cummings, D. Soriano, G. Li, M. Brandbyge, O.V. Yazyev and S. Roche, *Localized electronic states at grain boundaries on the surface of graphene and graphite*, 2D Mater. **3** (2016) 031005.
- [39] J. Hass, W.A. de Heer and E.H. Conrad, *The growth and morphology of epitaxial multilayered graphene*, J. Phys.: Condens. Matter **20** (2008) 323202.
- [40] M.I. Katsnelson and K.S. Novoselov, *Graphene: New bridge between condensed matter physics and quantum electrodynamics*, Solid State Commun. **143** (2007) 3-13.

- [41] J. Gao, J. Zhao and F. Ding, *Transition Metal Surface Passivation Induced Graphene Edge Reconstruction*, J. Am. Chem. Soc. **134** (2012) 6204–6209.
- [42] L. Gao, J.R. Guest, and N.P. Guisinger, *Epitaxial Graphene on Cu(111)*, Nano Lett. **10** (2010) 3512–3516.
- [43] M. Lanza, Y. Wang, A. Bayerl, T. Gao, M. Porti, M. Nafria, H. Liang, G. Jing, Z. Liu, Y. Zhang, Y. Tong and H. Duan, *Tuning graphene morphology by substrate towards wrinkle-free devices: Experiment and simulation*, J. Appl. Phys. **113** (2013) 104301.
- [44] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov and A.K. Geim, *Two-dimensional atomic crystals*, Proc. Natl. Acad. Sci. **102** (2005) 10451-10453.
- [45] P. Blake, E.W. Hill, A.H. Castro Neto, K.S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T.J. Booth and A. K. Geim, *Making graphene visible*, Appl. Phys. Lett. **91** (2007) 063124.
- [46] S. Gilje, S. Han, M. Wang, K.L. Wang and R.B. Kaner, *A Chemical Route to Graphene for Device Applications*, Nano Lett. **7** (2007) 3394-3398.
- [47] O.C. Compton and S.T. Nguyen, *Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials*, Small **6**(6) (2010) 711–723.
- [48] J. Robinson, X. Weng, K. Trumbull, R. Cavalero, M. Wetherington, E. Frantz, M. LaBella, Z. Hughes, M. Fanton and D. Snyder, *Nucleation of Epitaxial Graphene on SiC(0001)*, ACS Nano **4** (2010) 153-158.
- [49] G.L. Creeth, A.J. Strudwick, J.T. Sadowski and C.H. Marrows, *Surface morphology and transport studies of epitaxial graphene on SiC(0001)*, Phys. Rev. B **83** (2011) 195440.
- [50] S. Goler, C. Coletti, V. Piazza, P. Pingue, F. Colangelo, V. Pellegrini, K.V. Emtsev, S. Forti, U. Starke, F. Beltram and S. Heun, *Revealing the atomic structure of the buffer layer between SiC(0001) and epitaxial graphene*, Carbon **51** (2013) 249-254.
- [51] P.W. Sutter, J.I. Flege and E.A. Sutter, *Epitaxial graphene on ruthenium*, Nat. Mater. **7** (2008) 406–411.
- [52] Q. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y.P. Chen and S.-S. Pei *Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators*, Appl. Phys. Lett. **93** (2008) 113103.

- [53] A. Grüneis, K. Kummer and D.V. Vyalikh, *Dynamics of graphene growth on a metal surface: a time-dependent photoemission study*, New J. of Phys. **11** (2009) 073050.
- [54] S. Grandthyll, S. Gsell, M. Weinl, M. Schreck, S. Hufner and F. Müller, *Epitaxial growth of graphene on transition metal surfaces: chemical vapor deposition versus liquid phase deposition*, J. Phys.: Condens. Matter **24** (2012) 314204.
- [55] C.M. Seah, S.P. Chai and A.R. Mohamed, *Mechanisms of graphene growth by chemical vapor deposition on transition metals*, Carbon **70** (2014) 1-21.
- [56] R. Muñoz and C. Gómez-Aleixandre, *Review of CVD Synthesis of Graphene*, Chem. Vap. Deposition **19** (2013) 297-322.
- [57] D. Eom, D. Prezzi, K.T. Rim, H. Zhou, M. Lefenfeld, S. Xiao, C. Nuckolls, M.S. Hybertsen, T.F. Heinz and G.W. Flynn, *Structure and Electronic Properties of Graphene Nanoislands on Co(0001)*, Nano Lett. **9**(8) (2009) 2844-2848.
- [58] D. Stradi, S. Barja, C. Díaz, M. Garnica, B. Borca, J.J. Hinarejos, D. Sánchez-Portal, M. Alcamí, A. Arnau, A.L.V. de Parga, R. Miranda and F. Martín *Electron localization in epitaxial graphene on Ru(0001) determined by moiré corrugation*, Phys. Rev. B **85** (2012) 121404(R).
- [59] S. Günther, S. Dänhardt, B. Wang, M.-L. Bocquet, S. Schmitt and J. Winterlin, *Single Terrace Growth of Graphene on a Metal Surface*, Nano Lett. **11** (2011) 1895-1900.
- [60] W. Moritz, B. Wang, M.-L. Bocquet, T. Brugger, T. Greber, J. Winterlin and S. Günther, *Structure Determination of the Coincidence Phase of Graphene on Ru(0001)*, Phys. Rev. Lett. **104** (2010) 136102.
- [61] S. Entani, M. Kurahashi, X. Sun and Y. Yamauchi, *Spin polarization of single-layer graphene epitaxially grown on Ni(111) thin film*, Carbon **61** (2013) 134-139.
- [62] G. Odahara, S. Otani, C. Oshima, M. Suzuki, T. Yasue and T. Koshikawa, *In-situ observation of graphene growth on Ni(111)*, Surf. Sci. **605** (2011) 1095-1098.
- [63] G.C. Dong, D.W. van Baarle, M.J. Rost and J.W.M Frenken, *Graphene formation on metal surfaces investigated by in-situ scanning tunneling microscopy*, New J. Phys. **14** (2012) 053033.
- [64] G. Dong and J.W.M. Frenken, *Kinetics of Graphene Formation on Rh(111) Investigated by In Situ Scanning Tunneling Microscopy*, ACS Nano **7**(8) (2013) 7028-7033.

- [65] K. Gotterbarm, W. Zhao, O. Höfert, C. Gleichweit, C. Papp and H.-P. Steinrück, *Growth and oxidation of graphene on Rh(111)*, Phys. Chem. Chem. Phys. **15** (2013) 19625.
- [66] M. Liu, Y. Gao, Y. Zhang, Y. Zhang, D. Ma, Q. Ji, T. Gao, Y. Chen and Z. Liu, *Single and Polycrystalline Graphene on Rh(111) Following Different Growth Mechanisms*, Small **9(8)** (2013) 1360-1366.
- [67] S. Chen, L. Brown, M. Levendorf, W. Cai, S.-Y. Ju, J. Edgeworth, X. Li, C.W. Magnuson, A. Velamakanni, R.D. Piner, J. Kang, J. Park and R.S. Ruoff, *Oxidation Resistance of Graphene-Coated Cu and Cu/Ni Alloy*, ACS Nano **5(2)** (2011) 1321-1327.
- [68] P. Sutter, J.T. Sadowski and E. Sutter, *Graphene on Pt(111): Growth and substrate interaction*, Phys. Rev. B **80** (2009) 245411.
- [69] D.E. Starr, E.M. Pazhetnov, A.I. Stadnichenko, A.I. Boronin and S.K. Shaikhutdinov, *Carbon films grown on Pt(111) as supports for model gold catalysts*, Surf. Sci. **600** (2006) 2688-2695.
- [70] E. Starodub, A. Bostwick, L. Moreschini, S. Nie, F.E. Gabaly, K.F. McCarty and E. Rotenberg, *In-plane orientation effects on the electronic structure, stability, and Raman scattering of monolayer graphene on Ir(111)*, Phys. Rev. B **83** (2011) 125428.
- [71] J. Coraux, A.T. N'Diaye, C. Busse and T. Michely, *Structural Coherency of Graphene on Ir(111)*, Nano Lett. **8(2)** (2008) 565-570.
- [72] A.T. N'Diaye, J. Coraux, T.N. Plasa, C. Busse and T. Michely, *Structure of epitaxial graphene on Ir(111)*, New J. Phys. **10** (2008) 043033.
- [73] H. Tetlow, J. Posthuma de Boer, I.J. Ford, D.D. Vvedensky, J. Coraux, L. Kantorovich, *Growth of epitaxial graphene: Theory and experiment*, Phys. Rep. **542** (2014) 195-295.
- [74] J. Gao, J. Yip, J. Zhao, B.I. Yakobson and F. Ding, *Graphene Nucleation on Transition Metal Surface: Structure Transformation and Role of the Metal Step Edge*, J. Am. Chem. Soc. **133** (2011) 5009-5015.
- [75] N. Kim, K.S. Kim, N. Jung, L. Brus and P. Kim, *Synthesis and Electrical Characterization of Magnetic Bilayer Graphene Intercalate*, Nano Lett. **11** (2011) 860-865.
- [76] T. Gao, Y. Gao, C. Chang, Y. Chen, M. Liu, S. Xie, K. He, X. Ma, Y. Zhang and Z. Liu, *Atomic-Scale Morphology and Electronic Structure of Manganese Atomic*

Layers Underneath Epitaxial Graphene on SiC(0001), ACS Nano **6(8)** (2012) 6562-6568.

[77] R. Decker, J. Brede, N. Atodiresei, V. Caciuc, S. Blügel and R. Wiesendanger, *Atomic-scale magnetism of cobalt-intercalated graphene*, Phys. Rev. B **87** (2013) 041403(R).

[78] M. Weser, E.N. Voloshina, K. Horna and Yu.S. Dedkov, *Electronic structure and magnetic properties of the graphene/Fe/Ni(111) intercalation-like system*, Phys. Chem. Chem. Phys. **13** (2011) 7534-7539.

[79] N. Rougemaille, A.T. N'Diaye, J. Coraux, C. Vo-Van, O. Fruchart and A. K. Schmid, *Perpendicular magnetic anisotropy of cobalt films intercalated under graphene*, Appl. Phys. Lett. **101** (2012) 142403.

[90] F. Donati, Q. Dubout, G. Autès, F. Patthey, F. Calleja, P. Gambardella, O.V. Yazyev and H. Brune, *Magnetic Moment and Anisotropy of Individual Co Atoms on Graphene*, Phys. Rev. Lett. **111** (2013) 236801.

[91] T. Ma, W. Rena, X. Zhang, Z. Liu, Y. Gao, L.-C. Yin, X.-L. Ma, F. Ding and H.-M. Cheng, *Edge-controlled growth and kinetics of single-crystal graphene domains by chemical vapor deposition*, PNAS **110(51)** (2013) 20386-20391.

[92] S. M. Kozlov, F. Viñes and A. Görling, *Bonding Mechanisms of Graphene on Metal Surfaces*, J. Phys. Chem. C **116** (2012) 7360–7366.

[81] Y.W. Son, M.L. Cohen and S.G. Louie, *Energy Gaps in Graphene Nanoribbons*, Phys. Rev. Lett. **97** (2006) 216803.

[93] E. Molitor, J. Güttinger, C. Stampfer, S. Dröscher, A. Jacobsen, T. Ihn and K. Ensslin *Electronic properties of graphene nanostructures*, J. Phys.: Condens. Matter **23** (2011) 243201.

[94] A. Sinitskii and J.M. Tour, *Patterning Graphene through the Self-Assembled Templates: Toward Periodic Two-Dimensional Graphene Nanostructures with Semiconductor Properties*, J. Am. Chem. Soc. **132** (2010) 14730–14732.

[95] S.K. Hamalainen, Z. Sun, M.P. Boneschanscher, A. Uppstu, M. Ijäs, A. Harju, D. Vanmaekelbergh and P. Liljeroth, *Quantum-Confined Electronic States in Atomically Well-Defined Graphene Nanostructures*, Phys. Rev. Lett. **107** (2011) 236803.

[96] S-H Phark, J. Borme, A.L. Vanegas, M. Corbetta, D. Sander and J. Kirschner, *Scanning tunneling spectroscopy of epitaxial graphene nanoisland on Ir(111)*, Nanoscale Res. Lett. **7** (2012) 255.

- [97] Y. Li, D. Subramaniam, N. Atodiresei, P. Lazic, V. Caciuc, C. Pauly, A. Georgi, C. Busse, M. Liebmann, S. Blügel, M. Pratzer, M. Morgenstern and R. Mazzarello, *Absence of Edge States in Covalently Bonded Zigzag Edges of Graphene on Ir(111)*, *Adv. Mater.* **25** (2013) 1967-1972.
- [98] H.W. Kim, S. Takemoto, E. Minamitani, T. Okada, T. Takami, K. Motobayashi, M. Trenary, M. Kawai, N. Kobayashi and Y. Kim, *Confinement of the Pt(111) Surface State in Graphene Nanoislands*, *J. Phys. Chem. C* **120** (2016) 345-349.
- [99] H.W. Kim, J.Y. Ku, W. Ko, I. Jeon, H. Kwon, S. Ryu, S.-J. Kahng, S.-H. Lee, S.W. Hwang and H. Suh, *Strong interaction between graphene edge and metal revealed by scanning tunneling microscopy*, *Carbon* **78** (2014) 190-195.
- [100] D. Prezzi, D. Eom, K.T. Rim, H. Zhou, S. Xiao, C. Nuckolls, T.F. Heinz, G.W. Flynn and M.S. Hybertsen, *Edge Structures for Nanoscale Graphene Islands on Co(0001) Surfaces*, *ACS Nano* **8(6)** (2014) 5765-5773.
- [101] L.L. Patera, F. Bianchini, G. Troiano, C. Dri, C. Cepek, M. Peressi, C. Africh and G. Comelli, *Temperature-Driven Changes of the Graphene Edge Structure on Ni(111): Substrate vs Hydrogen Passivation*, *Nano Lett.* **15** (2015) 56-62.
- [102] W. Zhao, S.M. Kozlov, O. Höfert, K. Gotterbarm, M.P.A. Lorenz, F. Viñes, C. Papp, A. Görling and H.-P. Steinrück, *Graphene on Ni(111): Coexistence of Different Surface Structures*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2** (2011) 759-764.
- [103] P. Jacobson, B. Stöger, A. Garhofer, G.S. Parkinson, M. Schmid, R. Caudillo, F. Mittendorfer, J. Redinger and U. Diebold, *Disorder and Defect Healing in Graphene on Ni(111)*, *J. Phys. Chem. Lett.* **3** (2012) 136-139.
- [104] Z.-L. Li, Z.-M. Li, H.-Y. Cao, J.-H. Yang, Q. Shu, Y.-Y. Zhang, H.J. Xiang and X.G. Gong, *What are grain boundary structures in graphene?*, *Nanoscale* **6** (2014) 4309-4315.
- [105] O.V. Yazyev and S.G. Louie, *Topological defects in graphene: Dislocations and grain boundaries*, *Phys. Rev. B* **81** (2010) 195420.
- [106] D. Parreiras, E.A. Soares, G.J.P. Abreu, T.E.P. Bueno, W.P. Fernandes, V.E. de Carvalho, S.S. Carara, H. Chacham and R. Paniago, *Graphene/Ni(111) surface structure probed by low-energy electron diffraction, photoelectron diffraction, and first-principles calculations*, *Phys. Rev. B* **90** (2014) 155454.
- [107] E.A. Soares, G.J.P. Abreu, S.S. Carara, R. Paniago, V.E. de Carvalho and H. Chacham, *Graphene-protected Fe layers atop Ni(111): Evidence for strong Fe-graphene interaction and structural bistability*, *Phys. Rev. B* **88** (2013) 165410.

- [108] T. Iwasaki, A.A. Zakharov, T. Eelbod, M. Waśniowska, R. Wiesendanger, J.H. Smet and U. Starke, *Formation and structural analysis of twisted bilayer graphene on Ni(111) thin films*, Surf. Sci. **625** (2014) 44-49.
- [109] Y.S. Dedkov, *Intercalation of copper underneath a monolayer of graphite on Ni(111)*, Phys. Rev. B **64** (2001) 035405.
- [110] L. V. Dzemiantsova, M. Karolak, F. Lofink, A. Kubetzka, B. Sachs, K. von Bergmann, S. Hankemeier, T.O. Wehling, R. Frömter, H. P. Oepen, A.I. Lichtenstein and R. Wiesendanger, *Multiscale magnetic study of Ni(111) and graphene on Ni(111)*, Phys. Rev. B **84** (2011) 205431.
- [111] J. Lahiri, T.S. Miller, A.J. Ross, L. Adamska, I.I. Oleynik and M. Batzill, *Graphene growth and stability at nickel surfaces*, New J. Phys. **13** (2011) 025001.
- [112] C. Klink, I. Stensgaard, F. Besenbacher and E. Lægsgaard, *An STM study of carbon-induced structures on Ni(111): evidence for a carbidic-phase clock reconstruction*, Surf. Sci. **342** (1995) 250-260.
- [113] J. Lahiri, T. Miller, L. Adamska, I.I. Oleynik, and M. Batzill, *Graphene Growth on Ni(111) by Transformation of a Surface Carbide*, Nano Lett. **11** (2011) 518-522.
- [114] R. Addou, A. Dahal and M. Batzill, *Graphene on ordered Ni-alloy surfaces formed by metal (Sn, Al) intercalation between graphene/Ni(111)*, Surf. Sci. **606** (2012) 1108-1112.
- [115] T. Tanaka, A. Itoh, K. Yamashita, E. Rokuta and C. Oshima, *Heteroepitaxial system of h-BN/monolayer graphene on Ni(111)*, Surf. Rev. Lett. **10(4)** (2003) 697-703.
- [116] P. Jacobson, B. Stöger, A. Garhofer, G.S. Parkinson, M. Schmid, R. Caudillo, F. Mittendorfer, J. Redinger and U. Diebold, *Nickel Carbide as a Source of Grain Rotation in Epitaxial Graphene*, ACS Nano **6(4)** (2012) 3564-3572.
- [117] A. Dahal and M. Batzill, *Graphene–nickel interfaces: a review*, Nanoscale **6** (2014) 2548-2562.
- [118] Marc Ollé Soronellas, *Graphene nanoislands on Ni(111)* (2013) 127f. Tese (Doctor of Philosophy) – Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra.
- [119] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Surface studies by scanning tunneling microscopy*, Phys. Rev. Lett. **49** (1982) 57-61.
- [120] V.L. Mironov, *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*, The Russian Academy of Sciences Institute of Physics of Microstructures (Nizhniy Novgorod, 2004).

- [121] J. Tersoff and D.R. Hamann, *Theory and Application for Scanning Tunneling Microscopy*, Phys. Rev. Lett. **50(25)** (1983) 1998-2001.
- [122] S. Heinze, P. Kurz, D. Wortmann, G. Bihlmayer and S. Blügel, *Complex magnetism in ultra-thin films: atomic-scale spin structures and resolution by the spin-polarized scanning tunneling microscope*, Appl. Phys. A **75(1)** (2002) 25-36.
- [123] H. Oka, *Spin-polarized quantum confinement in nanostructures: Scanning tunneling microscopy*, Rev. Mod. Phys. **86** (2014) 1127-1168.
- [124] G. Friedbacher and H. Bubert, *Surface and Thin Film Analysis: A Compendium of Principles, Instrumentation, and Applications*, John Wiley & Sons (2011).
- [125] J.B. Pendry, *Low Energy Electron Diffraction: The Theory and Its Application to Determination of Surface Structure*, Academic Press (1974).
- [126] I. Horcas and R. Fernández, *WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*, Rev. Sci. Instrum. **78** (2007) 013705.
- [127] D. Nečas and P. Klapetek, *Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis*, Centr. Eur. J. Phys. **10** (2012) 181-188.
- [128] G. Bertoni, L. Calmels, A. Altibelli and V. Serin, *First-principles calculation of the electronic structure and EELS spectra at the graphene/Ni(111) interface*, Phys. Rev. B **71** (2005) 075402.
- [129] S. D'Addato, L. Pasqualia, G.C. Gazzadib, R. Verucchia, R. Capellia and S. Nannaronea, *Growth of Fe ultrathin films on Ni(111): structure and electronic properties*, Surf. Sci. **454-456** (2000) 692-696.
- [130] Y. Liu and B.I. Yakobson, *Cones, Pringles, and Grain Boundary Landscapes in Graphene Topology*, Nano Lett. **10** (2010) 2178-2183.
- [131] T.-H. Liu, G. Gajewski, C.-W. Pao and C.-C. Chang, *Structure, energy, and structural transformations of graphene grain boundaries from atomistic simulations*, Carbon **49** (2011) 2306-2317.
- [132] P.Y. Huang, C.S. Ruiz-Vargas, A.M. van der Zande, W.S. Whitney, M.P. Levendorf, J.W. Kevek, S. Garg, J.S. Alden, C.J. Hustedt, Y. Zhu, J. Park, P.L. McEuen and D.A. Muller, *Grains and grain boundaries in single-layer graphene atomic patchwork quilts*, Nature **469** (2011) 389-392.
- [133] E. Cockayne, G.M. Rutter, N.P. Guisinger, P.N. First and J.A. Stroscio, *Grain boundary loops in graphene*, Phys. Rev. B **83** (2011) 195425.
- [134] Z. Fu and Y. An, *The growth modes of graphene in the initial stage of a chemical vapor-deposition process*, RSC Adv. **6** (2016) 91157.

- [135] J. Zhou, T. Hu, J. Dong and Y. Kawazoe, *Ferromagnetism in a graphene nanoribbon with grain boundary defects*, Phys. Rev. B **86** (2012) 035434.
- [136] S.S. Alexandre, A.D. Lúcio, A.H. Castro Neto and R.W. Nunes, *Correlated Magnetic States in Extended One-Dimensional Defects in Graphene*, Nano Lett. **12** (2012) 5097-5102.
- [137] B. An, L. Zhang, S. Fukuyama and K. Yokogawa, *Fe-Ni Surface Alloy Formation on Ni(111) Investigated by Scanning Tunneling Microscopy*, Jpn. J. Appl. Phys. **47** (2008) 6081.
- [138] M. Ondráček, F. Máca and J. Kudrnovský, *Chemical ordering and composition fluctuations at the (001) surface of the Fe₆₄Ni₃₆ Invar alloy*, Phys. Rev. B **74** (2006) 235437.
- [139] Yu.K. Dedkov, M. Fonin, U. Rüdiger, and C. Laubschat, *Graphene-protected iron layer on Ni(111)*, Appl. Phys. Lett. **93** (2008) 022509.
- [140] S Terada, T. Yokoyama, N. Saito, Y. Okamoto and T. Ohta, *Growth and moiré superstructure of palladium films on Ni(111) studied by STM*, Surf. Sci. **433-435** (1999) 657-660.
- [141] M.E. Blecher, E.A. Lewis, A. Pronschinske, C.J. Murphy, M.F.G. Mattera, M.L. Liriano, E.C.H. Sykes, *Squeezing and stretching Pd thin films: A high-resolution STM study of Pd/Au(111) and Pd/Cu(111) bimetallics*, Surf. Sci. **646** (2016) 1-4.
- [142] I. Yamamoto, T. Nakagawa, Y. Takagi and T. Yokoyama, *Spin reorientation transitions of Ni/Pd(111) films induced by Fe deposition*, Phys. Rev. B **81** (2010) 214442.
- [143] M. Wasniowska, N. Janke-Gilman, W. Wulfhekel, M. Przybylski and J. Kirschner, *Growth and morphology of Cobalt thin films on Pd(1 1 1)*, Surf. Sci. **601** (2007) 3073-3081.
- [144] R.P. Reed and R.E. Schramm, *Lattice Parameters of Martensite and Austenite in Fe-Ni Alloys*, J. Appl. Phys. **40** (1969) 3453-3457.
- [145] T. Nishizawa and K. Ishida, *The Co-Ni (Cobalt-Nickel) system*, Bull. Alloys Phase Diagr. T. **4** (1983) 390-395.
- [146] A. Amoddeo, L.S. Caputi and E. Colavita, *Carbon Auger lineshapes on Ni(111) surface: evidence for new phases*, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., **62** (1993) 263-272.

- [147] M. Zhou, F.L. Pasquale, P.A. Dowben, A. Boosalis, M. Schubert, V. Darakchieva, R. Yakimova, L. Kong and J.A. Kelber, *Direct graphene growth on $\text{Co}_3\text{O}_4(111)$ by molecular beam epitaxy*, J. Phys.: Condens. Matter **24** (2012) 072201.
- [148] M.P. Seah and W.A. Dench, *Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electrons inelastic mean free paths in solids*, Surf. Interface Anal., **1** (1979) 2-11.
- [149] J.M. Soler, E. Artacho, J.D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón and D. Sánchez-Portal, *The SIESTA method for ab initio order- N materials simulation*, Phys. Condens. Matter. **14** (2002) 2745–2779.
- [150] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865–3868.