

INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE DEZVOLTARE
PENTRU FIZICA MATERIALELOR

Raport Științific Sintetic 2020

pe toată perioada de execuție a proiectului

Contract PN-III-P1-1.1-PD-2016-1322 nr. 117/2018

*„Originea histerezisului rezistenței în straturi de grafenă depuse pe
substraturi feroelectrice”*

HYSGRAFERRO

Director Proiect

Dr. Nicoleta G. Apostol

Etapele: 1, 2 și 3

Perioada de execuție raportată: 1.04.2018 – 30.11.2020

Etapa 1 (1.04.2018 – 31.12.2018) Microscopie și spectroscopie cu efect tunel pe straturi subțiri feroelectrice și pe depuneri de tip grafenă sintetizate pe acestea. (D1) Imagini STM dovedind că grafena a fost sintetizată pe substraturile feroelectrice; (D2) Spectre XPS dovedind stoichiometria substratului, absența contaminării și o stare bine definită de polarizare; (D3) Spectre de fotoemisie (ARUPS) dovedind structura electronică de bandă a grafenei.

Aplicații intens studiate sunt legate de faptul că grafena poate fi privită ca un semimetal perfect cu mobilitate mare de purtători de sarcină, rezultând structuri care implică canale de conducție de grafenă ca fiind candidați adecvați pentru tranzistori cu efect de câmp de înaltă frecvență [1]. Prin aplicarea unui câmp electric perpendicular aplicat grafenei se pot controla proprietățile electronice necesare aplicațiilor logice [2]. Creșterea sau transferul grafenei pe feroelectrice poate fi o soluție valoroasă pentru dispozitive ingineresti cu ajustarea stării on/off controlată de polarizarea substratului. Tranzistorii cu efect de câmp pe bază de grafenă preparați pe substraturi monocristaline de zirco-titanat de plumb, de înaltă calitate, $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) prezintă o creștere a mobilității, de până la 10 ori mai mult (până la $105 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) comparativ cu dispozitive bazate pe SiO_2 - grafenă [3,4]. Se așteaptă un ciclu de histerezis al rezistenței datorită ecranării cu participarea purtătorilor din stratul de grafenă a câmpului de depolarizare datorat stării feroelectrice a substratului [5], dar cel mai adesea este observant un comportament anti-histeretic [6-8]. Acesta a fost atribuit chimiei complexe de suprafață a feroelectricului, moleculelor adsorbite înainte de transferul grafenei sau interfeței între grafenă și stratul feroelectric [6-8]. Originea anti – histerezisului este un subiect controversat, ceea ce justifică eforturile de a sintetiza grafenă pe feroelectrice în medii ultra curate [9], cum ar fi folosirea depunerii de carbon prin epitaxie cu fascicul molecular (carbon molecular beam epitaxy - CMBE). Principalul obiectiv al proiectului este investigarea proceselor elementare care se petrec atunci când carbonul este adsorbit, desorbit sau reacționează pe suprafețe feroelectrice monocristaline, atomic curate, bine caracterizate, sintetizate prin depunere din pulsuri laser (pulsed laser deposition, PLD). Un prim pas în acest studiu este obținerea unor suprafețe feroelectrice atomic curate, bine caracterizate. Apoi, gasite condițiile optime de obtinere a grafenei pe feroelectrice, se verifica prin XPS, ARUPS și STM, stoichiometria și absența contaminării și o stare de polarizare bine definite, imagini dovedind că grafena a fost sintetizată pe substraturile feroelectrice.

Experimentele s-au efectuat la linia de sincrotron CoSMoS de la Elettra-Trieste, în cadrul unui experiment la care au participat Directorul de Proiect, sub îndrumarea mentorului.

Au fost efectuate experimente de spectroscopie de fotoelectroni pe straturi subțiri de zirco-titanat de plumb $\text{PbZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ (PZT), de grosime 50 nm, crescute pe un substrat izolator, $\text{SrTiO}_3(001)$ (STO). Proba a fost investigată imediat după introducerea în incinta de analiză, apoi a fost supusă și unei proceduri de curățare prin încălzire la $400 \text{ }^\circ\text{C}$ în atmosferă de oxigen, la o presiune de 5×10^{-5} mbar, folosindu-se rețeta din [10,11]. Acest tip de tratament permite obținerea unei suprafețe de PZT (001) cristaline curate, fiind utilizat și în studii anterioare [12,13].

Dupa verificarea prin XPS ca proba nu prezintă contaminare și măsurarea nivelurilor profunde de interes, s-a început evaporarea C (dupa mai multe încercări și găsirea parametrilor pentru depunerea de carbon pe feroelectric), timp 2h, pe proba incalzită la $520 \text{ }^\circ\text{C}$. Apoi, s-a verificat prin XPS și s-au obținut imagini STM care pun în evidență formare de clusteri de carbon pe suprafața feroelectrică. S-au măsurat și spectre de bandă de valență cu rezoluție unghiulară (angle resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy, ARUPS) pentru a vedea în ce măsură structura electronică a straturilor formate seamănă cu aceea a grafenei. S-a mai efectuat și un alt experiment, inducere de feromagnetism în Mn imersat în PZT(001), care va fi descris în finalul acestui Raport.

În Figura 1 s-au reprezentat nivelurile profunde pentru proba abia introdusă în incintă, după tratamentul de curățare și după depunerea de C. Spectrele XPS au fost deconvolute cu profile Voigt, mai puțin spectrele carbonului, unde s-au folosit profile asimetrice de tip Doniach-Šunjić.

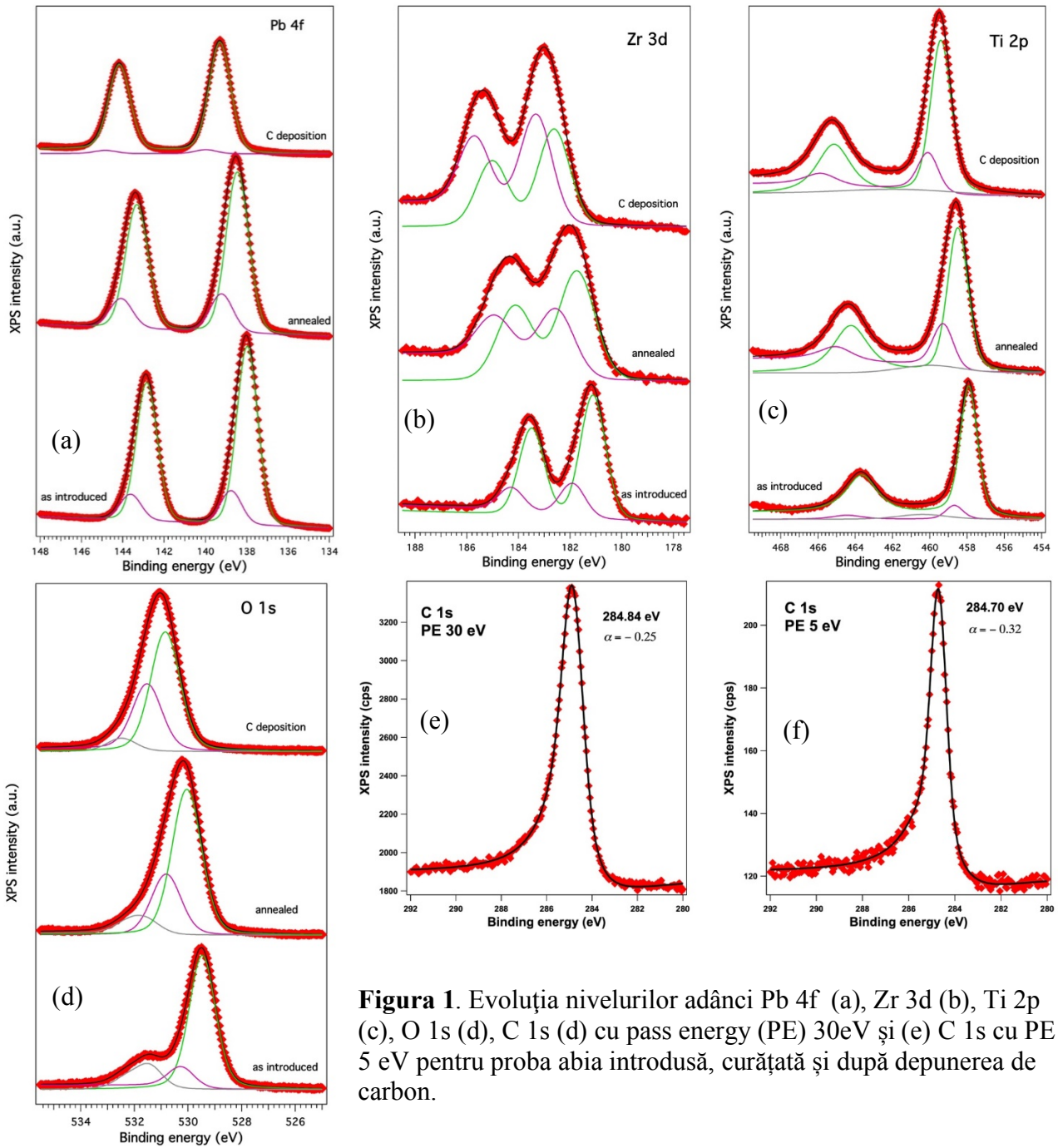


Figura 1. Evoluția nivelurilor adânci Pb 4f (a), Zr 3d (b), Ti 2p (c), O 1s (d), C 1s (d) cu pass energy (PE) 30eV și (e) C 1s cu PE 5 eV pentru proba abia introdusă, curățată și după depunerea de carbon.

Proba Parametru	PZT "as introduced" (001)	PZT "annealed"	PZT "C deposition"
[Pb]/[Zr + Ti]	1,55	1,03	0,57
[Zr]/[Zr + Ti]	0,21	0,215	0,21
[O]/[Zr + Ti]	2,24	2,15	1,94
Pb 4f _{7/2} (c1) (eV)	137,98	138,45	139,30
Pb 4f _{7/2} (c2) (eV)	138,76	139,22	139,97
Polarizare	P ⁽⁺⁾	P ⁽⁺⁾	P ⁽⁺⁾

Tabelul de mai sus prezintă principalele rezultate obținute privind compoziția probei rezultată din rapoartele de intensitate. Se observă că valoarea conținutului de Zr nu variază prea mult de la o probă la alta, fiind apropiată de valoarea teoretică a țintei (0,20), însă se poate observa un deficit de oxigen încă de la început. Anticipăm de pe acum rezultatul obținut prin STM și anume formarea de insule de carbon pe stratul feroelectric.

În continuare, pornindu-se de la intensitățile liniilor XPS, se face o estimare a grosimii insulelor de carbon depuse pe substrat (d , vezi Fig. 2), precum și a fracțiunii ocupate de carbon, pe suprafața, α , pornindu-se de la un model extrem de simplu.

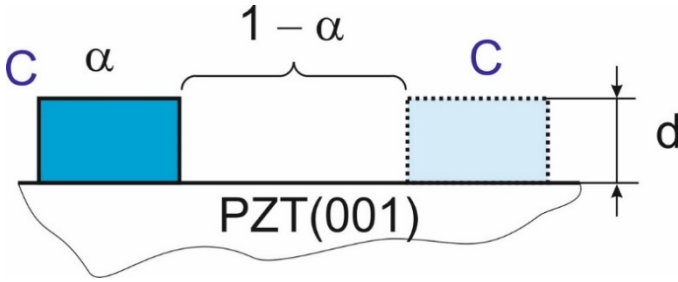


Figura 2. Model de creștere a carbonului sub forma de insule.

Se pornește de la intensitatea integrală a suprafeței curate: $I_{PZT}^{(0)} \approx 61967 \text{ cps} \times \text{eV}$ corespunzând la o densitate superficială de 2,5 atomi/ a^2 , unde $a = 3.86 \text{ \AA}$ este constanta de rețea din plan. Pentru suprafețele terminate în PbO, pe o arie a^2 există 2 atomi; pentru suprafețele terminate în (Zr,Ti)O₂, avem 3 atomi pe a^2 . Din raportul intensităților Pb/(Zr + Ti) apropiat de unitate, rezultă că nu există o singură terminație preferențială, altfel efectele de atenuare ale fotoelectronilor ar da deviații de la unitate (stratul cel mai extern are și ponderea cea mai ridicată în intensitatea fotoemisă). În continuare, se va folosi o densitate medie efectivă de 2,5 atomi pe celula elementară de suprafață de arie a^2 . Pentru grafit, densitatea superficială este 1 atom/ 2.62 \AA^2 ($d \rightarrow \infty$) [14]. Acestei densități atomice i-ar corespunde o intensitate pe care o calculăm pornind de la proporționalitatea:

$$\frac{I_C^{(0)}}{I_{PZT}^{(0)}} = \frac{n_{s,C}^{(0)}}{n_{s,PZT}^{(0)}} = \frac{A_{PZT}^{(0)}/2.5}{A_C^{(0)}}$$

unde $A_{PZT}^{(0)}$ este aria celulei elementare de suprafață a PZT ($a^2 = 3,86 \text{ \AA}^2$), iar $A_C^{(0)}$ este aria ocupată de un atom de carbon în structura grafenei ($2,62 \text{ \AA}^2$). Rezultă că un strat de carbon (grafit) de grosime mult mai mare decât parcursul liber mediu ar trebui să aibă intensitatea:

$$I_C^{(0)} = I_{PZT}^{(0)} \times \frac{3,86^2}{2,5} \times \frac{1}{2,62} = 140959 \text{ eV} \times \text{cps}$$

De aici putem deduce grosimea medie a insulelor de carbon:

$$I_C(d) = I_C^{(0)} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right) \right\}$$

Rezultă

$$d = \lambda \ln\left(\frac{I_C^{(0)}}{I_C^{(0)} - I_C(d)}\right)$$

$\Rightarrow d \approx 18.5 \text{ \AA} \approx 5,5 \text{ ML C}$ (s-a folosit parametrul de rețea $c = 6.7 \text{ \AA}$ pentru grafit hexagonal).

În continuare, se va evalua intensitatea corespunzătoare atomilor din substrat. Presupunem că o fracțiune α din substrat este acoperită cu insule de carbon de grosimea d , iar fracțiunea $1 - \alpha$ este liberă (Fig.2). Intensitatea totală a nivelurilor din substrat va fi:

$$I_{\text{PZT}}(d) = (1 - \alpha)I_{\text{PZT}}^{(0)} + \alpha I_{\text{PZT}}^{(0)} \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right)$$

de unde

$$\alpha = \frac{1 - \frac{I_{\text{PZT}}(d)}{I_{\text{PZT}}^{(0)}}}{1 - \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right)}$$

Rezultă $\alpha \approx 0,20$ acoperire cu C a suprafeței de PZT.

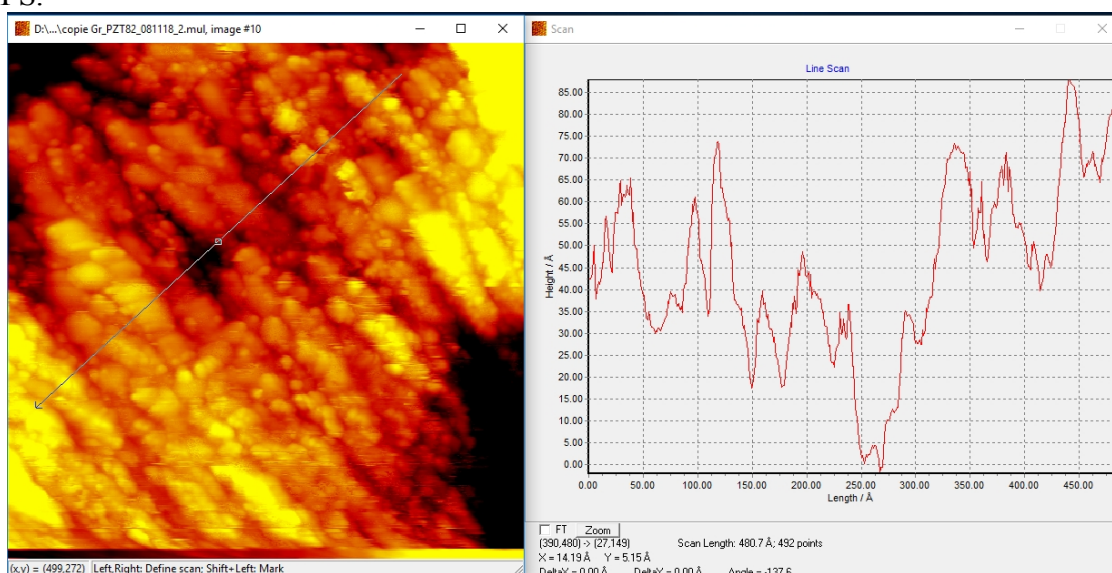
Concluzii parțiale din analiza XPS:

(i) Se obține polarizare $P^{(+)}$ în toate stările probei (după introducere, tratament termic în oxigen, depunere carbon); într-un studiu anterior pe o probă mult mai subțire (20 nm), după tratament în oxigen s-a obținut o polarizare $P^{(-)}$ [11].

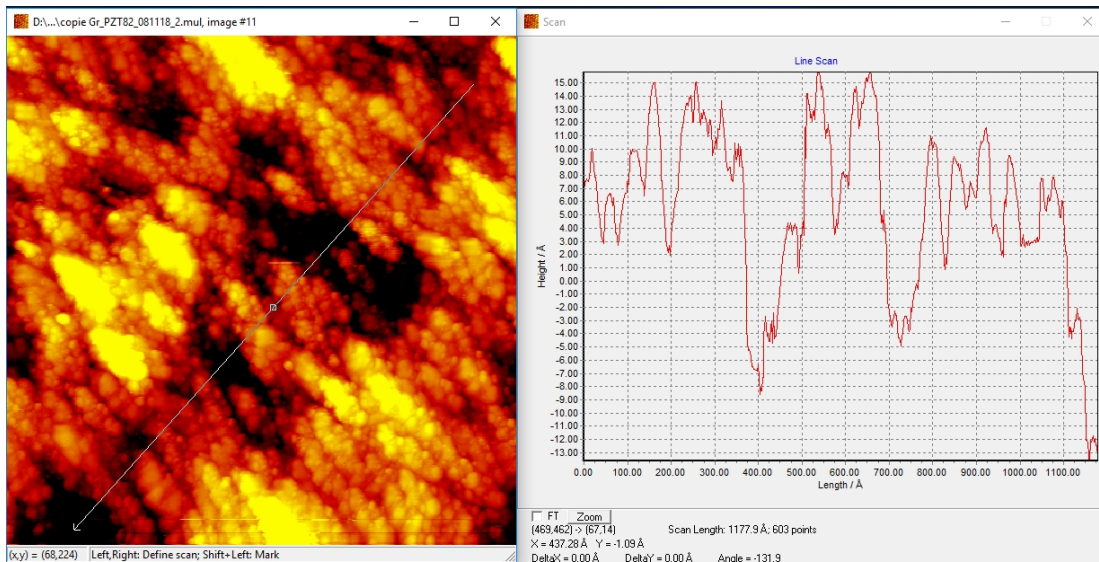
(ii) Proba este deficitară în oxigen la suprafață. Sistemele de încălzire ale probei din Ref. [11] și din studiul actual au fost diferite și o încălzire la temperatură mai ridicată în cazul actual ar putea duce la formarea mai multor vacanțe de oxigen. Se poate presupune că aceste vacanțe de oxigen ar contribui și la stabilizarea polarizării orientate către exterior, menționată anterior.

(iii) Se formează un strat probabil discontinuu de carbon, sub formă de insule care acoperă numai o fracțiune din suprafața substratului, iar înălțime medie a insulelor este de cca. 6–7 straturi monoatomice de grafenă.

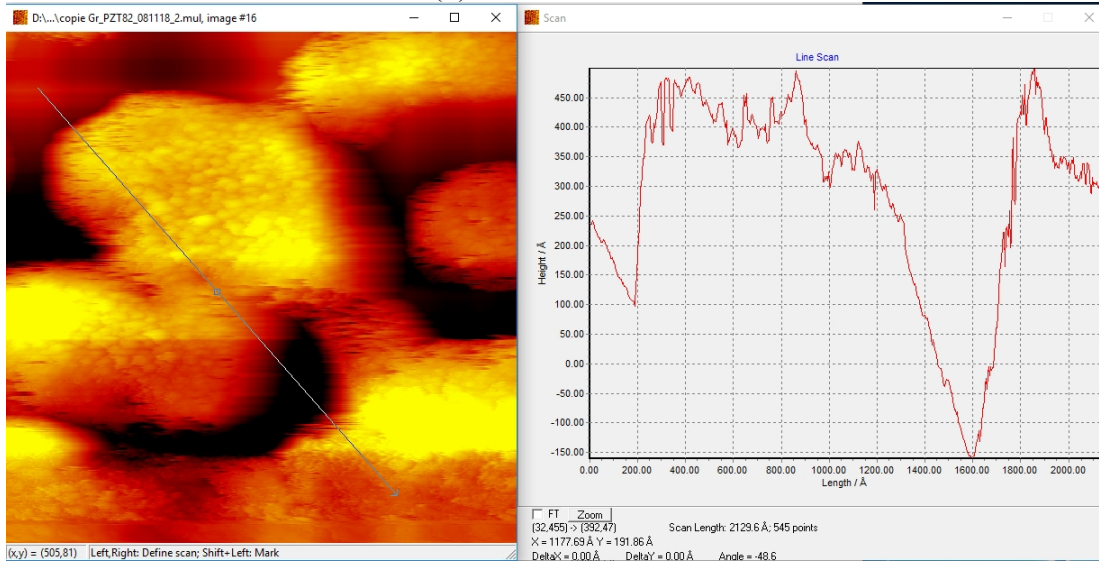
În continuare, aceste informații au fost analizate și prin microscopie de baleiaj cu efect tunel (STM), reprezentate în Fig. 3 (imagini + profile topografice). Se obțin structuri globulare pentru carbon depus pe PZT(001), cu adâncimi între insule variind între 23 și 40 Å (Fig. 3(a,b)). Aceste valori sunt de același ordin de mărime cu grosimea medie a insulelor de carbon dedusă prin spectroscopie XPS. În schimb, gradul mediu de ocupare a suprafeței cu insule de carbon pare mai ridicat decât cel dedus prin XPS.



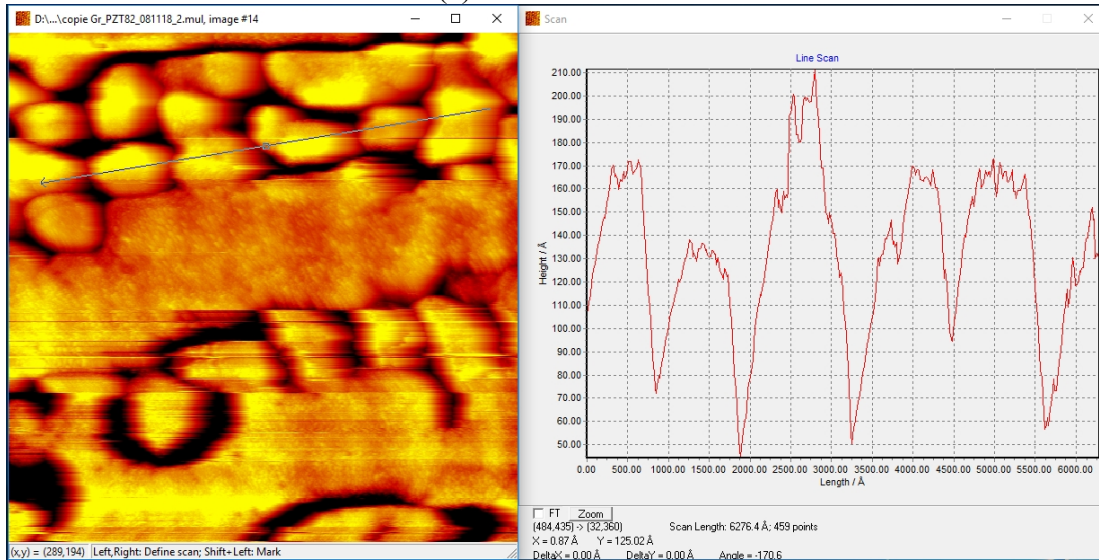
(a) Scară $\cong 500 \text{ \AA}$



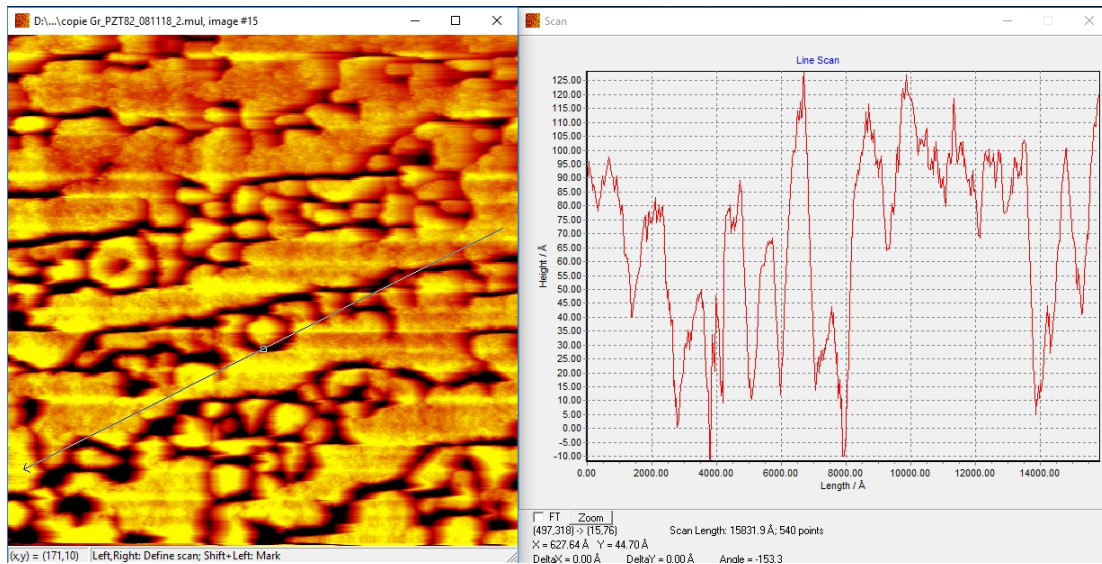
(b) Scară $\cong 1000 \text{ \AA}$



(c) Scară $\cong 2000 \text{ \AA}$



(d) Scară $\cong 7000 \text{ \AA}$



(e) Scară $\cong 15000 \text{ \AA}$

Figura 3. Imagini STM de diferite dimensiuni, obținute pe proba de PZT pe care s-a depus carbon

Natura grafenică a stratului de carbon depus poate fi analizată și folosindu-se spectroscopia de fotoelectroni din banda de valență, cu rezoluție unghiulară. Pentru un strat de carbon cu grosime de cca. 7,4 straturi atomice de carbon, spectroscopia din banda de valență a pus în evidență mai multe rezonanțe specifice grafitului [15-18]. În particular, prima rezonanță la o energie de legătură de cca. 3,2 eV (față de nivelul Fermi) este dată de maximul subbenzii σ din punctul Γ , iar al doilea maxim, mai puțin pronunțat, la o energie de legătură de cca. 7–8 eV, apare la suprapunerea benzilor σ și π [15,16,18]. Din cauză că straturile de tip grafitic nu sunt orientate în plan, aceste rezonanțe apar la mai multe unghiuri. În cazul stratului de 1,8 ML grafenă, aceste rezonanțe se atenuează, ceea ce poate fi un semn al dispariției caracterului 3D al structurilor și numai o dependență aproximativ liniară a densității de stări rămâne vizibilă. Această dependență liniară $g(\varepsilon) \sim \varepsilon$ poate fi explicată printr-o lege de dispersie de tipul $\varepsilon = \hbar ck$ și caracter bidimensional, astfel încât aria elementară în spațiul reciproc $dA_k = 2\pi k dk \sim \varepsilon d\varepsilon$ [19].

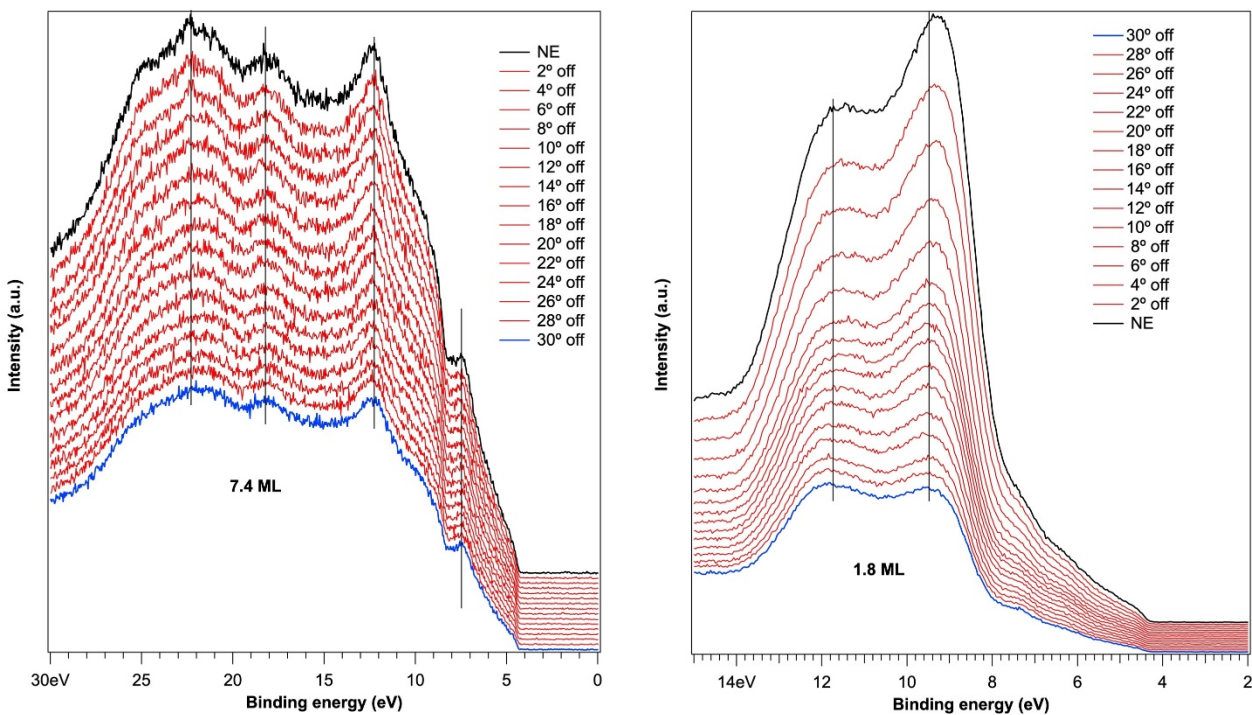


Figura 4. Spectroscopie de fotoelectroni rezolvată unghiular (ARUPS) pentru probele cu (a) 7,4 ML carbon și (b) 1,8 ML carbon.

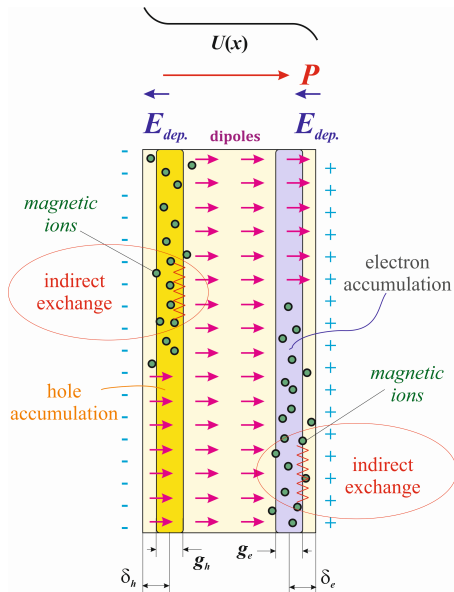


Figura 5. Principiul ordonării magnetice prin schimb indirect intermediat de purtătorii de la suprafața unui strat ferroelectric.

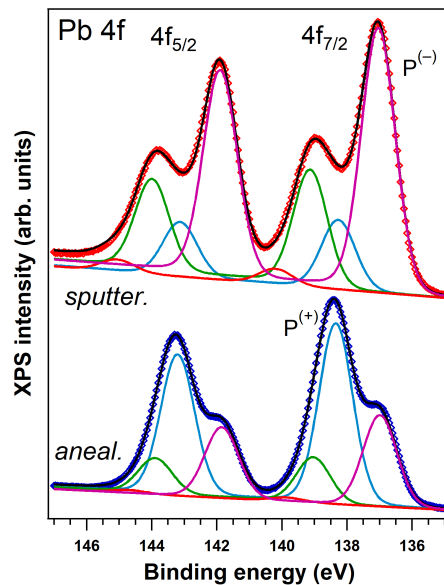


Figura 6. Spectre XPS ale Pb 4f după depunerea de Mn pe suprafețe tratate în mod diferit. Rezultă stări predominante de polarizare diferite.

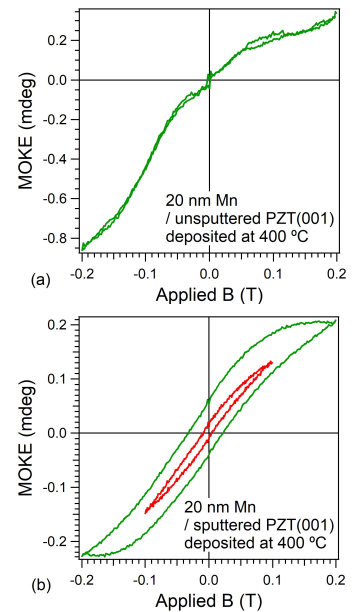


Figura 7. Magnetometrie Kerr la temperatura camerei pe cele 2 probe.

Un alt subiect de cercetare unde s-au obținut rezultate în cadrul prezentei Etape a fost investigarea posibilității de a se intermedia ordonarea feromagnetică între ioni magnetici izolați prin interacțiune de schimb indirect, mediată de purtătorii de sarcină liberi acumulați la suprafața materialului ferroelectric. S-au efectuat tratamente diferite ale substratului de PZT(001): (i) unul (încălzire în vid ultraînalt) inducând vacanțe de oxigen și deci electroni care pot compensa un câmp de depolarizare indus de polarizarea orientată spre exterior; (ii) al doilea (bombardament ionic urmat de încălzire) inducând vacanțe de plumb și deci generând goluri în vecinătatea suprafeței, care stabilizează starea de polarizare orientată înspre interior (Fig. 6, 7). După aceea, s-au introdus atomi de mangan în material și s-a observat că numai în al doilea caz se obține feromagnetism la temperatura camerei (Fig. 8). Explicația acestei observații este că interacțiunea de schimb indirect este proporțională cu masa purtătorilor de sarcină care intermediază interacțiunea și este mai robustă în cazul interacțiunii intermediare de goluri (mai grele). Aceste rezultate au făcut obiectul unui manuscris care a fost acceptat (cu Acknowledgements la acest Proiect):

Room temperature ferromagnetism and its correlation to ferroelectricity of manganese embedded in lead zirconate-titanate, I.C. Bucur, N.G. Apostol, L.E. Abramiuc, L.C. Tănase, C.A. Tache, G.A. Lungu, R.M. Costescu, C.F. Chirilă, L. Trupină, L. Pintilie, C.M. Teodorescu, **Thin Solid Films** **669**, 440–449 (2018).

Bibliografie:

- [1] F. Schwierz, *Nat. Nanotechnol.* **5**, 487-496 (2010).
- [2] K. F. Mak, C. H. Lui, J. Shan and T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 256405(1-4) (2009).
- [3] X. Hong, A. Posadas, K. Zou, C. H. Ahn and J. Zhu, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 36808(1-4) (2009).
- [4] X. Hong, K. Zou, A. M. DaSilva, C. H. Ahn and J. Zhu, *Solid State Commun.* **152**, 1365-1374 (2012).
- [5] A. Rajapitamahuni, J. Hoffman, C. H. Ahn and X. Hong, *Nano Lett.* **13**, 4374-4379 (2013).
- [6] X. Hong, J. Hoffman, A. Posadas, K. Zou, C. H. Ahn and J. Zhu, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 033114(1-3) (2010).
- [7] E. B. Song, B. Lian, S. M. Kim, S. J. Lee, T.-K. Chung, M. S. Wang, C. F. Zeng, G. Y. Xu, Kin Wong, Yi Zhou, H. I. Rasool, D. H. Seo, H.-J. Chung, J. S. Heo, S. N. Seo, and K. L. Wang, *Appl.*

- Phys. Lett. **99**, 042109(1-3) (2011).
- [8] N. H. Park, H. Y. Kang, J. G. Park, Y. R. Lee, Y. J. Yun, J.-H. Lee, S.-G. Lee, Y. H. Lee and D. S. Suh, ACS Nano **9**, 10729-10736 (2015).
- [9] C. Baeumer, S. P. Rogers, R. J. Xu, L. W. Martin and M. S. Shim, Nano Lett. **13**, 1693–1698 (2013).
- [10] I. Krug, N. Barrett, A. Petraru, A. Locatelli, T.O. Mentis, M.A. Niño, K. Rahmanizadeh, G. Bihlmayer, and C.M. Schneider, Extrinsic screening of ferroelectric domains in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$, Appl. Phys. Lett. **97**, 222903(1-3) (2010).
- [11] L.C. Tănase, N.G. Apostol, L.E. Abramiuc, C.A. Tache, L. Hrib, L. Trupină, L. Pintilie, C.M. Teodorescu, Ferroelectric triggering of carbon monoxide adsorption on lead zirco-titanate (001) surfaces, Sci. Rep. **6**, 35301(1-18) (2016).
- [12] M.A. Huşanu, D.G. Popescu, C.A. Tache, N.G. Apostol, A. Barinov, S. Lizzit, P. Lacovig, C.M. Teodorescu, Photoelectron spectroscopy and spectro-microscopy of $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (111) thin layers: imaging ferroelectric domains with binding energy contrast, Appl. Surf. Sci. **352**, 73-81 (2015).
- [13] D.G. Popescu, M.A. Huşanu, L. Trupină, L. Hrib, L. Pintilie, A. Barinov, S. Lizzit, P. Lacovig, C.M. Teodorescu, Spectro-microscopic photoemission evidence of charge uncompensated areas in $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (001) layers, Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 509 – 520 (2015).
- [14] N.G. Apostol, G.A. Lungu, I.C. Bucur, C.A. Tache, L. Hrib, L. Pintilie, D. Macovei, C.M. Teodorescu, RSC Adv. **6**, 67883-67887 (2016).
- [15] H. Nishimoto, H. Daimon, S. Suga, Y. Tezuka, S. Ino, I. Kato, F. Zenitani, H. Soezima, Rev. Sci. Instrum. **64**, 2857-2862 (1993).
- [16] T. Matsushita, T. Muro, Y. Daitoh, T. Nakatani, A. Sekiyama, S. Suga, Surf. Rev. Lett. **9**, 1321-1326 (2002).
- [17] Th. Seyller, K.V. Emtsev, K. Gao, F. Speck, L. Ley, A. Tadich, L. Broekman, J.D. Riley, R.C.G. Leckey, O. Rader, A. Varykhalov, A.M. Shikin, Surf. Sci. **600**, 3906-3911 (2006).
- [18] D. Sakai, D. Miura, A. Maruyama, T. Ishikawa, C. Oshima, J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom. **159**, 39-45 (2007).
- [19] G.A. Lungu, N.G. Apostol, M. Morariu, C.M. Teodorescu, Digest J. Nanomater. Biostruct. **7**, 1615-1626 (2012).

Etapa 2 (1.01.2019 – 31.12.2019) (D4) Curbe de dependență R(VSD), analiza comportamentului neliniar; (D5) Curbe de histerezis R(VG); (D6) Înțelegerea originii histerezisului rezistenței, elaborarea unui nou model, dacă este cazul; elaborarea unui prim manuscris de articol pentru o revista cotata ISI.

Așa cum s-a menționat și în prima etapă, în ultimii ani, eforturi consistente au fost dedicate cuplării/transferului de grafenă, foliilor de carbon grafenice sau altor straturi 2D cu materialele feroelectrice, datorită posibilității de a se controla rezistența în plan a acestor straturi prin polarizarea exterioară a planului feroelectric a substraturilor [1–4]. Pe lângă utilizarea acestui efect pentru memoriile non-volatile ultrarapide și ușor de citit, porțile feroelectrice sunt interesante și pentru nivelurile ridicate de dopaj electrostatic, datorită constantelor lor dielectrice considerabile, în special în apropierea temperaturii de tranziție. În principiu, polarizarea în afara planului a unui film feroelectric poate fi compensată de către purtătorii de sarcină de la straturile de grafenă sau de tip grafenic prin „compensare extrinsecă”. Interesul de a folosi grafena constă în caracterul său de semiconductor cu bandă interzisă nulă, permițând reglarea continuă a conducției de la caracterul n la p și datorită mobilității ridicate a acestor purtători de sarcină, permițându-ne să ne imaginăm citirea rapidă a schimbărilor de rezistență induse de stările de polarizare diferite. De asemenea, pe baza acestor heterostructuri, se pot imagina mai multe tipuri de senzori chimici [5].

S-a efectuat o serie de experimente vizând depunerea de straturi similare grafenei pe feroelectrici atomic curați (zirco-titanat de plumb - PZT(001)) și măsurători electrice *in situ*, împreună cu măsurătorile spectroscopice.

Experimentele s-au efectuat la linia de sincrotron SuperESCA de la Elettra-Trieste, în cadrul unui experiment la care a participat Directorul de Proiect, sub îndrumarea mentorului, și împreună cu alți colegi cu care lucrează în grupul în care își desfășoară activitatea.

Spectroscopia de fotoelectroni cu raze X (XPS) este utilizată pentru a evalua compoziția suprafeței substratului sau a interfeței, polarizarea substratului și grosimea straturilor de carbon, care variază de la mai puțin de un monostrat (1 ML) de grafenă la mai multe monostraturi. PZT(001) atomic curat prezintă polarizare spre interior și această polarizare își inversează semnul în urma depunerii de carbon. Vacanțe cationice sunt detectate în apropierea suprafeței PZT, în concordanță cu ipoteza unui dopaj de tip p al acestor filme în apropiere de suprafață. Straturile de carbon au prezentat o proporție consistentă de atomi care formează legături sp^2 în plan, așa cum au fost detectate prin spectroscopie de absorbție de raze X (NEXAFS) la limita K a carbonului. Polarea *in situ* împreună cu măsurătorile simultane de transport în plan au evidențiat prezența anti-histerezisului față de orientarea polarizării filmelor cu o cantitate mai mică de 1 ML de carbon, evoluând spre un comportament numit histeresis „normal” [6–8] pentru filmele cu grosime mai mare de carbon depus. Anti-histerezisul este explicat în termenii unui mecanism de ecranare mixt, care implică purtătorii de sarcină din straturile de carbon sp^2 împreună cu golurile sau acceptorii ionizați din PZT(001) în apropierea interfeței. Pentru filmele mai groase, mecanismul de compensare devine extrinsec, implicând în mare parte electronii și golurile din carbon, rezultând ciclul de histeresis preconizat.

Stratul de PZT a fost realizat prin depunere din pulsuri laser, în așa fel încât să nu acopere în totalitate stratul de SRO metalic (astfel încât acesta să poată fi contactat), iar pe suprafața PZT au fost realizate 4 contacte de Pt de grosime 50 nm. În Fig. 1 este reprezentată schema heterostructurii produse, precum și o fotografie după realizarea contactelor electrice. A fost realizată și o piesă de polare retractabilă, formată dintr-o pastilă de cupru de diametru $\phi 5$ mm, a cărei suprafață de contact a fost electropolisată la nivelul N1 (rugozitate 25 nm). Pe această suprafață s-a depus prin PLD un strat subțire izolator de titanat de stronțiu (STO) cu grosimea de 100 nm. Diagrama completă a montajului realizat pentru măsurători electrice *in situ* este reprezentată în Fig. 2. O foiță de aur a fost adăugată pentru calibrarea nivelului Fermi în cursul măsurătorilor de spectroscopie de fotoelectroni.

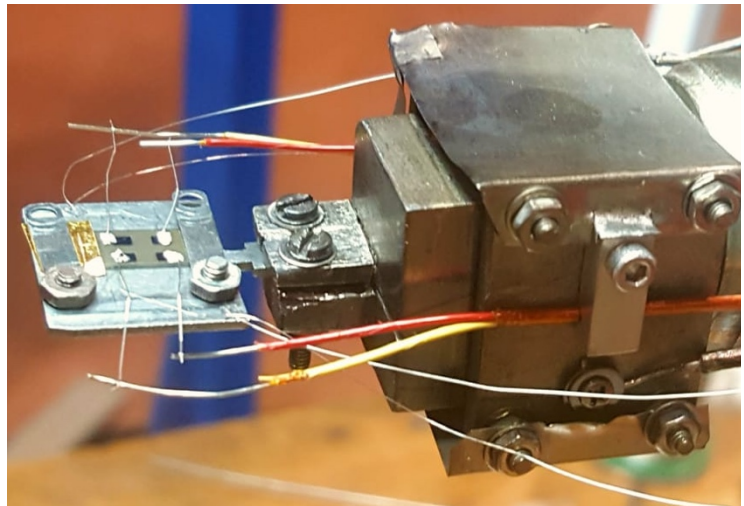
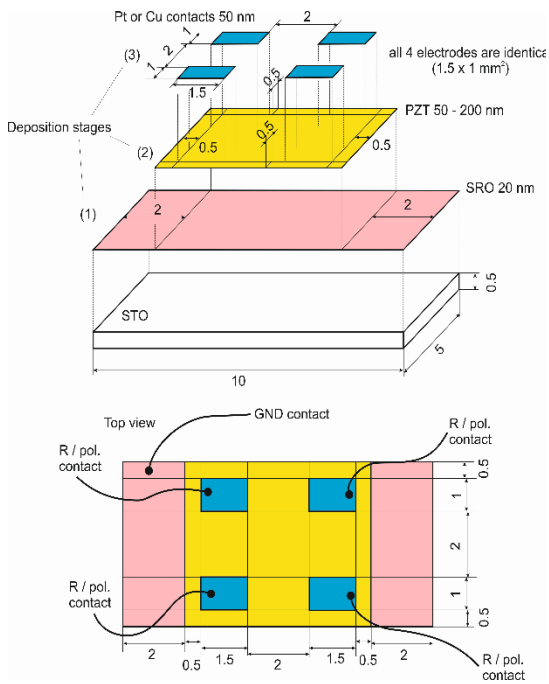


Figura 1 (stânga) schema heterostructurii produse pentru măsurători corelate de XPS, absorbție X și măsurători electrice; (deasupra) fotografie după montajul pe instalația experimentală de pe linia SuperESCA, Trieste.

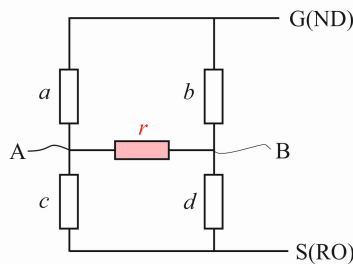
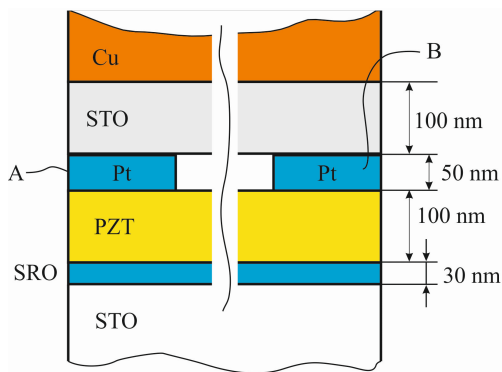


Figura 2. Ansamblul realizat pentru polarea stratului feroelectric de PZT prin aplicarea unui potențial între masă și electroda de SRO, cu măsurarea concomitentă a rezistenței între cele două contacte de Pt. Piesa de polare este amovibilă pentru realizarea depunerilor de carbon.

Astfel, succesiunea operațiunilor în acest experiment a fost următoarea:

- Introducerea probei PZT/SRO/STO(001) cu contacte în incinta ultravidă și caracterizarea preliminară prin spectroscopie de fotoelectroni;
- Curățarea prin încălzire la temperatura de 400 °C timp de 4 ore în atmosferă de oxigen (0,005 Pa), cu testarea prezenței contaminanților (XPS la C 1s) la sfârșitul procedurii; caracterizarea prin XPS a probei curate;
- Măsurători electrice, adică aducerea piesei de polare (conectată la masă) în contact mecanic cu suprafața (contactele electrice), aplicarea unei tensiuni de poartă între stratul de SRO și masă, aplicarea unei alte tensiuni între două contacte din plan, sursă și drenă (V_{SD}) și măsurarea curentului din plan în funcție de tensiunea de poartă $I(V_G)$. Se calculează astfel rezistența $R(V_G) = V_{SD} / I(V_G)$. Prin convenție, $V_G > 0$ corespunde unui câmp electric aplicat cu (+) pe SRO și (-) la masă (piesa de polare), deasupra suprafeței feroelectricului, deci câmpul va fi orientat înspre exterior. Câmpul electric aplicat se calculează ca $V_G / (100 \text{ nm SRO} + 50 \text{ nm spațiu liber} + 100 \text{ nm PZT}) \approx 4 \times 10^6 V_G[\text{V}]$, măsurat în V/m. Astfel, scanarea s-a efectuat în domenii de tipul $V_G = -5, \dots, +5 \text{ V}$. Au fost utilizate două electrometre Keithley (6487 și 6517A) cu surse integrate pentru aplicarea tensiunilor și pentru măsurătoarea curentului.
- Depunerea de carbon, pe proba încălzită la 550 °C, monitorizată prin spectroscopie de fotoelectroni ultrarapidă (C 1s).
- Caracterizarea prin spectroscopie de fotoelectroni (C 1s, Pb 4f, Zr 3d, Ti 2p, O 1s) a structurii obținute.

f) Caracterizarea prin spectroscopie de absorbție de raze X (NEXAFS) la limita K a carbonului și la unghiuri de incidență a fascicului variabile.

g) Măsurători electrice, după aceeași procedură ca la punctul c) de mai sus.

h) Curățarea probei, după procedura de la b) și reluarea experimentelor pentru un alt strat de carbon.

Măsurătorile XPS, analizându-se nivelurile profunde Pb 4f, Zr 3d, Ti 2p, O 1s, sunt reprezentate în Fig. 3, iar C 1s este reprezentat în Fig. 4. Energia fotonilor incidenți a fost 260 eV pentru Pb 4f și Zr 3d, 400 eV pentru C 1s, 600 eV pentru Ti 2p și O 1s. Din spectrele substratului s-au dedus compozițiile din analiza intensităților integrale ale maximelor, precum și starea de polarizare feroelectrică, din analiza deplasărilor nivelurilor profunde. Rezultatele sunt sintetizate în Tabelul 1. Pentru calculul concentrațiilor, dat fiind că s-au folosit energii diferite de excitare, s-au utilizat secțiunile eficace tabelate în ref. [9], precum și calibrarea internă a fluxului de fotoni disponibilă la linia de fascicul SuperESCA. În continuare, preparările au fost indexate cu numărul de straturi echivalente (“monolayers”, ML) de carbon, 1 ML corespunzând unui strat de grafenă.

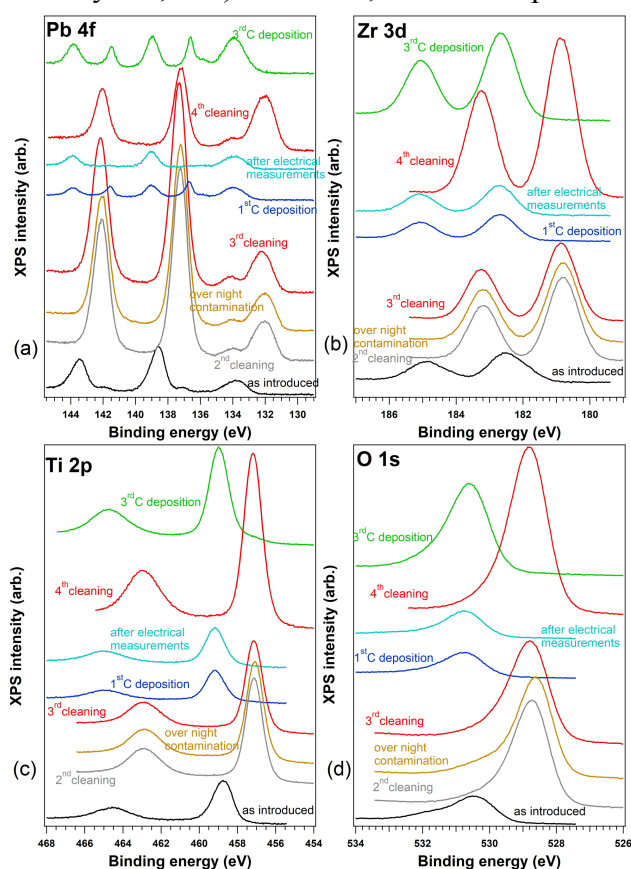


Figura 3. Spectre XPS ale nivelurilor substratului (a) Pb 4f, (b) Zr 3d, (c) Ti 2p, (d) O 1s, obținute la diferite etape de desfășurare a experimentului, folosind radiația de sincrotron SuperESCA.

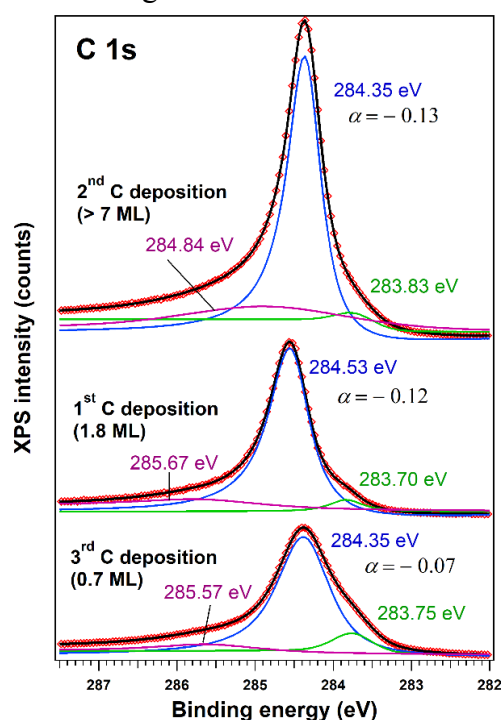


Figura 4. Spectrele de fotoelectroni ale C 1s, deconvolute cu profile Doniach-Šunjić-Gauss (linia principală, cu albastru), plus două linii simetrice (Voigt, componente verde și violet). S-a reprezentat energia de legătură a fiecărei componente, precum și parametrul de asimetrie al componentei principale.

În Fig. 5 s-au reprezentat și analiza nivelurilor profunde ale substratului (Pb, Zr, Ti, O) prin ‘deconvoluții’ folosind profile Voigt [10,11]. Față de lucrările anterioare, în acest caz s-au fitat simultan toate spectrele (Pb, Zr, Ti, O) unei anumite stări ale probei, impunându-se, de exemplu, ca deplasarea relativă a liniilor să fie aceeași [12]. Cel mai important rezultat obținut este apariția unui dublet format din linii foarte fine ale Pb 4f, deplasat la energii de legătură mai scăzute, care poate fi atribuit formării de Pb metallic odată cu depunerea de carbon [13,14]. Liniile care apar în spectrul Pb la energii de cca. 132 eV sunt datorate Sr 3d, ceea ce este un semn al unei oarecare interdifuzii ale Sr în stratul de PZT. De asemenea, se observă că, imediat după depunerea C, nivelurile se deplasează toate la energie de legătură mai ridicată, deplasarea fiind de cca. 2 eV (ceva mai scăzută la Zr). Proba atomic curată a prezentat o polarizare orientată înspre interior $P^{(-)}$, după cum s-a obținut și în alte studii

[15]. După depunerea de carbon, deplasarea care se observă este prea ridicată ca să poată fi atribuită numai pierderii curburii de bandă din semiconductor, din cauză că sarcina de depolarizare se localizează numai pe straturile grafenice. În realitate, se induce o polarizare orientată în sens opus, adică înspre exterior, $P^{(+)}$.

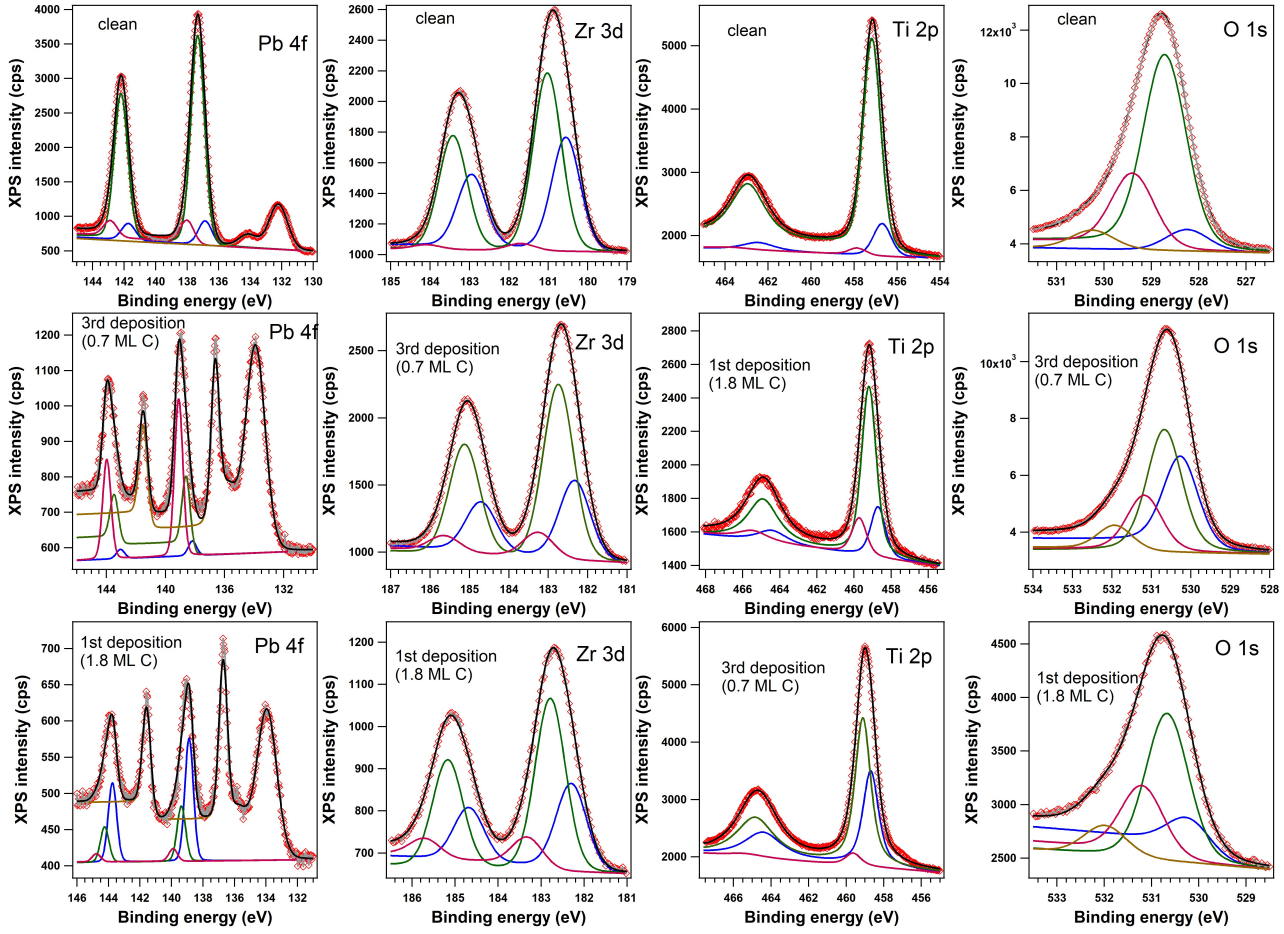


Figura 5. Deconvoluții ale spectrelor reprezentative din Fig. 3 folosind profile Voigt.

În mod interesant, componenta metalică a Pb dispare după ce se efectuează experimentele de polare (Fig. 3(a)), ceea ce înseamnă că acest Pb este foarte mobil pe suprafață. Din analiza compozițiilor se observă și că stratul de PZT este puternic sărăcit în Pb la suprafață după depunerea de carbon.

În Fig. 6 s-au reprezentat spectrele de absorbție de raze X (NEXAFS) la limita K a carbonului, obținute la 2 unghiuri de incidență a fasciculului de raze X incidente (normală și razantă), iar în Fig. 7 am reprezentat rezultatele măsurătorilor electrice $R(V_G)$.

Specrele de absorbție de raze X (NEXAFS), reprezentate în Fig. 6, au fost utilizate pentru a se deduce procentul de atomi care prezintă hibridizarea sp^2 în plan din cantitatea totală de carbon (p). Intensitățile liniilor care reprezintă tranziții spre stări π^* (linia de la cca. 285 eV) și σ^* (rezonanța suprapusă peste limita de absorbție, de la cca. 292 eV) se pot scrie în funcție de unghiul α ca:

$$I(\sigma^*)(\alpha) = I(\sigma^*)_{iso}(1 - p) + I_0(\sigma^*)p \sin^2 \alpha = I_0(\sigma^*) \left\{ \frac{1-p}{2} + p \sin^2 \alpha \right\}$$

$$I(\pi^*)(\alpha) = I(\pi^*)_{iso}(1 - p) + I_0(\pi^*)p \cos^2 \alpha = I_0(\pi^*) \left\{ \frac{1-p}{2} + p \cos^2 \alpha \right\}$$

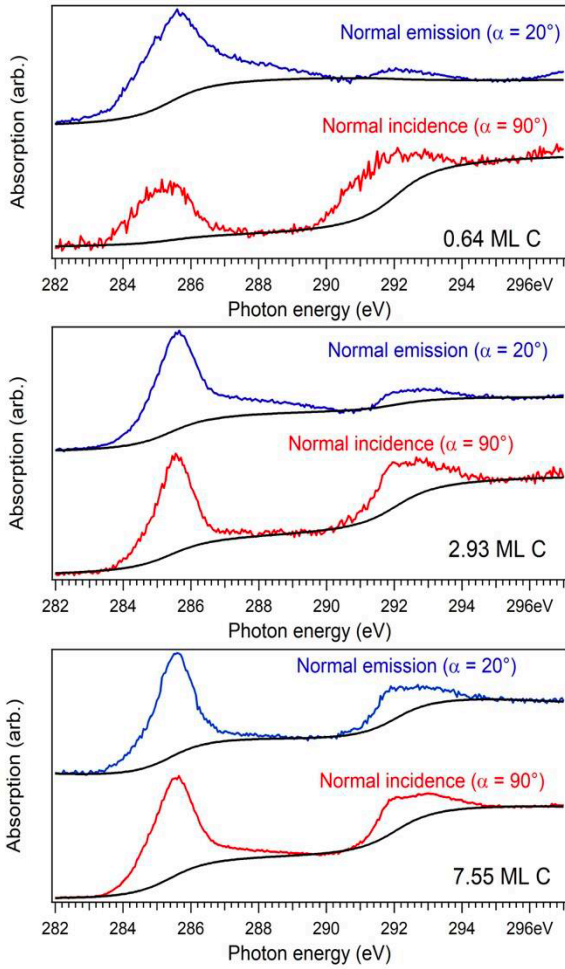
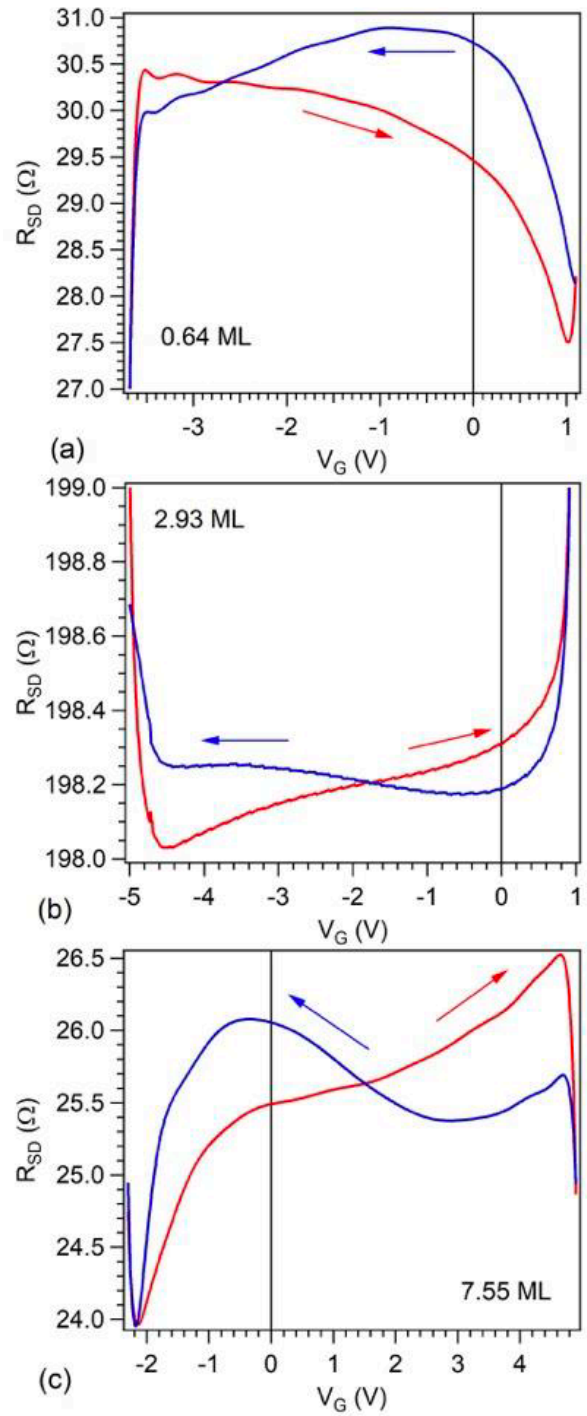


Figura 6. Spectre de absorbție de raze X \uparrow (NEXAFS) la limita K a carbonului, pentru radiația incidentă normală ($\alpha = 90^\circ$, curbele roșii) și razantă pe probă ($\alpha = 20^\circ$, curbele albastre).

Figura 7. Rezultatele măsurărilor electrice, \rightarrow rezistența între electrodele sursă și drenă R_{SD} în funcție de tensiunea de poartă aplicată V_G .



unde $I(\sigma^*)_{iso}$ reprezintă intensitatea produsă de atomi de carbon cu orientarea arbitrară a orbitalilor p, practic $I_0/2$ dacă se ia în considerare medierea funcțiilor $\sin^2\alpha$ și $\cos^2\alpha$ după toate direcțiile. De aici se calculează evoluția raportului între rezonanțele π^* și σ^* :

$$r(\alpha) \equiv \frac{I(\pi^*)(\alpha)}{I(\sigma^*)(\alpha)} = \frac{I_0(\pi^*)}{I_0(\sigma^*)} \cdot \frac{1 + p \cos(2\alpha)}{1 - p \cos(2\alpha)}$$

În cazul de față, introducându-se unghiurile utilizate:

$$q \equiv \frac{r(NE)}{r(NI)} \equiv \frac{r(20^\circ)}{r(90^\circ)} \approx \frac{(1 + 0.766p)(1 + p)}{(1 - 0.766p)(1 - p)} \equiv \frac{(1 + \beta p)(1 + p)}{(1 - \beta p)(1 - p)}$$

unde $\beta = \cos 40^\circ \approx 0,766$. Această ecuație se poate rezolva în raport cu p , având soluția:

$$p = \frac{(q + 1)(\beta + 1) - \sqrt{(q + 1)^2(\beta + 1)^2 - 4\beta(q - 1)^2}}{2\beta(q - 1)}$$

Tabelul 1. Principalele rezultate obținute din analiza amplitudinilor integrale ale spectrelor XPS.

Proba	Pb/(Zr + Ti)	Zr/(Zr + Ti)	O/(Zr + Ti)	C/(Zr + Ti)	Acoperire C	Polarizare
as introduced	0.77	0.29	2.35	10.9	N/A	P ⁽⁺⁾
2 nd annealing	1.41	0.31	3.74	0.16	N/A	P ⁽⁻⁾
contaminated	1.96	0.44	2.95	0.68	N/A	P ⁽⁻⁾
3 rd annealing	1.74	0.33	4.09	0.05	N/A	P ⁽⁻⁾
1 st deposition	0.34	0.29	2.55	17.04	1.8 ML	P ⁽⁺⁾
after electrical	0.05	0.08	1.56	14.84	(1.8 ML)	P ⁽⁺⁾
2 nd deposition	-	-	-	-	7.4 ML	not measurable
4 th annealing	0.29	0.34	3.37	0.03	N/A	P ⁽⁻⁾
3 rd deposition	0.28	0.32	3.12	3.74	0.7 ML	P ⁽⁺⁾

Tabelul 2. Procentul de atomi care prezintă hibridizare sp^2 dedus din modelul prezentat mai înainte.

Acoperire C	$p(sp^2)$
0.64 ML	0.638
2.93 ML	0.415
7.55 ML	0.003

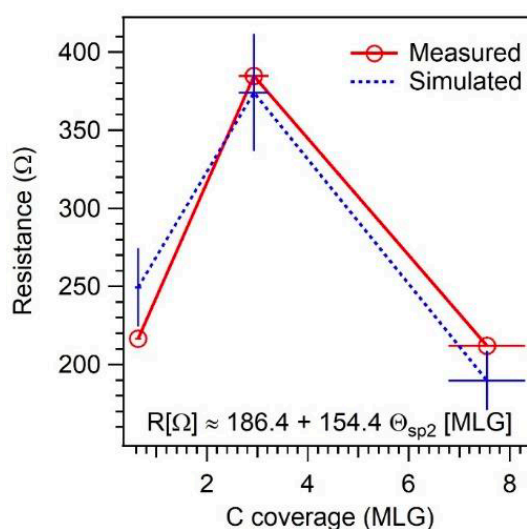


Figura 8. Fitarea datelor din Tabelul 2 - simbolurile albastre - o simulare considerând rezistența proporțională cu cantitatea de atomi de carbon care formează legături sp^2 în plan, obținute din spectroscopie NEXAFS. Iar simboluri roșii reprezintă rezistența drenă-sursă măsurată între aceiași electrozi de Pt pentru diferite cantități de carbon depuse.

Intensitatea s-a definit, atât pentru σ^* , cât și pentru π^* , ca integrala semnalului pe linia respectivă după ce s-a extras un fond de tip dublă arctangentă, care a fost produs prin fitarea semnalelor din punctele experimentale, cu excepția curbelor negre, vezi Fig. 6. Tabelul 2 prezintă rezultatele obținute pentru proporția de atomi care prezintă hibridizare sp^2 . Se observă că în cazul stratului celui mai gros (7.55 ML), dicroismul (diferența dintre cele două spectre) aproape dispare.

Spectrele NEXAFS au fost înregistrate folosindu-se electronii Auger KLL ai carbonului, cu energie cinetică de cca. 270 eV. Parcurusul liber mediu al acestor electroni este de ordinul a 6–7 Å, în timp ce în grafit distanța dintre două straturi de tip grafenic este de 3,35 Å, deci grosimea stratului de 7,55 ML este de aprox. 25 Å. În mod clar, în acest caz contribuția atomilor de carbon din vecinătatea interfeței nu dau contribuție la semnal. Așadar, este posibil să se sintetizeze straturi de tip grafenic (structură

extinsă ordonată spațial, cu hibridizare sp^2) și în acest caz, însă aceste straturi nu dau contribuție la electronii Auger detectați și de aceea dicromismul aproape dispare. Altfel, existența unui histerezis al rezistenței și pentru această probă ar putea fi pusă pe seama unor straturi de tip grafenic imersate, pe care nu le detectăm prin NEXAFS.

În continuare, vom folosi aceste procente pentru a estima rezistența structurilor 2D ordonate (care prezintă hibridizare sp^2 în plan), cunoscându-se rezistența totală măsurată a straturilor, din Fig. 7. Aceasta pentru a se explica variația neliniară a rezistenței, valorile medii obținute fiind 216,5; 384,6 și 212,0 Ω pentru 0,64, 2,93 și 7,55 monostraturi de C depuse. În principiu, cu cât stratul de carbon este mai gros, rezistența lui ar trebui să scadă; în același timp, și proporția de carbon hibridizat sp^2 (care se presupune că are o conductivitate mai mică) scade. Se pot propune mai multe modele, însă cel care a dat rezultatele cele mai relevante constă în modelarea rezistenței ca fiind formată de două rezistențe în paralel, una datorată stărilor ordonate în plan $R_{ord.}$ și una datorată carbonului dezordonat $R_{dis.}$, fiecare din ele invers proporțională cu procentul în care este prezentă faza respectivă:

$$\frac{1}{R_e} = \frac{p(sp^2)}{R_{ord.}} + \frac{1 - p(sp^2)}{R_{dis.}}$$

unde dependența fracției $p(sp^2)$ de grosime este exponențială menționată înainte. Introducându-se acest model, se obține o rezistență caracteristică de $\approx 154,4 \Omega$ pentru carbonul cu legături sp^2 în plan.

Pornindu-se de la valorile determinate ale rezistenței, se poate estima ordinul de mărime al mobilității purtătorilor de sarcină, pentru a se putea confirma încă o dată similitudinea dintre straturile de carbon depuse și grafenă. Având în vedere geometria de măsură (Fig. 1), rezistența măsurată în funcție de rezistivitatea de suprafață se poate scrie ca:

$$R = R_{\blacksquare} \frac{d}{l} \approx 2R_{\blacksquare}$$

unde d este distanța dintre electrozi, iar l dimensiunea laterală a unui electrod, iar R_{\blacksquare} rezistivitatea de suprafață “pe pătrat”. De aici, $R_{\blacksquare} \approx 77,2 \Omega$. Inversul rezistivității de suprafață, care este conductivitatea de suprafață, se exprimă ca $R_{\blacksquare}^{-1} = e\delta n_S \mu$, unde e este sarcina elementară, n_S este densitatea atomică de suprafață (cca. un atom pe $2,62 \text{ \AA}^2$ pentru grafenă), μ este mobilitatea (considerată aceeași pentru electroni și goluri) și δ reprezintă sarcina liberă per atom de carbon. În consecință:

$$\mu = \frac{1}{R_{\blacksquare} e \delta n_S}$$

Parametrul δ se poate determina din spectrele de bandă de valență, reprezentate în Fig. 9, după fitarea regiunii în care se înregistrează o densitate de stări liniară, specifică grafenei. Prin această procedură, se poate face o estimare a parametrului δ de $\approx 0,038$; $0,077$ și $0,007$ pentru 0,64, 2,93 și 7,55 monostraturi de C depuse. Introducând aceste estimări în ultima ecuație, se obțin mobilitățile 574, 276 și $3069 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. Straturile care au fost sintetizate au totuși o cantitate importantă de defecte.

Ultimul aspect, extrem de important, care trebuie analizat este faptul că pentru 0,64 ML se obține un comportament anti-histeretic, iar pentru 2,93 ML și 7,55 ML se obține un histerezis ‘normal’ al dependenței $R(V_G)$. În Fig. 10 am prezentat un model care ia în calcul și eventuala contribuție la polarizare a unor purtători de sarcină localizați în materialul feroelectric, care contribuie la compensarea câmpului de depolarizare. Inițial, se presupune grafena dopată p, ceea ce înseamnă că nivelul Fermi este situat deasupra punctului de neutralitate (Dirac) din grafenă, desemnat în Fig. 10 prin CNP. Acest lucru este clar din spectrele de bandă de valență, Fig. 9. Feroelectricul, despre care știm că prezintă polarizare orientată înspre exterior (vezi Fig. 3 și 5), va trebui să aibă electroni localizați în vecinătatea interfeței. Pe măsură ce se scade tensiunea aplicată (pentru polarizare spre

exterior) V_G cu (+) la suport (SRO) și (-) pe suprafață, energia potențială a grafenei va scădea și la un moment dat punctul Dirac (CNP) va ajunge la aceeași energie cu nivelul Fermi.

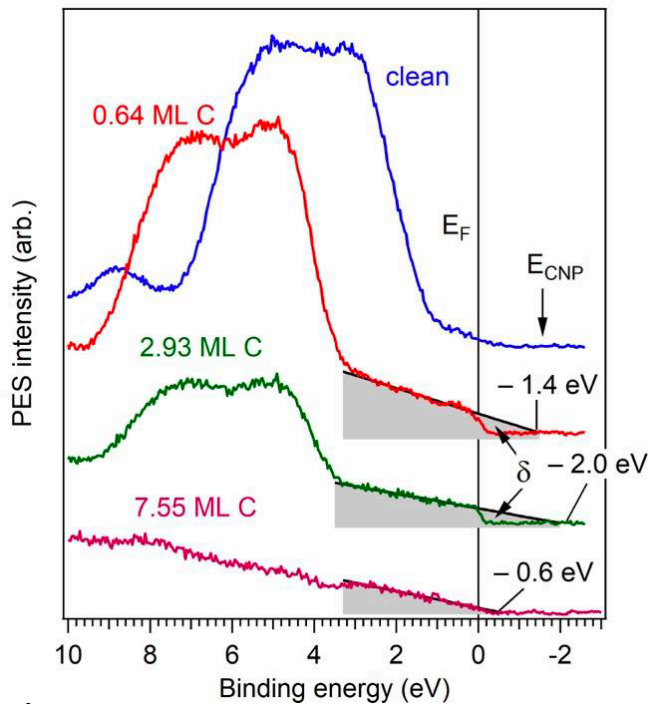


Figura 9. Spectre de bandă de valență obținute în radiație de sincrotron (energie de fotoni 120 eV), integrate unghiular. Nivelul Fermi este situat în banda de valență. Parametrul δ reprezentând cantitatea de goluri din grafenă este estimat ca aria triunghiului mic format de linia albastră și linia verticală la nivelul Fermi, față de aria întregului triunghi albastru.

În acest moment, rezistivitatea grafenei este maximă, deși acest lucru se întâmplă înainte de bascularea polarizării. Pe măsură ce se reduce valoarea V_G , natura purtătorilor de sarcină din grafenă se schimbă, iar polarizarea încă nu basculează. Se trece la tensiuni V_G negative; la un moment dat, polarizarea basculează, dar grafena își păstrează același tip de purtători (electroni). Feroelectricul își asigură sarcinile de compensare din donori ionizați în vecinătatea interfeței. Crescând V_G , iarăși, la un moment dat, pentru aceeași polarizare, CNP devine egal cu nivelul Fermi și rezistența grafenei trece printr-un maxim.

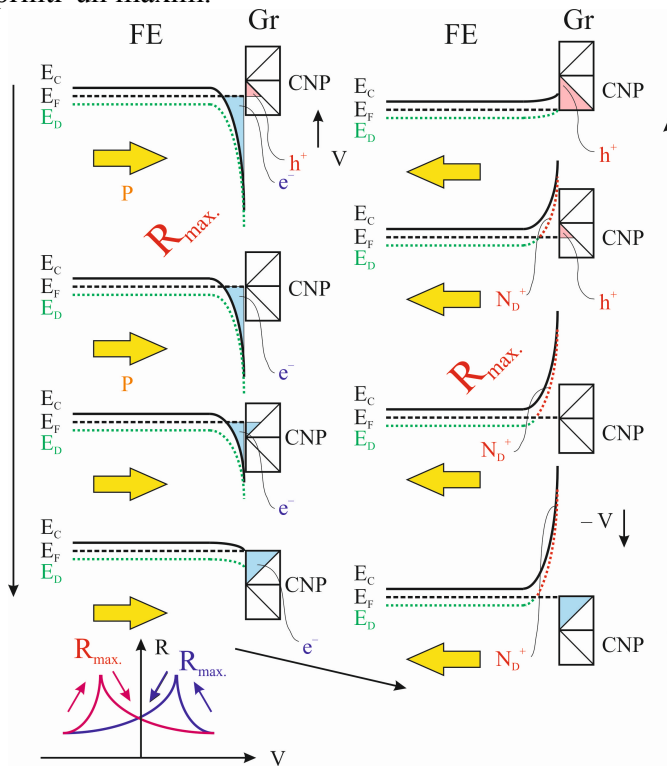


Figura 10. Model intuitiv care ia în considerare atât purtătorii de sarcină ai grafenei, cât și cei din materialul feroelectric, care contribuie la compensarea câmpului de depolarizare. FE = substratul feroelectric; Gr = stratul de grafenă de pe suprafață; CNP = punctul Dirac, de neutralitate în grafenă (“charge neutrality point”).

Cu alte cuvinte, maximul rezistenței se va produce mereu în același cadran în care se inversează parcurgerea sensului $I(V_G)$ și nu în cadranul alăturat. Pentru straturile mai groase, începând cu 2 ML

de grafenă, se înregistrează histerezis ‘normal’ (maximul rezistenței nu este situat în același cadran în care se inversează sensul de parcurgere al ciclului), drept care putem confirma ca, într-adevăr, comportamentul anti-histeretic raportat în literatură pe straturi similare ar putea fi datorat unor adsorbați. Însă probabil că nu este vorba despre procese de adsorbție / desorbție, ci tot de procese electronice, acumularea de sarcină care nu dă prea mari contribuții la conducția din plan, în alte entități moleculare decât în grafenă.

În continuare, pentru dezvoltarea de aplicații, vor trebui făcute eforturi pentru îmbunătățirea cristalinității straturilor grafenice, fapt care ar trebui să se reflecte în creșterea mobilității și într-un semnal histeretic mai puternic. În prezent, semnalele cele mai bune detectate au fost de ordinul a $\Delta R = 0,5-1 \Omega$ pentru o rezistență totală de peste 200Ω (Fig. 7).

Rezultatele obținute au fost diseminate sub forma unei lucrări trimise spre publicare într-o revistă cotate ISI (cu mulțumiri la acest Proiect):

“*Resistance hysteresis correlated with synchrotron radiation studies in atomic sp^2 layers of carbon synthesized on ferroelectric (001) lead zirconate titanate in ultrahigh vacuum*”, N.G. Apostol, D. Lizzit, G.A. Lungu, P. Lacovig, C.F. Chirilă, L. Pintilie, S. Lizzit, C.M. Teodorescu, **RSC Advances**, submitted (2019). AIS = 0,547.

De asemenea, în cadrul aceluiași sesiuni de experimente folosind radiația de sincrotron, s-au studiat proprietățile de adsorbție, reducere și oxidare a monoxidului de carbon, atât pe suprafețe feroelectrice de PZT(001) cu nanoparticule de Au depuse pe ele, cât și pe straturi grafenice depuse pe suprafața Pt(001), atomic curată prin îndepărtarea stratului de PZT(001). Aceasta deoarece, înainte de a investiga proprietățile catalitice ale straturilor grafenice depuse pe substraturi feroelectrice, trebuie elucidate în mod separat aceste proprietăți pentru suprafețele feroelectrice și pentru straturile grafenice, separat. Rezultatele au fost diseminate în alte două manuscrise trimise la publicare, unde proiectul de față figurează la Acknowledgements:

“*CO adsorption, reduction and oxidation on $Pb(Zr,Ti)O_3(001)$ surfaces decorated with negatively charged gold nanoparticles*”, N.G. Apostol, M.A. Hușanu, D. Lizzit, I.A. Hristea, C.F. Chirilă, L. Trupină, C.M. Teodorescu, **Catal. Today**, submitted (2019). AIS = 0,852.

“*CO adsorption and oxidation at room temperature on graphene synthesized on atomically clean Pt(001)*”, N.G. Apostol, I.C. Bucur, G.A. Lungu, C.A. Tache, C.M. Teodorescu, **Catal. Today**, submitted (2019). AIS = 0,852.

Referințe:

1. X. Hong, *J. Phys. Condens. Matter.*, 2016, **28**, 103003.
2. C. J. Zhou and Y. Chai, *Adv. Electron. Mater.*, 2017, **3**, 1600400.
3. T. Li, P. Sharma, A. Lipatov, H. W. Lee, J.-W. Lee, M. Y. Zhuravlev, T. R. Paudel, Y. A. Genenko, C.-B. Eom, E. Y. Tsybal, A. Sinitskii, and A. Gruverman, *Nano Lett.*, 2017, **17**, 922–927.
4. Z. Y. Fei, W. J. Zhao, T. A. Palomaki, B. S. Sun, M. K. Miller, Z. Y. Zhao, J. Q. Yan, X. D. Xu, D. H. Cobden, *Nature*, 2018, **560**, 336–339.
5. C. R. Ma, R. T. Lu, G. L. Hu, J. S. Han, M. Liu, J. Li, and J. Wu, *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2017, **9**, 4244–4252.
6. A. Lipatov, A. Fursina, T. H. Vo, P. Sharma, A. Gruverman, and A. Sinitskii, *Adv. Electron. Mater.*, 2017, **3**, 1700020.
7. A. I. Kurchak, A. N. Morozovska, and M. V. Strikha, *J. Appl. Phys.*, 2017, **122**, 044504.
8. A. I. Kurchak, A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, S. V. Kalinin, M. V. Strikha, *Acta Mater.*, 2018, **155**, 302–317.
9. J. J. Yeh and I. Lindau, *Atom. Data Nucl. Data Tables*, 1985, **32**, 1-155.
10. C. M. Teodorescu, J. M. Esteva, R. C. Karnatak and A. ElAfif, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, 1994, **345**, 141–146.
11. D. Mardare, D. Luca, C. M. Teodorescu and D. Macovei, *Surf. Sci.*, 2007, **601**, 4515–4520.
12. I. C. Bucur, N. G. Apostol, L. E. Abramiuc, L. C. Tanase, C. A. Tache, G. A. Lungu, R. M. Costescu, C. F. Chirila, L. Trupina, L. Pintilie and C. M. Teodorescu, *Thin Solid Films*, 2019, **669**, 440–449.

13. L. E. Abramiuc, L. C. Tănase, A. Barinov, N. G. Apostol, C. Chirilă, L. Trupină, L. Pintilie, C. M. Teodorescu, *Nanoscale*, 2017, **9**, 11055–11067.
14. D. G. Popescu, M. A. Hușanu, L. Trupină, L. Hrib, L. Pintilie, A. Barinov, S. Lizzit, P. Lacovig and C. M. Teodorescu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 509–520.
15. L. C. Tanase, N. G. Apostol, L. E. Abramiuc, C. A. Tache, L. Hrib, L. Trupină, L. Pintilie and C. M. Teodorescu, *Sci. Rep.*, 2016, **6**, 35301.

Etapa 3 (01.01.2020 – 30.11.2020) – “Experimente legate de adsorbții moleculare folosind dozari *in situ*”.

Așa cum s-a menționat și în etapa 2, în cadrul aceluiași sesiuni de experimente folosind radiația de sincrotron, s-au studiat proprietățile de adsorbție, reducere și oxidare a monoxidului de carbon, atât pe suprafețe feroelectrice de PZT(001) cu nanoparticule de Au depuse pe ele [1], cât și pe straturi grafenice depuse pe suprafața Pt(001), atomic curată prin îndepărtarea stratului de PZT(001) [2]. Aceste investigații au fost necesare înainte de a investiga proprietățile catalitice ale straturilor grafenice depuse pe substraturi feroelectrice, pentru a elucida în mod separat aceste proprietăți pentru suprafețele feroelectrice și pentru straturile grafenice. Rezultatele au fost diseminate în cele două manuscrise menționate mai sus, acceptate în 2020, unde proiectul de față figurează la Acknowledgements.

În cazul studiului proprietăților de adsorbție, reducere și oxidare a monoxidului de carbon, pe suprafețe feroelectrice de PZT(001) cu nanoparticule de Au depuse pe ele, Au-ul este depus pe PZT(001), polarizat spre interior, obținut prin depunere laser pulsată pe un monocristal de titanat de stronțiu (001).

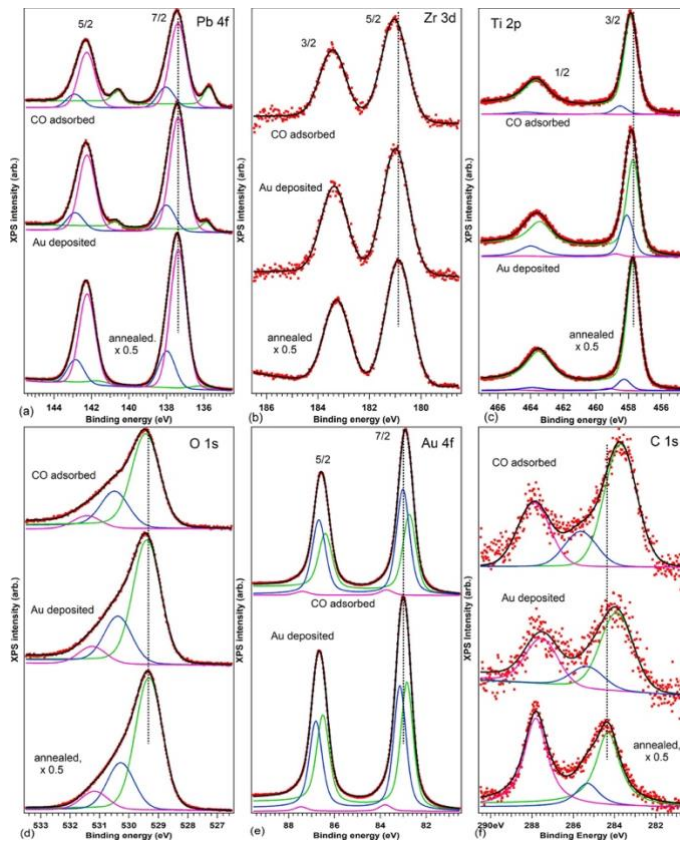


Fig 1. Spectre XPS obținute folosind radiația de sincrotron pe PZT curat, după depunerea de Au și după adsorbția CO pe această heterostructură: (a) Pb 4f, (b) Zr 3d, (c) Ti 2p, (d) O 1s, (e) Au 4f, (f) C 1s. Spectrele sunt deconvolute folosind funcții Voigt [3]

Experimentele de adsorbție și desorbție a monoxidului de carbon sunt investigate prin fast XPS *in situ* folosind radiația sincrotronului. Microscopia de forță atomică (AFM) și XPS ul au pus în evidență formarea nanoparticulelor de Au de 50–100 nm, iar nivelul profund Au 4f indică o stare de încărcare negativă a aurului. În comparație cu un experiment similar efectuat pe PZT feroelectric cu stare de polarizare similară și fără aur, asocierea cu nanoparticulele de aur a unei suprafețe feroelectrice curate cu polarizare spre interior a produs o cantitate sporită de adsorbție a CO, cu aproximativ 68% și, de asemenea, cea mai mare parte a carbonului suplimentar se găsește în stare oxidată. Experimentele de desorbție sunt urmărite prin XPS în funcție de temperatură, iar intensitatea carbonului neutru scade atunci când polarizarea feroelectrică scade, în timp ce componentele corespunzătoare carbonului oxidat rămân neschimbate. Spectrele XPS ale nivelurilor profunde de interes sunt redată în figura 1. Se pare

că adsorbția neutră a carbonului este strict legată de polarizarea filmului feroelectric, în timp ce carbonul încă găsit sub formă moleculară este legat de legătura sa carbonică pe nanoparticulele metalice, independent de starea de polarizare a substratului. Carbonul desorbit la o temperatură mai mare preia oxigenul din substrat. Mai multe detalii pot fi găsite în ref. [1].

Pe de altă parte, la temperatura camerei, se observă adsorbția de monoxid de carbon pe grafena formată prin depunere chimică din faza de vapori pe suprafețe Pt(001)-hex atomic curate în vid ultraînalt, pornind de la etilenă. Acest studiu constituie încă o dovadă a reușitei inserției monoxidului de carbon între grafenă și, de această dată, un nou substrat: Pt(001). Formarea grafenei este caracterizată *in situ* prin spectroscopie de fotoelectroni de înaltă rezoluție (HRPES), prin difracție de electroni lenți (LEED) și prin structură fină de absorpție a razelor X în apropierea marginii (NEXAFS).

În ciuda faptului că depunerea de grafenă duce la pierderea reconstrucției hex a substratului, și prezintă doar legături de tip sp^2 în plan, interacțiunea între Gr și Pt(001) ramane slabă, fără a cauza o schimbare semnificativă a semnalului XPS al Pt 4f 7/2.

Adsorbția CO este caracterizată prin HRPES, figura 2, obținându-se o deplasare rigidă către energii de legătură mai mari cu aproximativ 96 meV a nivelurilor profunde de Pt 4f, împreună cu o deplasare către energii de legătură mai mici cu aproximativ 36 meV a nivelului C 1s ce corespunde grafenei, în timp ce analiza amplitudinilor peak-urilor de carbon și platină indică o intercalare a oxidului de carbon între grafenă și substratul metalic. CO se adsoarbe cel mai probabil la poziții ale defectelor în grafenă, a căror prezență este indicată în analiza NEXAFS de peak-ul suplimentar între rezonanțele π^* și σ^* . Cantitatea de CO inserată este estimată a fi cel puțin 0.12 ML, ceea ce reprezintă un rezultat valoros, luând în considerare presiunea relativ scăzută de CO utilizată (10^{-3} Pa) și faptul că dozarea s-a realizat la temperatura camerei. Deplasările în energiile de legătură ale C 1s din grafenă și Pt 4f sugerează acomodarea CO adsorbit pe poziții “deasupra” cu momente dipol de 0.27 D, asemănător rezultatului raportat acum 40 de ani pentru Pt(001). Astfel, prezența grafenei nu influențează cu mult procesele prin care CO este atașat pe Pt(001).

Raportul atomic (O 1s):(C 1s legat de O) derivat este inițial aproape 1, apoi evoluează în timp până aproape de 2, ceea ce înseamnă că CO se oxidează progresiv, odată cu adsorbția și iradierea cu raze X moi. Cantitățile relative de oxigen și carbon oxidat scade în timp sub iradierea cu raze X moi. Grafena slab legată pe suprafețe metalice incomensurabile poate fi folosită ca nanoreactori la scară atomică pentru captarea și oxidarea imediată a monoxidului de carbon.

În completarea inserției reușite a CO sub grafenă pe Pt(111) raportate în literatură [4,5], aceste rezultate sugerează că grafena pe folii sau filme de platină fără o orientare cristalografică specifică sunt capabile să constituie capcane moleculare pentru monoxidul de carbon pentru reacții ulterioare de oxidare sau reducere.

Desorbția de CO observată în timp este un efect termic și fonic combinat; intensitatea relativă a acestor efecte rămâne să fie investigată mai îndeaproape. Mai multe informații se găsesc la ref. [2].

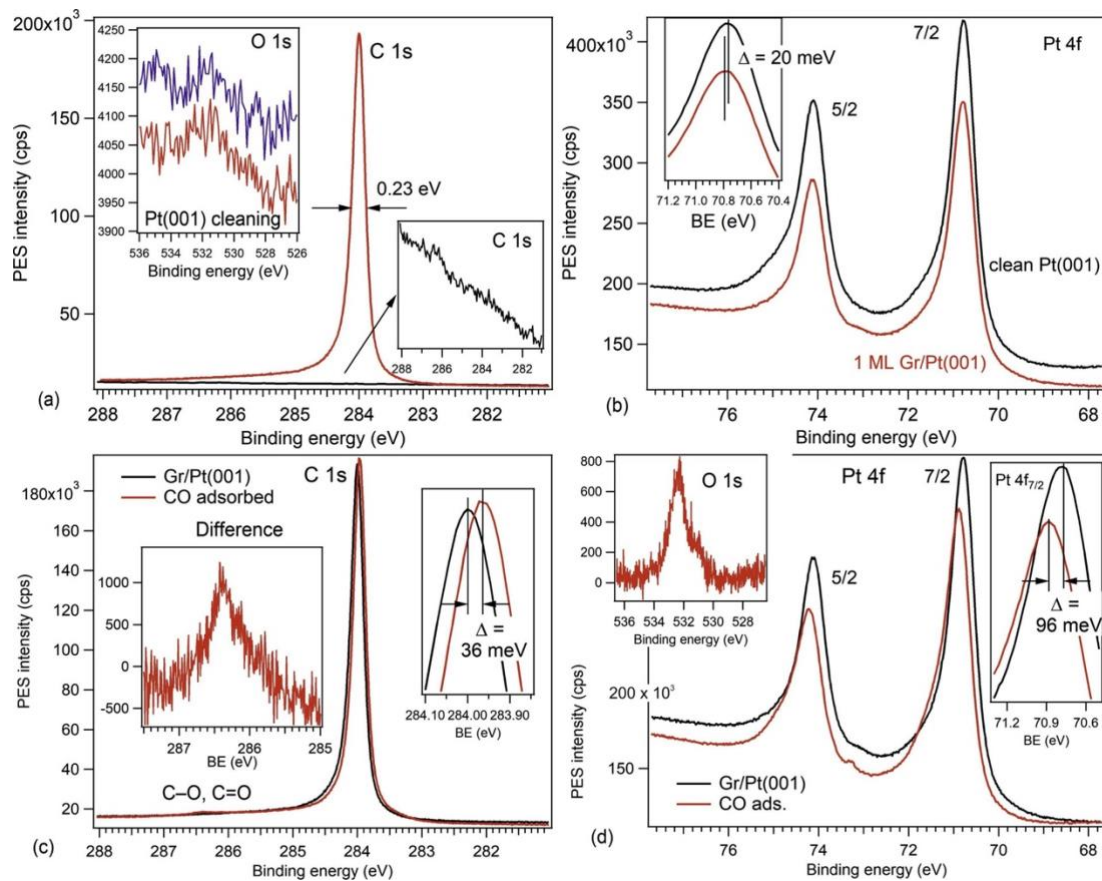


Fig. 2. Analiză XPS. (a) Spectrul C 1s pentru 1ML Grafenă pe Pt(001); inserat în partea dreaptă jos se găsește semnalul C1s de la monostratul Pt(001) curat; inseratul din partea stângă sus reprezintă spectrele O 1s din timpul procedurii de curățare; (b) Spectrul Pt(001) pentru proba curate (curba cu negru) și pentru 1ML grafenă pe Pt(001) (curba cu roșu) și inseratul arată diferența estimată în energie între maximele celor două spectre; (c) C 1s pentru 1ML grafenă și după adsorbția a 4500 L CO, inseratul din stânga reprezintă diferența între cele două spectre corespunzătoare legăturilor C-O și inseratul din dreapta prezintă un detaliu a maximelor principale cu diferența estimată în energie. (d) Spectrele Pt 4f pentru 1ML grafenă pe Pt(001) comparat cu spectrul rezultat după adsorbția a 6000 L CO, în partea stângă este inserat semnalul O 1s după adsorbția CO, iar în dreapta se poate vedea diferența estimată în energie între cele două spectre.

Experimentele pentru Etapa 3 trebuiau efectuate la Sincrotronul Elettra din Trieste, Italia, dar ținând cont de nefericita situație pandemică, au fost anulate 2 plecări (una la sfârșitul lunii Februarie 2020 și cea de-a doua la începutul lunii septembrie 2020), motiv pentru care au fost făcute 2 note justificative de prelungire a perioadei de raportare și a astfel a trebuit să readaptăm experimentele la ceea ce avem în institut.

În condițiile date, pentru studiul histerezisului rezistenței straturilor grafenice pe feroelectrici în funcție de adsorbțiile moleculare s-au făcut următoarele:

a) S-au pregătit două măști din folie de Ta de grosime maximă 0,1 mm, una pentru depunerea de contacte din Pt, alta pentru depunerea de straturi grafenice, schema acestora este dată în figura 3. Folia de Ta a fost prelucrată pe un suport moale, cu ajutorul unui cutter bine ascuțit și a unei hârtii milimetrice, astfel încât să rezulte deschiderile dreptunghiulare necesare.

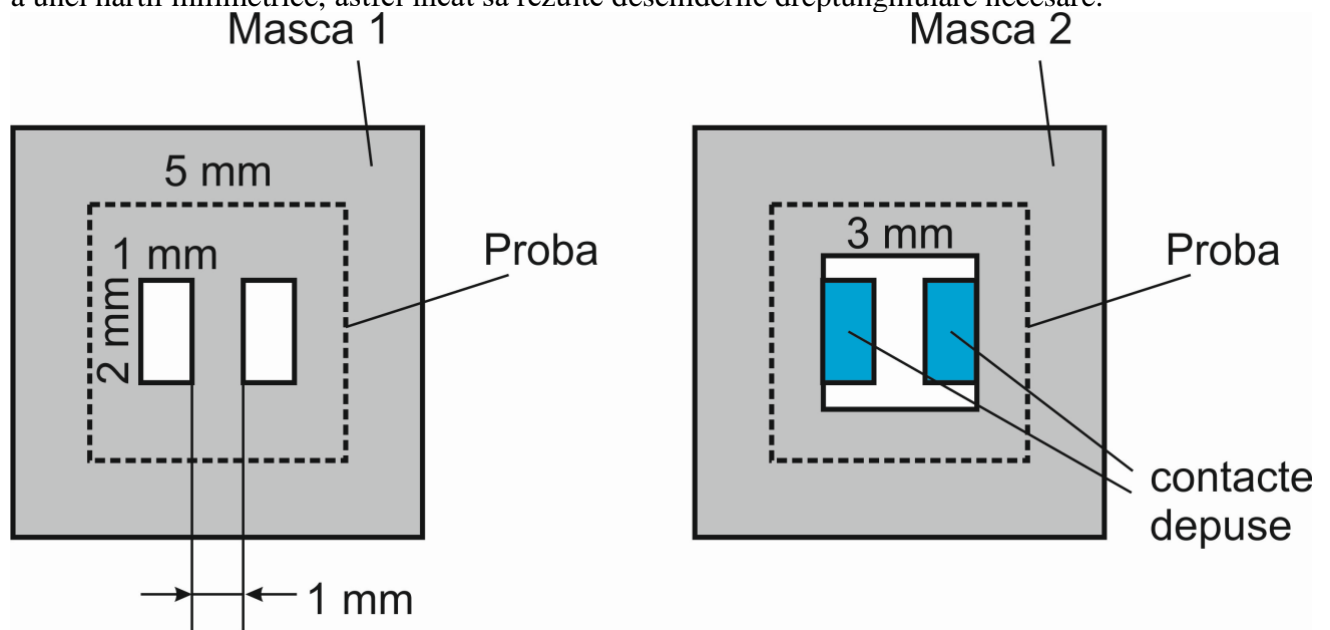
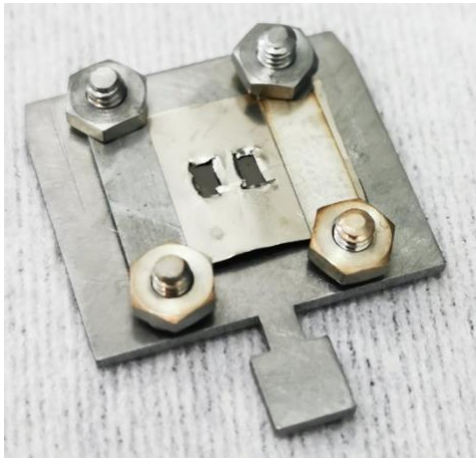


Fig. 3. Schema măștilor pentru depunere contacte Pt și grafenă

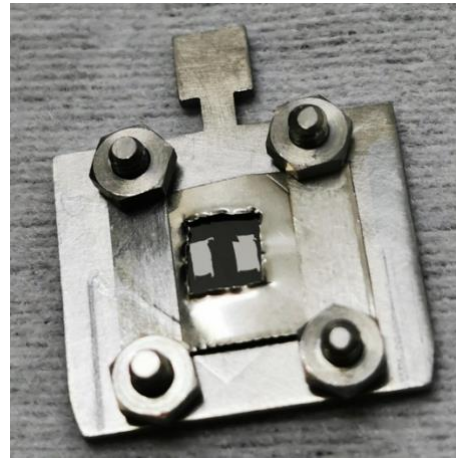
b) S-a montat proba de BTO pe un holder cu Masca 1 de Ta suprapusă, vezi figura 4(a). S-a introdus în MBE și s-a depus un strat de cel puțin 10 nm de platină, după o curățare scurtă prin încălzire la vreo 400 °C. Astfel se realizează cele 2 contacte figurate cu albastru în figura de mai sus.

c) S-a scos proba, s-a eliminat Masca 1 și s-a montat Masca 2, vezi figura 4(b).

d) S-a reintrodus în XPS, s-a măsurat (scan general, dar cu statistică bună – timp ~ 2h). S-a efectuat un sputtering scurt de 2 kV / 10 μ A, 3 minute pentru eliminarea contaminanților. Revine la a elimina vreo 10 straturi atomice. Din nou XPS, s-a urmărit dacă scade carbonul și rapoartele Pb/O și Ti/O. S-a încălzit la o temperatură de până la 500 °C, în pași de o oră, s-a urmărit dacă apare vreun carbon și de asemenea rapoartele Pb/O și Ti/O. Când s-a considerat starea probei acceptabilă, s-au măsurat toate nivelurile (Pb, Zr, Ti, O, C, VB) cu statistică bună.



(a)



(b)

Fig. 4. Montajul realizat fizic în laborator (a) holder-ul cu proba peste care s-a pus masca pentru depunerea contactelor de Pt, (b) holderul cu proba peste care s-a pus masca pentru depunere carbon

e) O dată ce curățarea este acceptabilă, s-a introdus în MBE și s-a depus C pe substratul încălzit pe cât posibil la 500 °C, sau la temperatura maximă la care s-a constatat că nu sunt schimbări drastice de compoziție. De depus echivalentul a 3 ML de grafenă. Din nou XPS, măsurători detaliate. Se evaluează grosimea stratului de carbon. Dacă nu este suficient, se repetă depunerea.

f) În paralel, s-a testat un circuit format dintr-un multimetru conectat la o rezistență cunoscută, bine izolat, și o sursă de tensiune care aplică o tensiune V_G între acest circuit și masă, vezi figura 5. Ar trebui ca măsurătoarea de rezistență să nu depindă de V_G . “masa” a fost reprezentată de o placă metalică, peste care se pune o foaie de hârtie A4 și pe aceasta să fie pus multimetrul cu rezistența, fără niciun contact cu placa metalică. Iar un fir de la sursa de tensiune merge la placă, un altul la una din extremitățile rezistenței. Ca sursă de alimentare se poate utiliza sursa programabilă a Keithley 6517B.

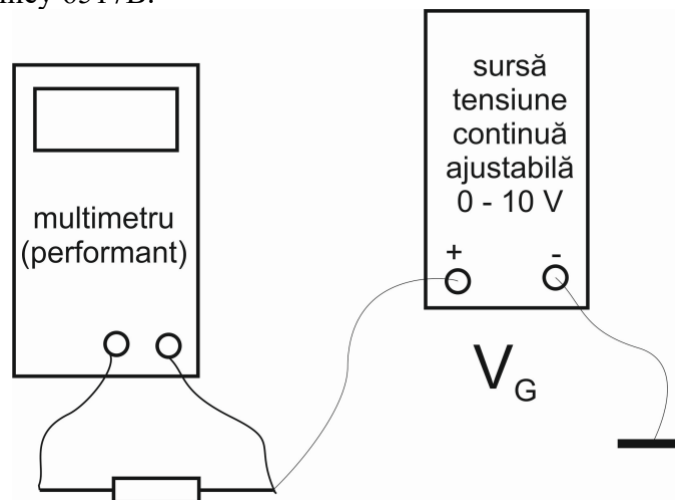


Fig. 5. Schema pentru circuit.

g) S-a amenajat un spațiu de lucru curat. S-a pregătit pastă de Ag și fire subțiri pentru a pregăti proba pentru măsurătorile electrice, vezi figura 6. S-a dat drumul la aer condiționat, s-au închis ferestrele astfel încât umiditatea să fie cât mai scăzută. S-a scos proba, s-a contactat cu pastă de Ag cele două contacte și una din extremitățile probei, pe un suport special, după care s-a realizat montajul din figura 7.

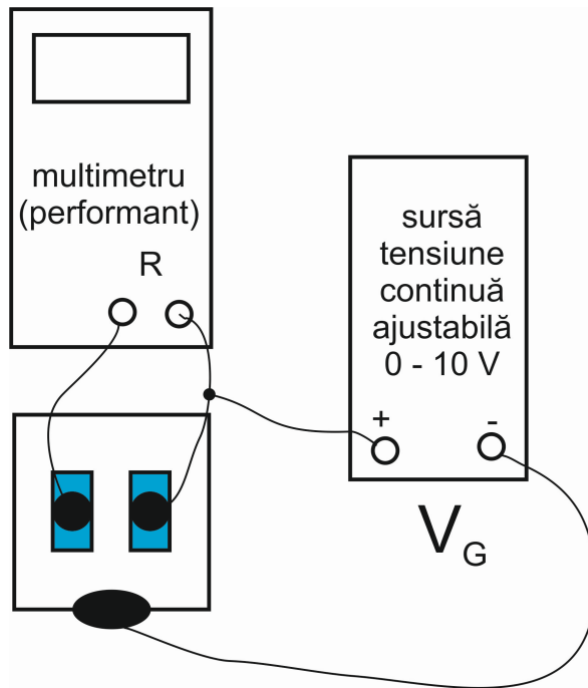
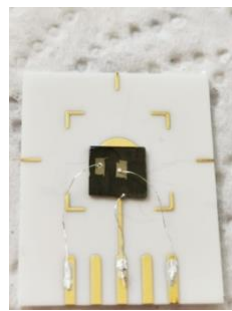


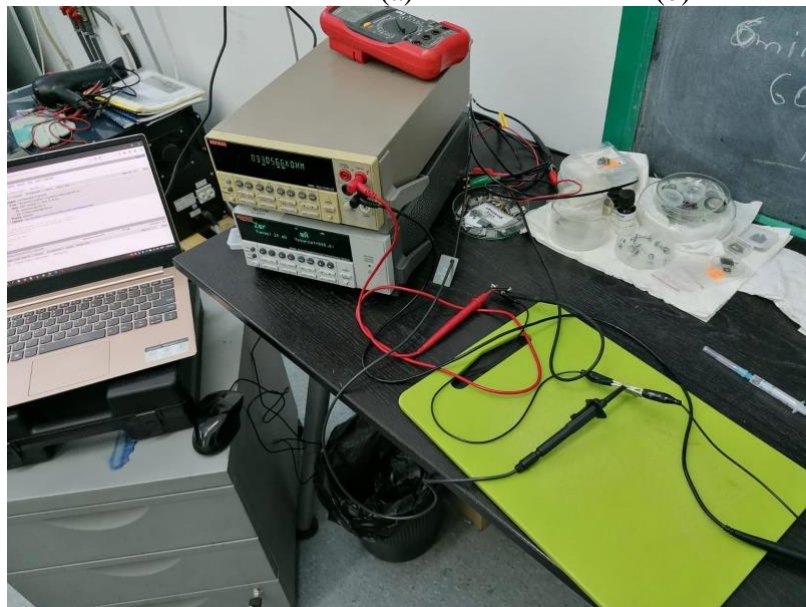
Fig. 6. Shema montajului pentru măsurătorile electrice



(a)



(b)



(c)

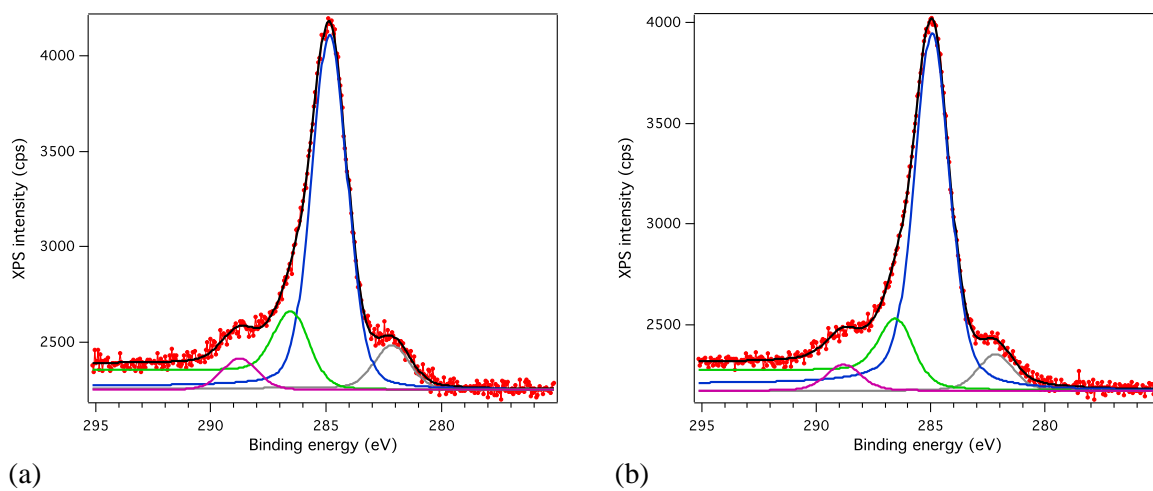
Fig. 7. Montajul experimental pentru măsurătorile electrice (a) proba contactată cu pasta de Ag pe un suport special, (b) proba conectată pentru măsurătorile electrice, (c) poză din laborator cu montajul experimental pentru măsurătorile electrice.

S-a măsurat manual $R = f(V_G)$, pentru V_G ciclat $-10\text{ V} \rightarrow +10\text{ V} \rightarrow -10\text{ V}$, în total au rezultat în jur de 18 serii (nu toate au avut rezultate optime). S-a măsurat așa cum a fost scoasă din instalație, apoi s-a pus între cele două contacte o picătură de apă distilată și s-a reluat măsurătoarea. S-a încălzit cu un fön proba, și s-a măsurat din nou. S-a așteptat răcirea, și s-a măsurat iar. La final s-a introdus la XPS, cu intenția de a măsura toate nivelurile profunde, dar C 1s și O 1s au fost singurele niveluri profunde găsite. În cele ce urmează sunt prezentate rezultatele obținute:

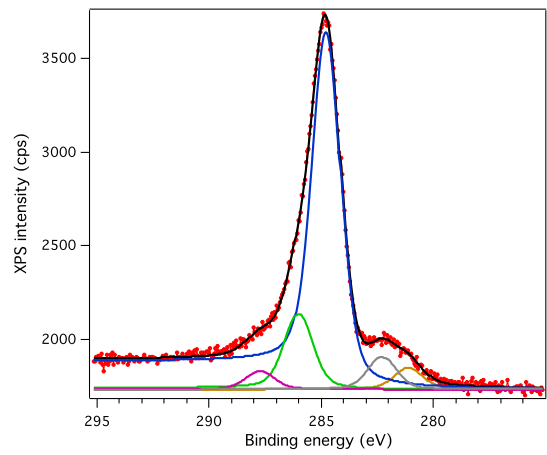
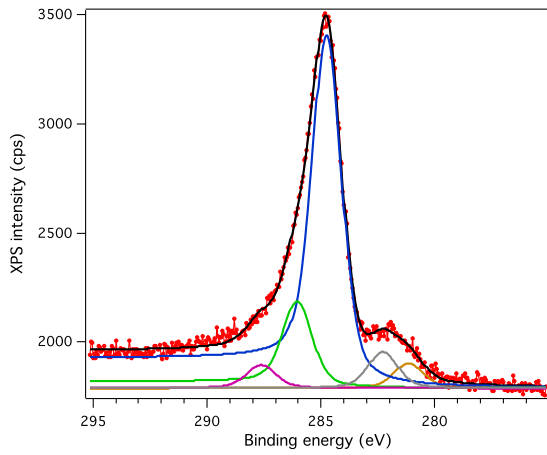
Spectre XPS

Pentru monitorizarea nivelurilor profunde de interes, în special cel al C 1s, probele au fost măsurate imediat după depunerea contactelor de Pt, după încălzire în condiții de ultravid, după un scurt sputtering și o scurtă încălzire, după depuneri carbon așa cum se observă și din spectrele XPS, figurile 8-15.

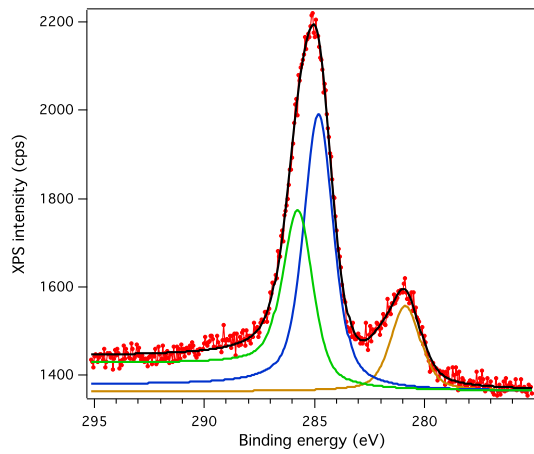
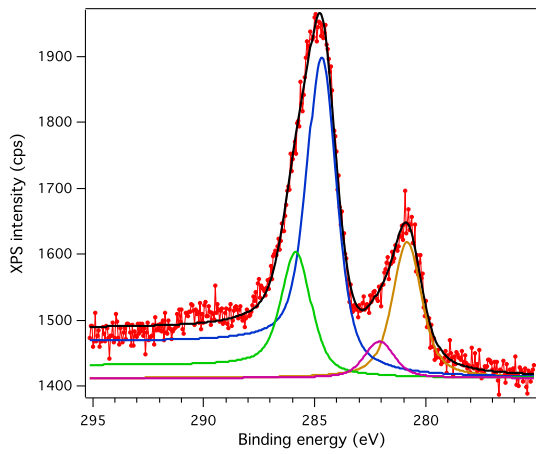
După procedura de tratament termic, 4h în vid ultraînalt, contaminarea în carbon a suprafețelor BTO(001) nu a scăzut notabil, așa cum se poate observa din figura 9. În aceste condiții, curățarea probei de titanat de bariu a necesitat un proces mai energetic, și anume bombardarea cu ioni de Ar^+ , cu energii de ordinul a 2000 eV pentru 3 min. În urma bombardamentului contaminarea a scăzut, așa cum reiese și din figura 10. O dată obținută o suprafață mai curată s-a trecut la etapa evaporării carbonului și investigarea proceselor de transport, figurile 11 și 12. Spectrele nivelurilor profunde de interes au fost deconvolute folosind funcții Voigt [3] și ariile integrale obținute sunt normate la factorii de sensibilitate atomică [6], astfel s-a calculat raportul C/Ba pentru fiecare serie, dat în tabelul 1.



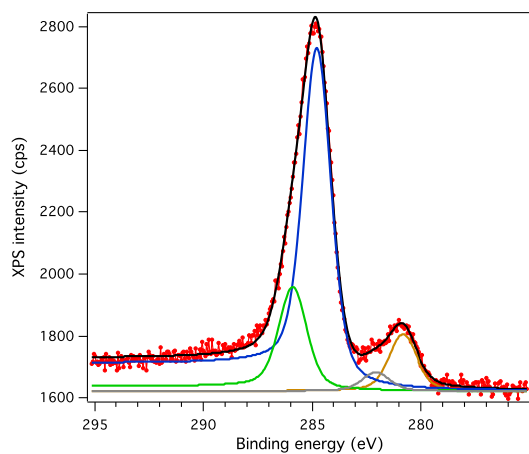
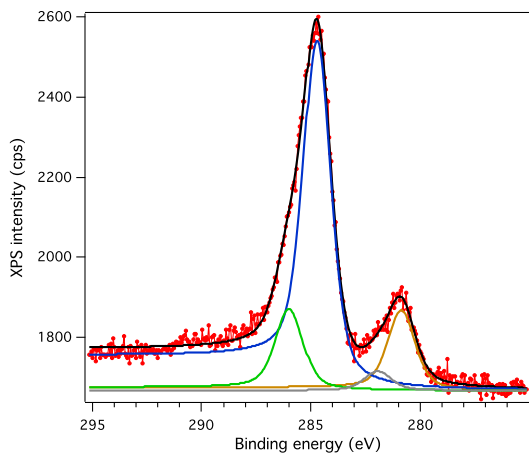
(a) (b)
Fig. 8. C 1s după ce s-au depus contactele Pt (a) la începutul seriei de măsurători; (b) la finalul seriei de măsurători



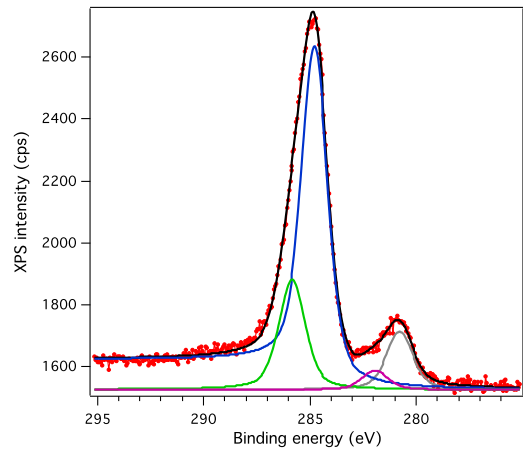
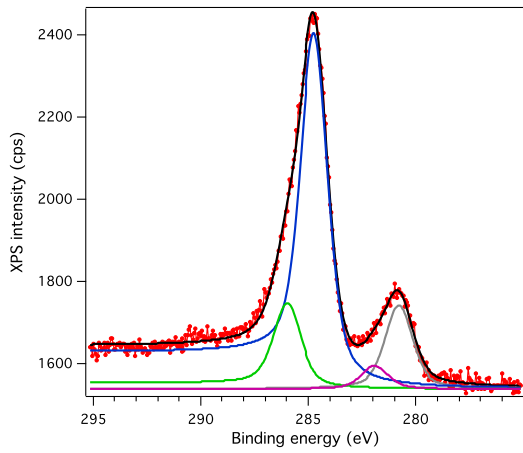
(a) (b)
 Fig. 9. C1s după încălzire 4h (a) la începutul seriei de măsurători; (b) la finalul seriei de măsurători



(a) (b)
 Fig. 10. Spectre C 1s după sputtering și încălzire (a) la începutul seriei de măsurători; (b) la finalul seriei de măsurători



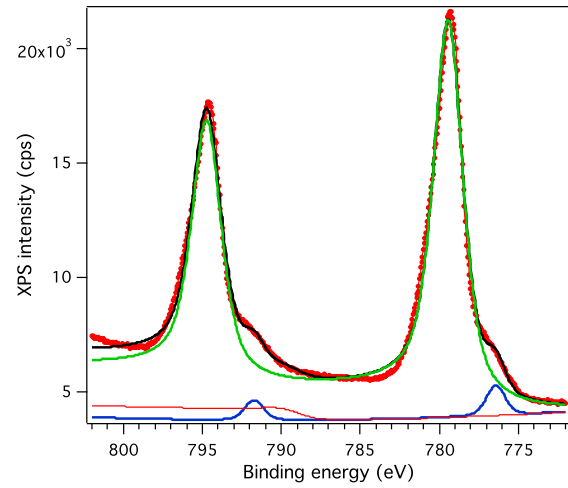
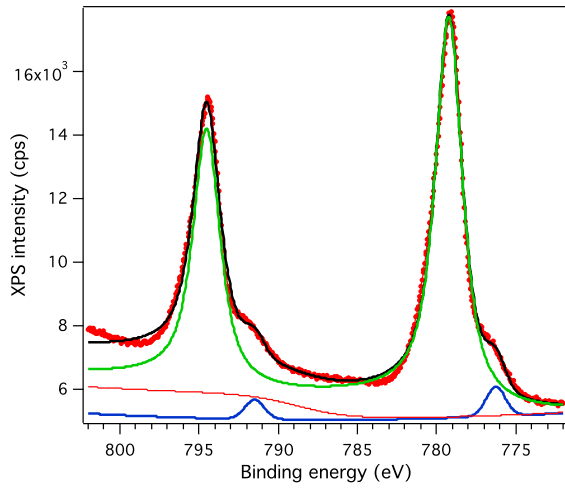
(a) (b)
 Fig. 11. Spectre C 1s după depunere C 1h și a 2a încercare de depunere de încă 1h30 (dar în perioada asta am încercat să facem să funcționeze evaporatorul, deoarece nu era stabil, practic nu a avut loc nicio depunere) (a) la începutul seriei de măsurători; (b) la finalul seriei de măsurători



(a)

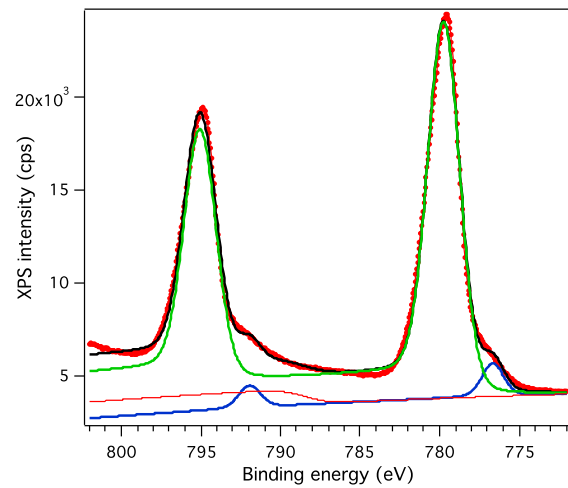
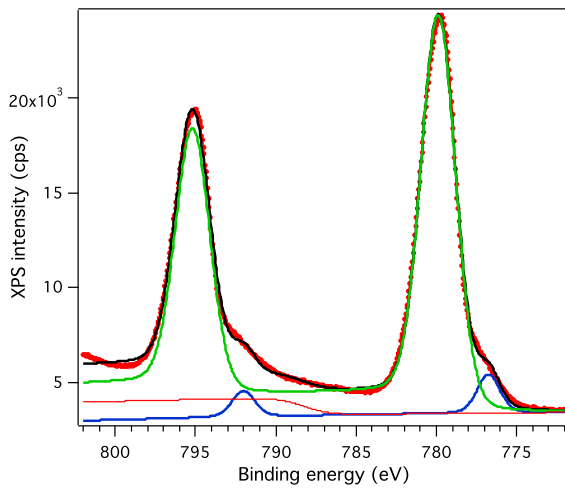
(b)

Fig. 12. Spectre C1s după altă încercare depunere C (2h) (a) la începutul seriei de măsurători; (b) la finalul seriei de măsurători



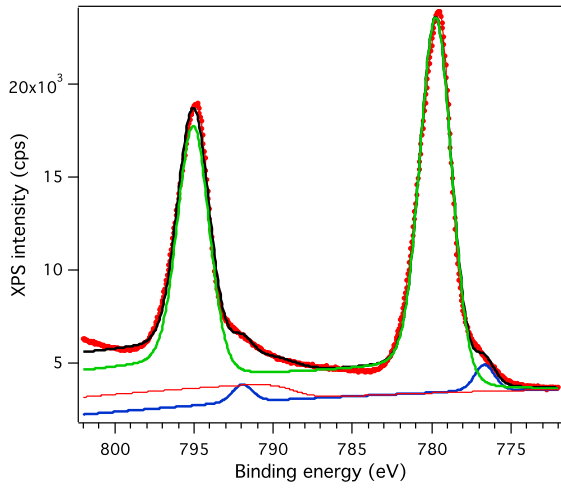
(a)

(b)



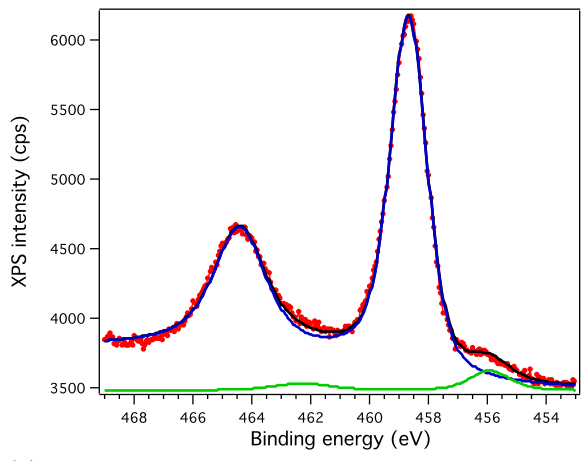
(c)

(d)

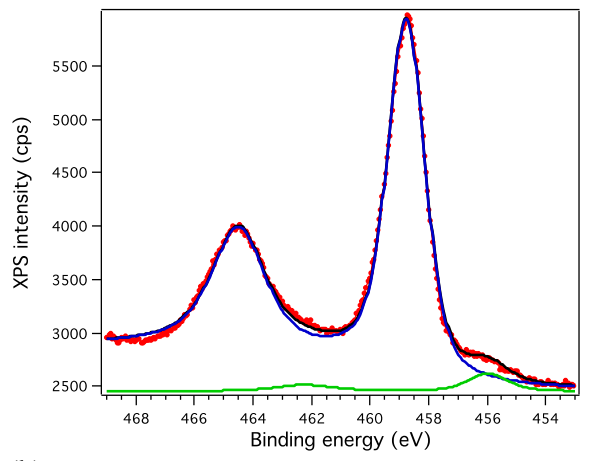


(e)

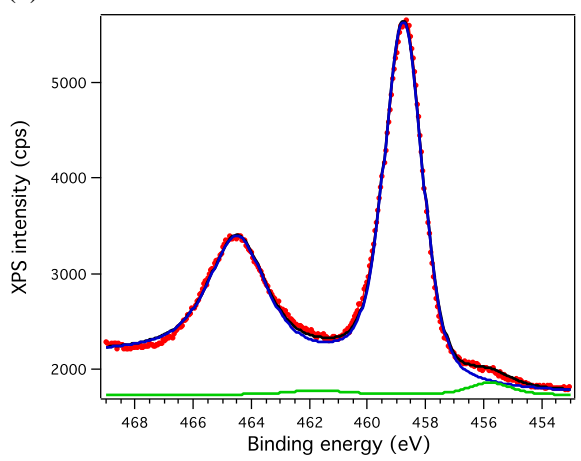
Fig. 13. Ba 3d (a) după depunere contacte Pt; (b) după 4h încălzire; (c) după sputtering și încălzire; (d) după a 2a încercare depunere C (aprox 1h30, timp in care evaporatorul nu era stabil); (e) după încercarea de 2h de evaporare C



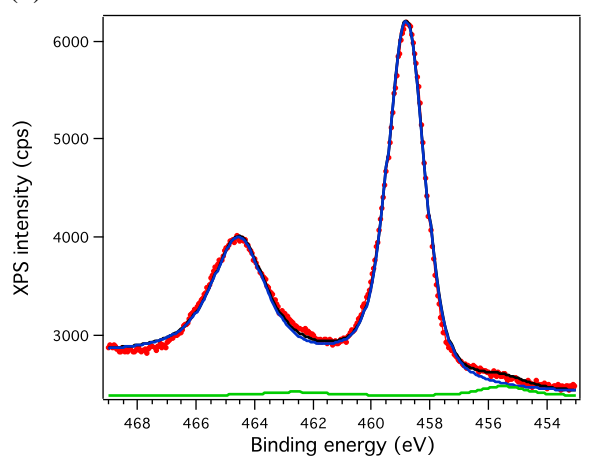
(a)



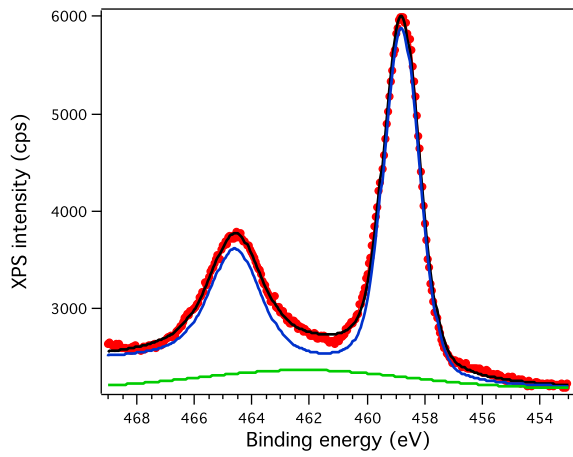
(b)



(c)

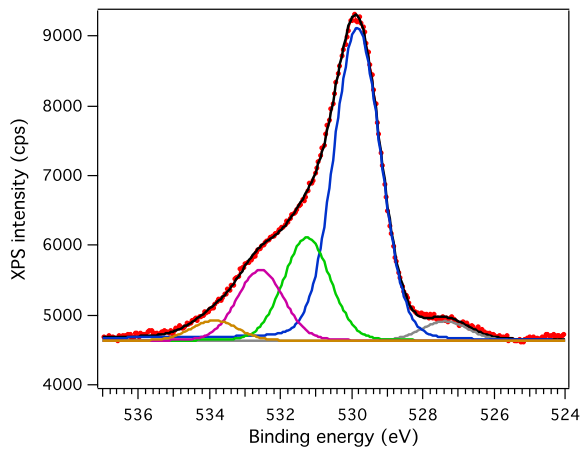


(d)

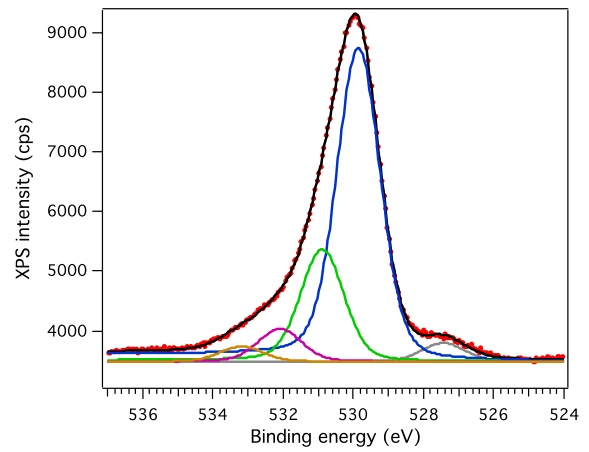


(e)

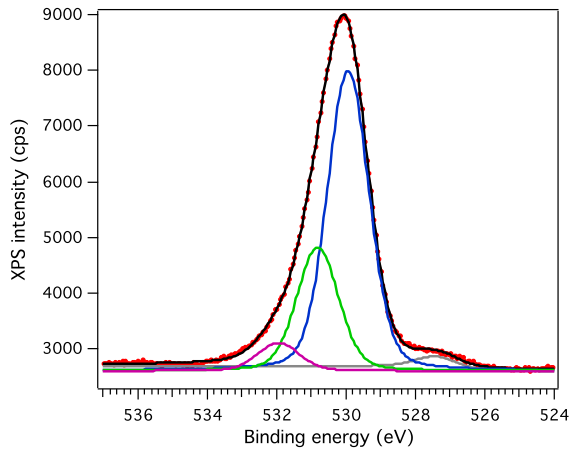
Fig. 14. Ti 2p (a) contacte Pt; (b) după 4h încălzire; (c) după sputtering și încălzire; (d) după a 2a încercare de depunere C (aprox 1h30, timp în care tot pica evaporatorul); (e) după încercarea de 2h de evaporare C



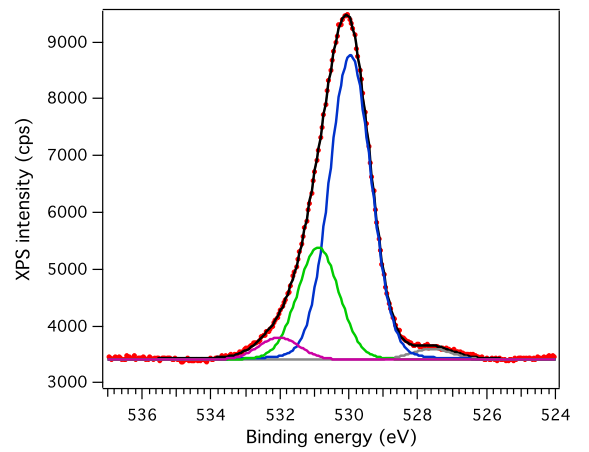
(a)



(b)



(c)



(d)

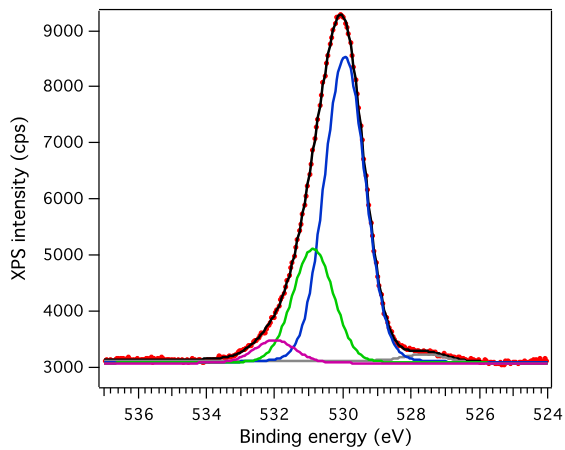


Fig. 15. O 1s (a) contacte Pt; (b) după 4h incalzire; (c) după sputtering și incalzire; (d) după a 2a încercare de depunere C (aprox 1h30, timp în care tot pica evaporatorul); (e) după încercarea de 2h de evaporare C

(e)

Raportul C/Ba pentru fiecare serie, rezultat în urma deconvoluțiilor, este dat în tabelul de mai jos.

Tabelul 1.

Măsurători	C/Ba	
	la C inițial	la C final
După contacte Pt	2,70	2,60
După 4h incalzire	1,57	1,72
După sputtering și incalzire	0,58	0,80
După a 2a încercare de evap C	1,12	1,05
După altă încercare depunere C de 2h	0,87	1,08

Măsurători electrice:

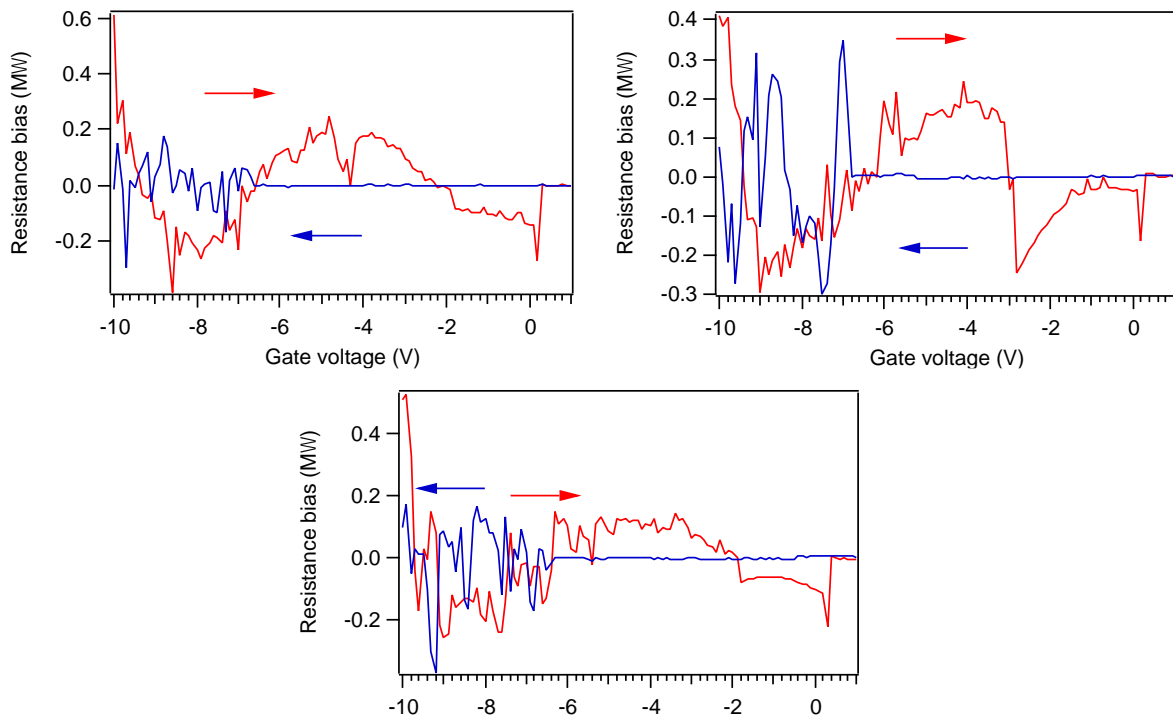


Fig. 16. Seria pe proba așa cum a fost scoasă din instalație

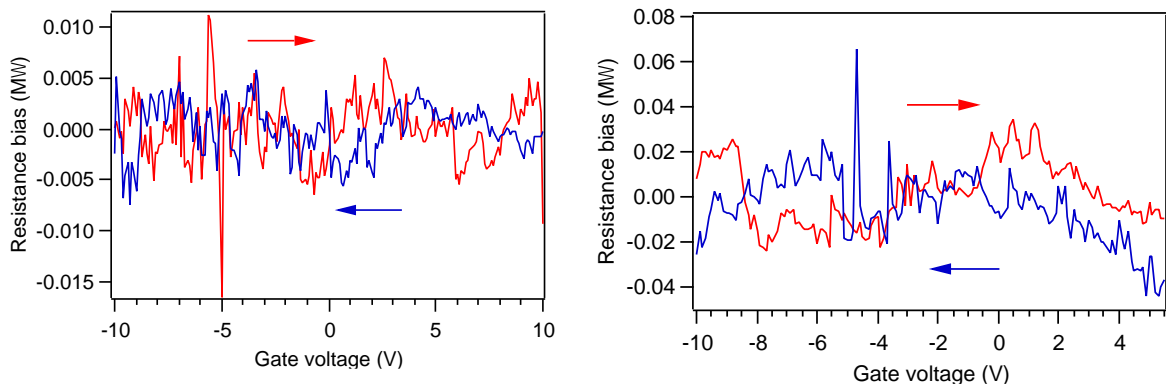


Fig. 17. Seria cu picătura de apă pe probă

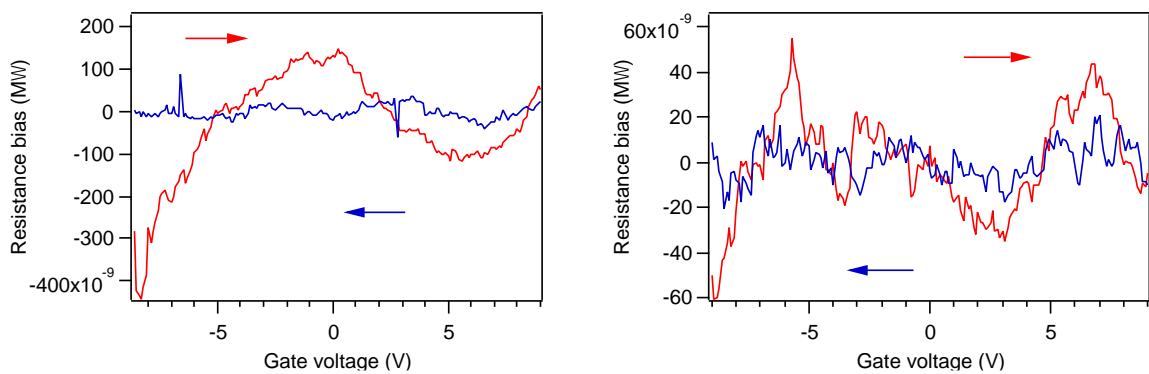


Fig. 18. Seria reluare cu picătura de apă, după ce proba a stat la degajat peste noapte

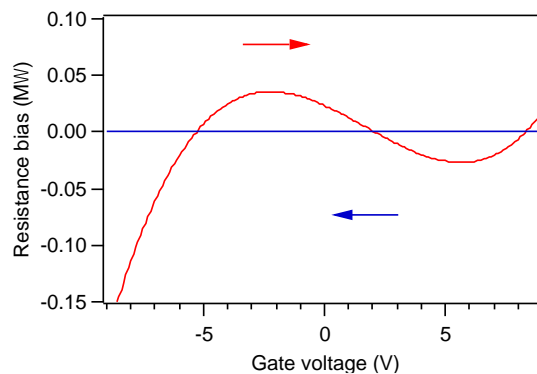


Fig. 19. Seria după a 2a picătură de alcool (la prima picătură s-a desprins contactul și a trebuit reparat contactul, pus o nouă picătură), după evaporare

Sensul histerezisul este cel corect, însă din figurile de mai sus, fig.17 și 18, reiese că rezistența totală pe proba după ce s-a pus picătura de apă scade drastic aprox. de la cca. 150 k Ω la cca. 10 k Ω , valori medii. Trendul s-a menținut și în cazul picăturii de alcool, figura 19. Sensul de parcurgere a histerezisului este cel corect (vezi Fig. 20) pentru probele după depunerea de carbon, rezultat în acord cu ce s-a publicat anul acesta pe experimentele raportate anul trecut (lucrarea 2). După depunerea de apă, în afara reducerii drastice a rezistenței, scade foarte mult și amplitudinea ciclului de histerezis. Există două explicații pentru această diminuare a influenței polarizării feroelectricului asupra rezistențelor măsurate: (a) compensarea câmpului de polarizare se va realiza în moleculele de apă adsorbite, prin varierea concentrației relative de protoni sau de ioni hidroxil, deci ocuparea stărilor de valență ale grafenei devine mai puțin

sensibilă; (b) depunerea de apă este însoțită de apariția unei “rezistențe șunt” în paralel cu grafena și de valori scăzute. Probabil că mecanismul de conducție din această rezistență șunt este de tip electrolic, implicând atât electroni cât și ioni din soluție. În orice caz, rezultatele prezentate în Fig. 16–17 implică faptul că heterostructurile care au fost sintetizate în acest Proiect pot fi folosite mulțumitor ca senzori de umiditate cu citire simplă și rapidă.

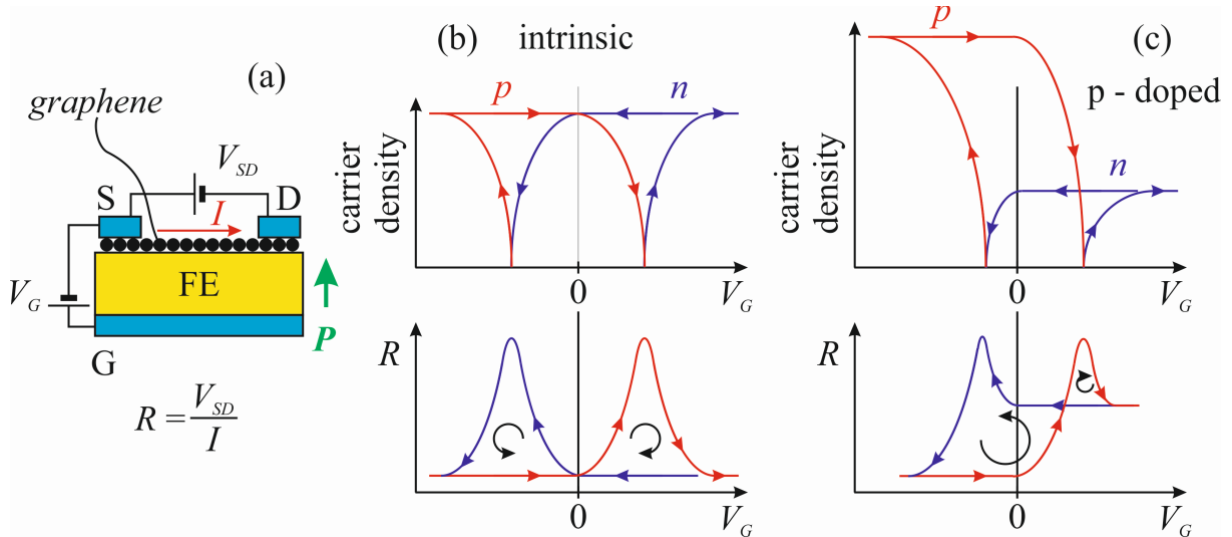


Fig. 20. Principiul obținerii histerizisului rezistenței în stratul de grafenă la bascularea sensului polarizării feroelectrice din substrat: (a) montaj experimental; (b) cazul unui strat de grafenă intrinsec; (c) cazul unui strat de grafenă dopat p.

Referințe:

- [1] N.G. Apostol, M.A. Hușanu, D. Lizzit, I.A. Hristea, C.F. Chirilă, L. Trupină, C.M. Teodorescu, **Catal. Today**. accepted (2020). DOI: 10.1016/j.cattod.2020.02.042.
- [2] N.G. Apostol, I.C. Bucur, G.A. Lungu, C.A. Tache, C.M. Teodorescu, **Catal. Today**. accepted (2020). DOI: 10.1016/j.cattod.2020.02.006.
- [3] C.M. Teodorescu, J.M. Esteva, R.C. Karnatak, A. El Afif, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A*, 1994, **345**, 141-147
- [4] Y.X. Yao, Q. Fu, Y.Y. Zhang, X.F. Weng, H. Li, M.S. Chen, L. Jin, A.Y. Dong, R.T. Mu, P. Jiang, L. Liu, H. Bluhm, Z. Liu, S.B. Zhang, X.H. Bao, Graphene cover-promoted metal-catalyzed reactions, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 111 (2014) 17023–17028
- [5] R.T. Mu, Q. Fu, L. Jin, L. Yu, G.Z. Fang, D.L. Tan, X.H. Bao, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 4856–4859.
- [6] C.D. Wagner, L.E. Davis, M.V. Zeller, J.A. Taylor, R.M. Raymond, L.H. Gale, *Surf. Interface Anal.*, 1981, **3**, 211

Stadiul realizării obiectivelor.

Toate obiectivele specificate în cadrul proiectului, aferente fiecărei etape a acestui proiect de cercetare, au fost realizate în conformitate cu tema programului de lucru.

Stadiul valorificării rezultatelor științifice.

În cadrul perioadei de execuție raportată (02.04.2018 – 30.11.2020), rezultatele obținute au fost diseminate sub forma a 4 lucrări publicate în reviste cotate ISI.

Lucrări publicate:

1. *Room temperature ferromagnetism and its correlation to ferroelectricity of manganese embedded in lead zirconate titanate*, I. C. Bucur, N. G. Apostol, L. E. Abramiuc, L. C. Tanase, C. A. Tache, G. A. Lungu, R. M. Costescu, C. F. Chirila, L. Trupina, L. Pintilie, C. M. Teodorescu, **Thin Solid Films** **669**, p. 440-449 (2019).

2. *Resistance hysteresis correlated with synchrotron radiation surface studies in atomic sp^2 layers of carbon synthesized on ferroelectric (001) lead zirconate titanate in ultrahigh vacuum*, N. G. Apostol, D. Lizzit, G. A. Lungu, P. Lacovig, C. F. Chirilă, L. Pintilie, S. Lizzit, C. M. Teodorescu*, **RSC Adv.** **10** (3), p. 1522-1534 (2020).

3. *CO adsorption, reduction and oxidation on $Pb(Zr,Ti)O_3(001)$ surfaces decorated with negatively charged gold nanoparticles*, N. G. Apostol, M. A. Hușanu, D. Lizzit, I. A. Hristea, C. F. Chirilă, L. Trupină, C. M. Teodorescu*, **Catal. Today**, accepted (2020). DOI: 10.1016/j.cattod.2020.02.042

4. *CO adsorption and oxidation at room temperature on graphene synthesized on atomically clean $Pt(001)$* , N. G. Apostol, I. C. Bucur, G. A. Lungu, C. A. Tache, C. M. Teodorescu*, **Catal. Today**, accepted (2020). DOI: 10.1016/j.cattod.2020.02.006

(5.) De asemenea, a mai fost trimisă o lucrare, practic prima raportare a asimetriei de spin în grafenă și a corelațiilor dintre această asimetrie și doparea materialului 2D:

Spin polarization in graphene grown on $Pt(001)$ and its quenching by hydrogenation, N. G. Apostol, D. Lizzit, G. A. Lungu, A. Nicolaev, C. A. Tache, A. C. Pena, C. M. Teodorescu*, **Phys. Rev. Lett.**, revision in process after first round of review (2020).

Răspunsul referenților a fost destul de favorabil, însă au mai solicitat o măsurătoare, care nu se poate efectua decât folosindu-se instalația CoSMoS a institutului racordată la o linie de fascicul de radiație de sincrotron la Elettra, Trieste. Aceste măsurători sunt planificate în urgența zero, imediat ce situația pandemiei în Europa va permite deplasarea la Trieste.