

13,18

## Синтез и электронная структура графена на пленке никеля, адсорбированной на графите

© Е.В. Жижин<sup>1,2</sup>, Д.А. Пудиков<sup>1,2</sup>, А.Г. Рыбкин<sup>1,2</sup>, П.Г. Ульянов<sup>1,2</sup>, А.М. Шикин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Ресурсный центр „Физические методы исследования поверхности“  
Санкт-Петербургского государственного университета,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: evgeny\_liquid@mail.ru

(Поступила в Редакцию 25 марта 2015 г.)

Методами фотоэлектронной спектроскопии исследован процесс формирования графена на поверхности тонкой пленки Ni на подложке высокоориентированного пиролитического графита. Показано, что образование графена проходит через фазу поверхностного карбида никеля со стехиометрией Ni<sub>2</sub>C, формирующегося уже при температуре 180°C. Карбидная фаза при последующем нагреве трансформируется в графеновый монослой, сильно связанный с поверхностью. Проведен тщательный анализ всех переходных фазовых процессов исходя из тонкой структуры фотоэлектронных линий. Также представлены данные исследования морфологии поверхности при помощи атомно-силовой микроскопии. Особо подчеркивается, что достоинством исследуемого метода „твердотельного“ источника углерода является возможность формирования графена при более низких температурах (по меньшей мере при 280°C), чем при крекинге углеродсодержащих газов, требующем температуры порядка 400–500°C.

Работа выполнена в рамках НИР № 15.61.202.2015 и 11.38.271.2014.

### 1. Введение

Разработке методов синтеза и исследованию электронной структуры графена посвящено множество работ вследствие его выдающихся физико-химических свойств [1–5]. Уникальные транспортные свойства (максимальная подвижность электронов среди всех известных материалов) делают графен перспективным для применения в самых различных приложениях, в частности в качестве будущей основы нанoeлектроники и возможной замены кремния в интегральных микросхемах [1,2,6]. К наиболее перспективным направлениям применения графена относят сверхбыстрые электронные схемы [2], фотодетекторы [7], считывание последовательности одной молекулы ДНК [8] и т.д.

Коммерческое использование графена предполагает разработку высокоэффективных и экономически выгодных методов синтеза графена при низких температурах. В настоящее время наиболее распространенными методами синтеза графена являются механическое отщепление от монокристалла графита [1–3], метод каталитической реакции крекинга углеродсодержащих газов на поверхности монокристаллических пленок и монокристаллов переходных металлов [9–15], а также метод термической графитизации поверхности монокристалла карбида кремния [16,17]. Среди них широкое применение на практике получил метод каталитической реакции крекинга углеродсодержащих газов. В частности, крекинг пропилена (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) на поверхности монокристаллической пленки Ni(111) за счет хорошей согласованности параметров кристаллической решетки графена

и Ni(111) приводит к формированию эпитаксиального, хорошо упорядоченного графена по всей поверхности пленки [9–15,18,19]. При этом хорошо известно [9–12], что реакция синтеза является самоограничивающейся и на поверхности образуется однослойный графен. Это обстоятельство выгодно отличает данный метод от других, где высока вероятность формирования многослойного графена.

В настоящее время в литературе развернута широкая дискуссия о деталях механизма синтеза графенового монослоя посредством крекинга углеродсодержащих газов, особенно на поверхности Ni(111) [20–23].

Предполагается, что формирование графенового монослоя идет через каталитическое разложение молекул углеводородов на поверхности Ni(111) при температурах подложки 400–600°C с одновременным растворением атомов углерода в объеме никелевой пленки. Последующее понижение температуры подложки до комнатной приводит к сегрегации и накоплению атомов углерода на поверхности пленки Ni(111) [22,23]. Выделение монослойного углеродного покрытия при понижении температуры обусловлено ограниченной растворимостью атомов углерода в объеме никеля. Другим механизмом формирования графенового монослоя на поверхности Ni(111) предполагается образование карбида никеля Ni<sub>2</sub>C в приповерхностном слое с последующей трансформацией при определенных температурах [20,21].

Настоящая работа посвящена изучению аспектов синтеза графенового монослоя на поверхности Ni(111) за счет сегрегации и накопления атомов углерода на

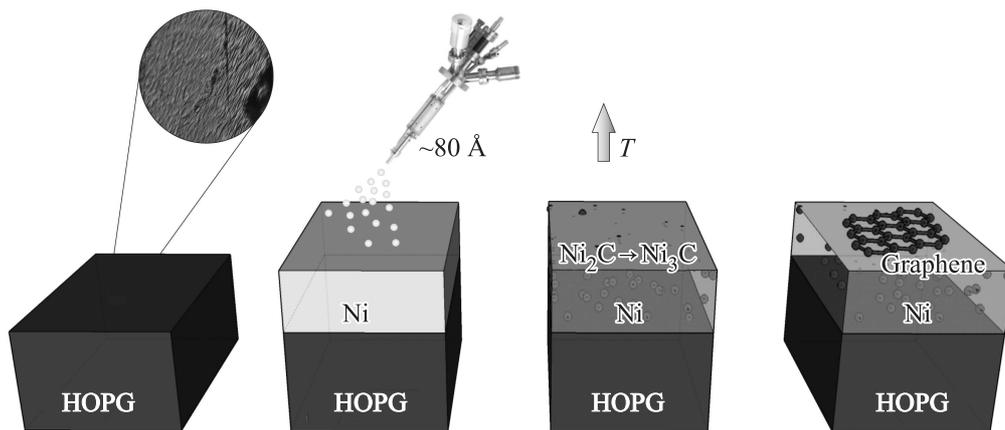


Рис. 1. Модельное представление методики синтеза графена на основе процесса сегрегации.

поверхности. При этом атомы углерода поступают на поверхность Ni(111) „снизу“ от углеродсодержащей подложки в отличие от метода крекинга, где атомы углерода адсорбируются („сверху“) из газовой фазы. В качестве такой подложки был выбран высокоориентированный пиролитический графит (HOPG). В работе показано, что процесс сегрегации сопровождается формированием фазы внутренней карбидизации никелевой пленки с последующей трансформацией в однослойный и многослойный графен. Изучение этого процесса проводилось за счет анализа тонкой структуры, интенсивностей и химических сдвигов компонент линии C 1s с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). С другой стороны, данное исследование можно рассматривать как изучение возможностей нового метода синтеза графена на поверхности Ni(111) — метода „твердотельного“ внутреннего источника атомов углерода [24], который позволяет понижать необходимую температуру синтеза графенового слоя и тем самым увеличивать эффективность данного метода по сравнению с другими.

## 2. Эксперимент

В качестве монокристаллической ориентирующей подложки для проведения синтеза использовался HOPG. Получение чистой поверхности HOPG происходило в два этапа: 1) предварительное отшелушивание поверхности с последующим скальванием в условиях сверхвысокого вакуума при  $\sim 1 \cdot 10^{-9}$  mbar; 2) обезгаживание при температуре  $\sim 700^\circ\text{C}$  до давления лучше чем  $\sim 5 \cdot 10^{-9}$  mbar. После этого проводился контроль качества поверхности HOPG по всей поверхности образца с помощью фотоэлектронной спектроскопии в области C 1s-электронного уровня. На чистую поверхность HOPG осаждалась пленка Ni(111) толщиной около 70–80 Å со скоростью  $\sim 1.5$  Å/min. Толщина пленки оценивалась с помощью кварцевых микровесов.

Экспериментальные исследования были проведены в ресурсном центре „Физические методы исследования

поверхности“ на комплексном фотоэлектронном и растровом Оже-электронном спектрометре Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi. Анализ электронной структуры в процессе синтеза проводился с помощью РФЭС и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС).

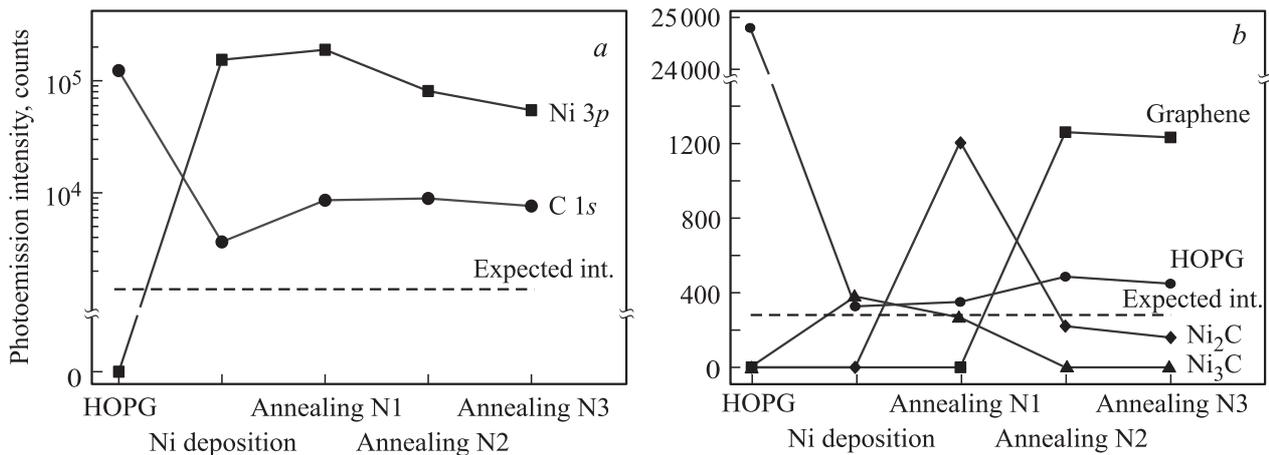
Метод формирования графена основан на процессе сегрегации атомов углерода [24] при термическом воздействии (рис. 1). Система Ni/HOPG отжигалась при различных температурах (180, 280, 330,  $380^\circ\text{C}$ ) в течение 15 min при давлении лучше чем  $\sim 4 \cdot 10^{-9}$  mbar. Контроль температуры системы осуществлялся с помощью однолучевого инфракрасного пирометра Keller MSR PZ20 AF02 и термопары, смонтированной непосредственно на образце.

Для записи фотоэлектронных спектров остовных линий и валентной зоны использовались лабораторные источники монохроматизированного рентгеновского излучения ( $\text{AlK}_\alpha$ ) с энергией фотонов 1486.6 eV и ультрафиолетовый источник (He II) с энергией фотонов 40.8 eV. Исследования проводились при комнатной температуре в условиях сверхвысокого вакуума порядка  $5 \cdot 10^{-10}$  mbar. Энергетическое разрешение составляло  $\sim 100$  meV.

На последней стадии синтеза графена образец был перенесен через атмосферу в модуль сканирующего зондового микроскопа Solver Pro-M для получения информации о рельефе и фазовом контрасте поверхности с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме. Для записи изображений использовались кремниевые кантилеверы NSG 01 с коэффициентом жесткости  $k = 5.1$  N/m. Радиус кривизны кончика острия составлял 10 nm. Для обработки экспериментальных данных использовалась программа Image Analysis.

## 3. Экспериментальные результаты

На рис. 2, а представлены изменения интегральной интенсивности остовных линий C 1s и Ni 3p в процессе



**Рис. 2.** Соотношение интенсивностей линий и компонент на различных этапах формирования системы. *a* — интенсивности  $C 1s$ - и  $Ni 3p$ -линий, *b* — интенсивности различных компонент  $C 1s$ -линии. Штриховой прямой показан теоретический уровень интенсивности углеродного пика подложки после напыления пленки Ni.

синтеза графена. После осаждения пленки никеля на поверхность HOPG доминирующими линиями в спектре РФЭС оказываются остовные линии никеля. При этом величина интенсивности линии  $C 1s$  уменьшается примерно на два порядка за счет ослабления РФЭС-сигнала от подложки из-за вышележащего слоя никеля. На рис. 2, *a* для сравнения показана также штриховой линией расчетная величина интенсивности, соответствующая экспоненциальному ослаблению сигнала от подложки для энергии фотонов 1486.6 eV. Расчетная и измеренная интенсивности несколько отличаются друг от друга, что может свидетельствовать о том, что на поверхности системы непосредственно после осаждения пленки никеля находится углерод в виде углеродсодержащих молекул. При этом расчетная и измеренная интенсивности — величины одного порядка, что указывает на то, что пленка никеля на поверхности HOPG лежит сплошным слоем, без локальных разрывов.

После отжига системы при различных температурах интенсивность линии  $C 1s$  увеличивается, а структура спектра модифицируется, что свидетельствует о выходе атомов углерода на поверхность системы и образовании химических связей между углеродом и никелем.

На рис. 2, *b* показаны изменения интенсивности различных компонент в разложении линии  $C 1s$  при отжиге от 180 до 380 °C. Пояснения представлены далее в ходе интерпретации данных РФЭС (рис. 3).

Процесс формирования графена наглядно демонстрируют данные РФЭС. На рис. 3 показаны детальные изменения структуры линии  $C 1s$  в процессе отжига системы Ni/HOPG при различных температурах. Линия  $C 1s$  исходной поверхности HOPG имеет однокомпонентную структуру с энергией связи 284.5 eV, которая также свойственна монокристаллическому графиту (рис. 3, *a*).

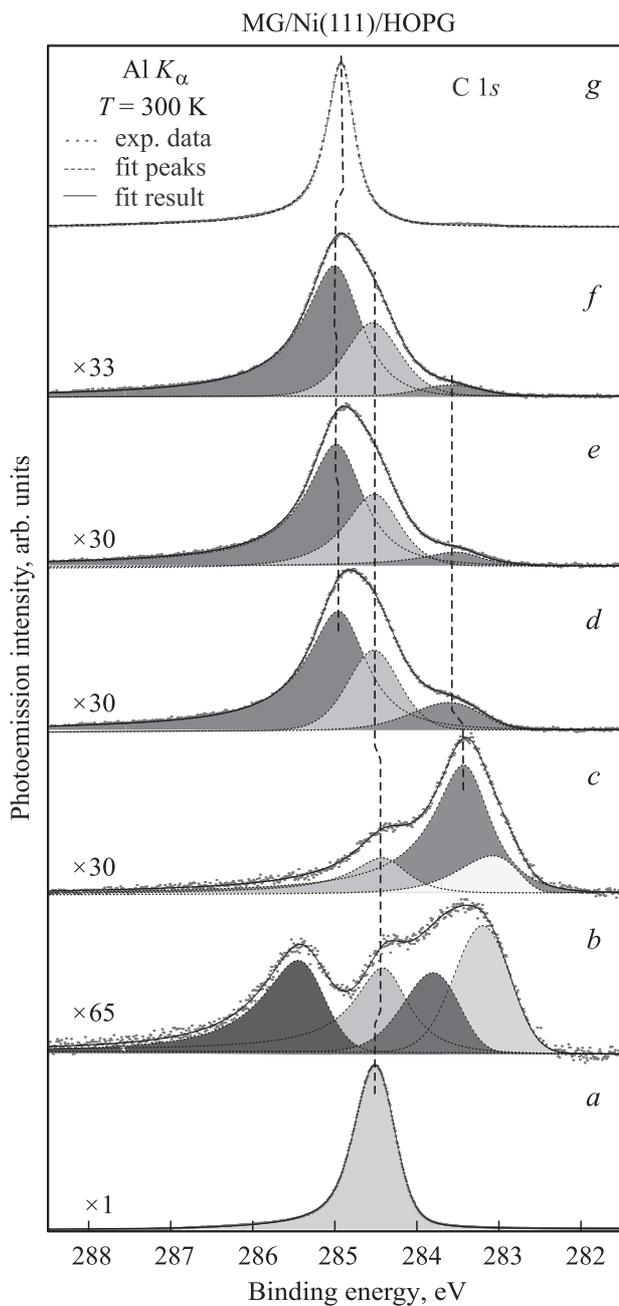
Как уже отмечалось, после осаждения слоя никеля интенсивность линии  $C 1s$  существенно уменьшается, и в ее структуре можно выделить четыре компонента

(рис. 3, *b*). Одну из компонент с энергией 284.4 eV можно отнести к ослабленному пику подложки HOPG. Следует отметить, что полуширина и энергетическое положение данной компоненты отличается от параметров пика исходной поверхности на 0.1 eV. Эта несогласованность может соответствовать вкладу углеродных атомов внутри пленки и на поверхности, характеризующихся C—C-связями.

Другая компонента при энергии связи 285.4 eV может соответствовать молекулам углеродсодержащих газов, адсорбированным на поверхности в процессе напыления никеля и связанным с поверхностью Ni(111). Зачастую эту компоненту относят к поврежденным альтернативным углеводородным структурам [25] или дефектам свободных радикалов [26], т.е. атомам углерода в адсорбированных на поверхности углеродсодержащих молекулах, находящимся в  $sp^3$ -гибридизованном состоянии, что согласуется с нашей интерпретацией природы данного пика.

Компонента с энергией связи 283.2 eV соответствует формированию карбидоподобных связей между атомами углерода и никеля [20,21]. Возможно формирование двух типов карбидов со стехиометрией  $Ni_2C$  и  $Ni_3C$  [27]. Согласно фазовой диаграмме [27], в условиях повышенной концентрации никеля на поверхности наиболее вероятным является формирование карбида со стехиометрией  $Ni_3C$ . Концентрация никеля на поверхности для этой стадии составляет ~ 89 at.%. В связи с этим можно предположить, что компонента с энергией связи 283.2 eV соответствует формированию карбида данной стехиометрии. Последняя компонента (при энергии связи 283.8 eV) соответствует атомам углерода, растворенным в пленке никеля, образовавшимся в процессе напыления [21].

Первый низкотемпературный отжиг при 180 °C (рис. 3, *c*) приводит к существенным изменениям в структуре  $C 1s$ -линии. Исчезает компонента при энергии

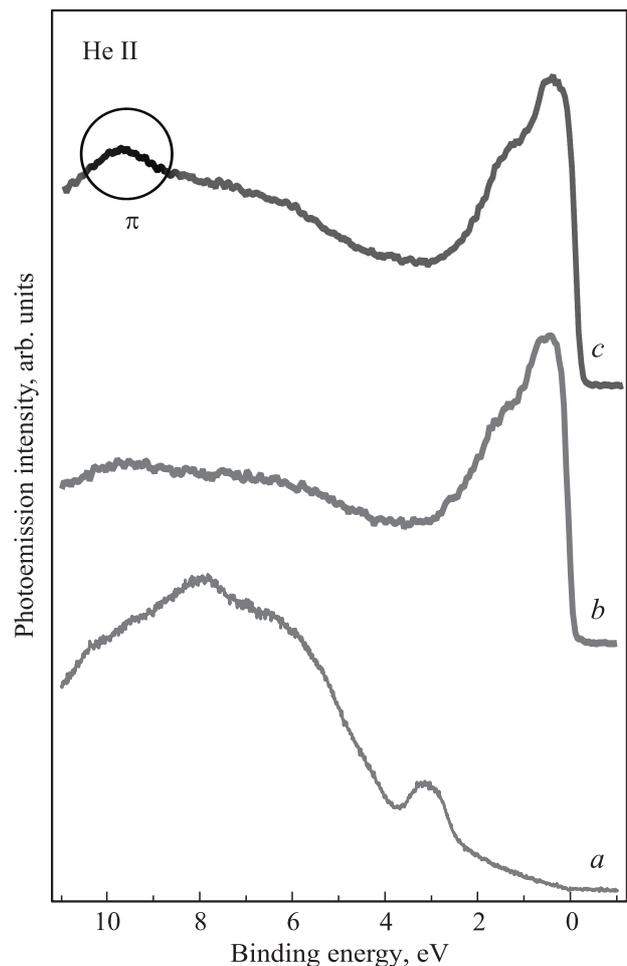


**Рис. 3.** Спектры РФЭС, записанные на различных стадиях формирования исследуемой системы. Пояснения см. в тексте.

связи 285.4 eV, что свидетельствует об интенсивной десорбции молекул углеродсодержащих газов с поверхности осажденной пленки никеля. Одновременно с этим происходят структурные изменения в области энергии связи, соответствующей формированию карбидной фазы. Интенсивность компонента при энергии связи 283.2 eV уменьшается, а пик при 283.8 eV исчезает. Вместо этого появляется компонента при энергии 283.5 eV. Согласно результатам работы [21], пик с данной энергией связи соответствует формированию карбида никеля со стехиометрией  $\text{Ni}_2\text{C}$ . Компонента с энергией связи 283.5 eV

становится доминирующей по отношению к остальным, что свидетельствует об интенсивном формировании карбида никеля на поверхности HOPG уже при данной температуре. Интенсивность пика при энергии связи 284.5 eV несколько уменьшается, а его полуширина не меняется по сравнению с наблюдавшейся на предыдущей стадии.

Отжиг при температуре 280°C (рис. 3, d) приводит к появлению в структуре линии C 1s компоненты при энергии связи 284.9 eV, соответствующей формированию графенового монослоя. При этом происходит образование сильной гибридной связи с поверхностью никеля [9–12]. Подобное взаимодействие свойственно монослою графена, сформированному на поверхности Ni(111) при крекинге пропилена (рис. 3, g). Энергия связи в данном случае составляет 284.9 eV [9–12]. В нашем случае появление этого пика является индикатором формирования графена на поверхности никеля. Интенсивность компонента с энергией связи 283.5 eV, соответствующей карбидной фазе, начинает существенно умень-



**Рис. 4.** Спектры УФЭС вблизи уровня Ферми на различных стадиях формирования исследуемой системы. *a* — HOPG, *b* — после прогрева системы при 180°C, *c* — после прогрева системы при 380°C.

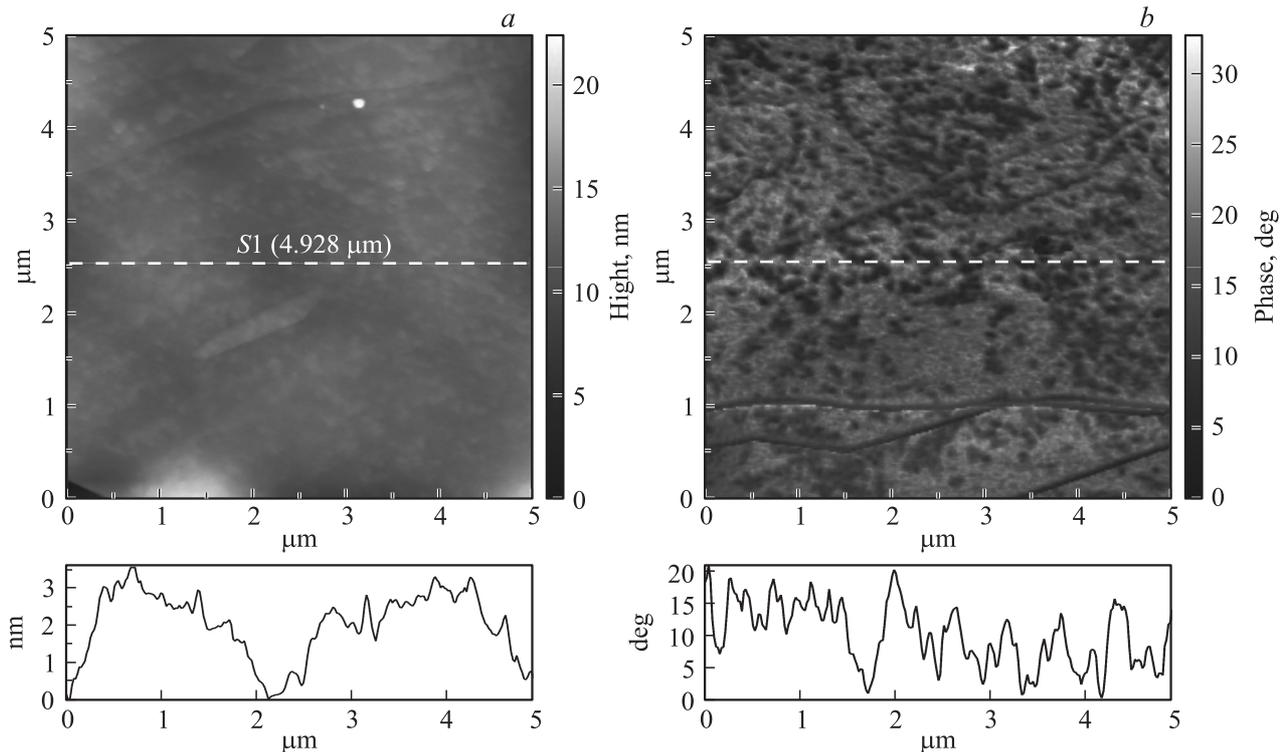


Рис. 5. АСМ-изображения поверхности системы после прогрева 380°C. *a* — рельеф, *b* — фаза.

шаться. Этот факт свидетельствует о перераспределении атомов углерода на поверхности и в приповерхностном слое системы. Атомы углерода из объема и карбидной фазы накапливаются на поверхности и формируют графеновый монослой. Количественная оценка толщины углеродной пленки на поверхности системы дает значение  $\sim 0.87$  монослоя (ML) или 0.29 nm.

Помимо указанных выше компонент в структуре линии C 1s содержится компонента при энергии связи 284.5 eV. Интенсивность данного пика несколько увеличивается по сравнению с наблюдаемой при предыдущем прогреве, а также происходит сдвиг на 0.1 eV в сторону увеличения энергии связи. Как отмечалось ранее, данную компоненту можно соотнести с сигналом от подложки HOPG. Однако измеренная интенсивность больше, чем ожидалось исходя из оценки ослабления для данной толщины пленки. Мы полагаем, что этот пик может также являться индикатором формирования C–C-графитоподобных соединений со слабой связью между слоями.

Зачастую изменение энергии пика от 284.9 до 284.5 eV свидетельствует о переходе монослоя графена, сильно связанного с подложкой, к двухслойному и многослойному графену на поверхности со слабой связью между слоями. Формирование карбидного слоя между графеном и никелевой пленкой также приводит к ослаблению взаимодействия между ними. Таким образом, наличие компоненты при энергии связи 284.5 eV также может соответствовать формированию на поверхности областей,

где сформированный графеновый монослой расположен на приповерхностном карбиде или где формируется второй слой графена, т.е. в этом случае графен слабо связан с никелевым слоем, а энергия связи близка к значению для квазисвободного графена.

Последующие прогревы системы Ni/HOPG при температурах 330 и 380°C приводят к дальнейшему пропорциональному перераспределению интенсивностей от карбидной к графеновой составляющей (рис. 3, *e, f*), т.е. имеют место дальнейший переход и перераспределение атомов углерода из карбидной фазы в приповерхностном слое к графеновому монослою на поверхности системы. Компонента с энергией связи 284.5 eV при этом незначительно уменьшает свою интенсивность. На основе количественной оценки толщина углеродной пленки на поверхности системы составляет  $\sim 1.37$  и  $\sim 1.44$  ML или 0.47 и 0.48 nm соответственно.

Формирование графена на конечной стадии синтеза и отсутствие локальных разрывов осажденной пленки никеля было также подтверждено с помощью УФЭС. На рис. 4 представлены интегрированные по углам фотоэмиссионные спектры валентной зоны для исходной поверхности HOPG и системы, формируемой после отжига при температурах 180 и 380°C. Спектр исходной поверхности HOPG (рис. 4, *a*) характеризуется явно выраженным пиком  $\pi$ -состояний при энергии связи 8 eV, пиком  $\sigma$ -состояний при энергии 3 eV, а также отсутствием интегрированных состояний заметной интенсивности на уровне Ферми. После осаждения пленки никеля

толщиной 80 Å и последующего отжига при температуре 180°C вблизи уровня Ферми с энергиями связи в диапазоне 0–2 eV формируются  $3d$ -состояния никеля (рис. 4, *b*). При этом в диапазоне энергий 4–11 eV нет ярко выраженных состояний, что согласуется с отсутствием на данном этапе на поверхности образца упорядоченной углеродной фазы. После прогрева системы при температуре 380°C в соответствующем спектре УФЭС (рис. 4, *c*) кроме  $d$ -состояний Ni-пленки вблизи уровня Ферми также появляется пик  $\pi$ -состояний при энергии связи 10 eV, характерной для графена непосредственно на поверхности никеля [9–12]. Сдвиг энергии связи пика по сравнению с HOPG обусловлен сильной связью графена с никелевой подложкой [9–12]. При этом пик с энергией связи 8 eV, который свойствен открытой поверхности HOPG, в спектре валентной зоны не проявляется, т. е. система представляет собой сплошную пленку никеля на подложке HOPG с монослоем графена (monolayer graphene — MG) на поверхности никелевой пленки.

Для анализа морфологии сформированной системы MG/Ni/HOPG методом АСМ образец был перенесен через атмосферу в модуль сканирующего зондового микроскопа. На рис. 5, *a* представлено АСМ-изображение поверхности системы размером  $5 \times 5 \mu\text{m}$  на конечной стадии эксперимента. Внизу приведен соответствующий профиль поверхности, измеренный вдоль линии, показанной на основном рисунке.

Наблюдаются участки разного контраста, что может свидетельствовать о некоторой неоднородности толщины пленки никеля. Это может быть вызвано как тем, что подложка HOPG после скола в условиях сверхвысокого вакуума имела не ровную, а несколько волнистую поверхность, так и тем, что пленка могла напылиться неоднородно. Однако диапазон перепада высот не превышает 3.5 nm при интегральной толщине 80 Å. Из этого следует, что разрывов пленки нет даже после выноса на воздух. При этом можно заметить, что вся поверхность образца покрыта мелкими порами, различающимися между собой по высоте. Однако, как можно видеть из профиля поверхности, разница толщин пленки в разных порах не превышает 1 nm.

Для более точного определения размера пор обратимся к рис. 5, *b*, на котором приведено изображение фазового контраста поверхности. Фазовая составляющая АСМ-сигнала более чувствительна к таким особенностям поверхности, как ориентация, структура доменов, их элементный состав и др. На данном рисунке поры на поверхности отчетливо видны, и их размер, как видно из соответствующего фазового профиля, не превышает нескольких десятков нанометров.

Таким образом, формирование графена на поверхности проходит через фазу поверхностного карбида никеля с последующей трансформацией в графеновый монослой. Простое накопление атомов углерода на поверхности системы за счет сегрегации при нагревании образца менее вероятно.

## 4. Заключение

Методами РФЭС и УФЭС исследован процесс формирования графена на поверхности Ni/HOPG. Показано, что формирование графена на поверхности проходит через фазу поверхностного карбида никеля со стехиометрией Ni<sub>2</sub>C с последующей трансформацией в графеновый монослой. Взаимодействие графена с никелевой пленкой оказывается сильным, как и при крекинге углеродсодержащих газов. Формирование графенового монослоя начинается уже при температуре 280°C, а карбидная фаза в приповерхностной области интенсивно формируется уже при температуре 180°C.

Формирование карбидной фазы на поверхности системы и ее трансформация в графеновый монослой происходят независимо от того, имеет ли место крекинг углеродсодержащих газов на поверхности или углерод поступает из объема (от внутренней границы никелевого слоя при контакте, например, с HOPG), т. е. механизм накопления углерода на поверхности никелевой пленки путем простой сегрегации из объема или выделения углерода (в виде графена) на поверхности при остывании образца не является преобладающим.

Отличительной особенностью использования метода „твердотельного“ источника углерода является возможность формирования графена при более низких температурах (по меньшей мере при 280°C), чем при крекинге углеродсодержащих газов.

Данная работа выполнена на оборудовании ресурсного центра Научного парка СПбГУ „Физические методы исследования поверхности“.

## Список литературы

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov. *Nature* **438**, 197 (2005).
- [2] A.K. Geim, K.S. Novoselov. *Nature Mater.* **6**, 183 (2007).
- [3] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [4] A.K. Geim, A.H. MacDonald. *Phys. Today* **60**, 35 (2007).
- [5] M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, A.K. Geim. *Nature Phys.* **2**, 620 (2006).
- [6] Z. Chen, Y.M. Lin, M.J. Rooks, P. Avouris. *Physica E* **40**, 228 (2007).
- [7] F. Xia, T. Mueller, Y.M. Lin, A. Valdes-Garcia, P. Avouris. *Nature Nanotechnol.* **4**, 839 (2009).
- [8] H.W.Ch. Postma. *Nano Lett.* **10**, 420 (2010).
- [9] A.M. Shikin, G.V. Prudnikova, V.K. Adamchuk, F. Moresco, K.-H. Rieder. *Phys. Rev. B* **62**, 13 202 (2000).
- [10] Yu.S. Dedkov, A.M. Shikin, V.K. Adamchuk, S.L. Molodtsov, C. Laubschat, A. Bauer, G. Kaindl. *Phys. Rev. B* **64**, 035 405 (2001).
- [11] А.М. Шикин, В.К. Адамчук, К.Х. Ридер. *ФТТ* **51**, 2251 (2009).
- [12] А.А. Попова, А.М. Шикин, А.Г. Рыбкин, Д.Е. Марченко, О.Ю. Вилков, А.А. Макарова, А.Ю. Варыхалов, О. Rader. *ФТТ* **53**, 2409 (2011).

- [13] A. Varykhalov, J. Sánchez-Barriga, A.M. Shikin, C. Biswas, E. Vescovo, A. Rybkin, D. Marchenko, O. Rader. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 157 601 (2008).
- [14] A.M. Shikin, A.G. Rybkin, D. Marchenko, A.A. Rybkina, M.R. Scholz, O. Rader, A. Varykhalov. *New J. Phys.* **15**, 013 016 (2013).
- [15] A. Varykhalov, M.R. Scholz, T.K. Kim, O. Rader. *Phys. Rev. B* **82**, 121 101 (2010).
- [16] K.V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G.L. Kellogg, L. Ley, J.L. McChesney, T. Ohta, S.A. Reshanov, J. Röhrl, E. Rotenberg, A.K. Schmid, D. Waldmann, H.B. Weber, T. Seyller. *Nature Mater.* **8**, 203 (2009).
- [17] K.V. Emtsev, F. Speck, T. Seyller, L. Le, J.D. Riley. *Phys. Rev. B* **77**, 155 303 (2008).
- [18] D. Usachov, A. Fedorov, O. Vilkov, B. Senkovskiy, V.K. Adamchuk, L.V. Yashina, A. Volykhov, M. Farjam, N.I. Verbitskiy, A. Grueneis, C. Laubschat, D.V. Vyalikh. *Nano Lett.* **14**, 4982 (2014).
- [19] Д.Ю. Усачёв, А.В. Фёдоров, О.Ю. Вилков, А.В. Ерофеевская, А.С. Вопилов, В.К. Адамчук, Д.В. Вялых. *ФТТ* **57**, 5, 1024 (2015).
- [20] J. Lahiri, T. Miller, L. Adamska, I.I. Oleynik, M. Batzill. *Nano Lett.* **11**, 518 (2011).
- [21] L.L. Patera, C. Africh, R.S. Weatherup, R. Blume, S. Bhardwaj, C. Castellarin-Cudia, A. Knop-Gericke, R. Schloegl, G. Comelli, S. Hofmann, C. Cepek. *ACS Nano* **7**, 7901 (2013).
- [22] Q. Yu, J. Lian, S. Siriponglert, H. Li, Y.P. Chen, S.-S. Pei. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 113 103 (2008).
- [23] G. Odahara, S. Otani, C. Oshima, M. Suzuki, T. Yasue, T. Koshikawa. *Surf. Sci.* **605**, 1095 (2011).
- [24] X. Mingsheng, F. Daisuke, S. Keisuke, W. Eiichiro, H. Nobutaka. *Cond-mat.mtrl-sci*; arXiv:1006.5085 (2010).
- [25] D.Q. Yang, E. Sacher. *Langmuir* **22**, 860 (2006).
- [26] F. Ravani, K. Papagelis, V. Dracopoulos, J. Parthenios, K.G. Dassios, A. Siokou, C. Galiotis. *Thin Solid Films* **527**, 31 (2013).
- [27] V.K. Portnoi, A.V. Leonov, S.N. Mudretsova, S.A. Fedotov. *Phys. Met. Metallogr.* **109**, 2, 153 (2010).