Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 10

ТВЕРЬ 2018

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018. – Вып. 10. – 708 с.

ISBN 978-5-7609-1395-1

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1395-1

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2018

© Тверской государственной
университет, 2018

УДК 538.915

ВЛИЯНИЕ ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО КРЕМНИЯ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ ГРАФЕНА

Г.С. Гребенюк¹, Е.Ю. Лобанова², И.И. Пронин¹

¹ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»
194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26

²ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики»
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49
Igor.Pronin@mail.ioffe.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.234

Аннотация: Экспериментально исследовано интеркалирование системы графен-кобальт кремнием. Методом функционала плотности проведены *ab initio* расчеты электронного строения низкоразмерной системы графен-кремний-кобальт. Определены наиболее выгодные положения интеркалированных атомов Si. Показано, что внедрение кремния под графен приводит к резкому уменьшению взаимодействия атомов углерода с подложкой.

Ключевые слова: графен, интеркаляция, силициды кобальта, DFT расчеты, тонкие пленки, фотоэлектронная спектроскопия.

1. Введение

Широкое использование графена для создания новых приборов требует дальнейшего развития методов синтеза этого материала на различных подложках и модификации его свойств. Одним из наиболее перспективных методов модификации графена является его интеркалирование чужеродными атомами, то есть внедрение их в пространство между графеном и подложкой. Этот способ позволяет формировать структуры типа графен / ферромагнитный металл, обладающие перпендикулярной магнитной анизотропией [1-2]. Ввиду того, что такие структуры представляют большой научный и практический интерес, контакт графена с металлами группы железа стал объектом активных исследований в последние годы [3-6]. Большой потенциал для модификации свойств графена имеет также его интеркалирование кремнием, которое может использоваться для создания полупроводниковых и изолирующих буферных слоев между графеном и подложкой [7-9].

Цель настоящей работы состояла в экспериментальном и теоретическом исследовании влияния интеркалированных атомов кремния на электронную структуру графена, контактирующего с кобальтом.

2. Методика эксперимента и теоретические исследования

Эксперименты проводились в условиях сверхвысокого вакуума (10^{-10} мбар). Формирование графена, контактирующего с кобальтом, проводилось по методике, описанной в [10]. Сначала на атомно-чистой

поверхности $W(110)$ выращивалась эпитаксиальная пленка $Ni(111)$ толщиной 10 нм. Далее на ней методом химического осаждения из газовой фазы формировался однослойный графен, и на завершающем этапе подготовки образцов проводилось интеркалирование графена кобальтом с целью создания контакта графена с псевдоморфной ферромагнитной пленкой $Co(111)$, намагничивающейся перпендикулярно поверхности. Картина дифракции медленных электронов (ДМЭ), демонстрирующая высокое качество сформированной структуры представлена на рис. 1 а. Электронное строение данной системы было ранее исследовано методом функционала плотности (DFT) в работе [11].

Рис. 1. Картины ДМЭ, полученные до (а) и после (б) интеркалирования системы $Gr / Co(111)$ кремнием.

Интеркалирование кремния в межслоевой зазор между графеном и кобальтом осуществлялось путем нанесения на поверхность образца сверхтонких пленок Si и последующего их отжига при $400-500^{\circ}C$ в течение 10 минут. Проведенные эксперименты показали, что этот процесс приводит к формированию под графеном упорядоченного поверхностного силицида Co_3Si , характеризуемого картиной ДМЭ типа $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^{\circ}$, представленной на рис. 1 б.

Для определения атомного строения обнаруженной поверхностной фазы была проведена серия *ab initio* расчетов, выполненных в рамках DFT и метода псевдопотенциала, реализованного в пакете Quantum Espresso 5.4.0 [12]. Для функционала обменно-корреляционной энергии использовалось обобщенное градиентное разложение (GGA) и псевдопотенциалы PBE [12]. В разложении волновых функций валентных электронов учитывались плоские волны с энергией до 200 Ry. Для самосогласованных вычислений использовали Monkhorst-Pack разбиение

зоны Бриллюэна на $8 \times 8 \times 1$ точек. Начальные конфигурации валентных электронов имели вид: $2s^2 p^2$ (C), $3s^2 p^6 3d^7 4s^2$ (Co) и $3s^2 p^2$ (Si). Для всех атомных конфигураций была проведена структурная оптимизация.

При поиске мест локализации интеркалированных атомов кремния учитывались следующие факторы. Во-первых, в силу стехиометрии соединения Co_3Si концентрация атомов кобальта принималась в три раза большей концентрации атомов кремния. Во-вторых, в соответствии с картинками ДМЭ площадь суперъячейки структуры $Gr/Co_3Si/Co(111)$ превышала в три раза размер ячейки исходной структуры $Gr/Co(111)$. Атомные конфигурации, удовлетворяющие этим условиям, приведены на рис. 2. В них атомы кремния занимают относительно атомов кобальта позиции fcc (положение, соответствующее ГЦК упаковке), bridge (мостиковое положение – посередине между двумя верхними атомами) или top (положение над верхним атомом подложки). При этом предполагалось, что внедрение атомов кремния под графен не меняет взаимного положения top - fcc атомов углерода и атомов кобальта исходной структуры. Таким образом, использованные для расчетов суперъячейки включали в себя шесть атомов углерода (моделирующих слой графена), один атом кремния (образующий треть монослоя Si) и 12 атомов кобальта, образующих 4 монослоя. При этом атом кремния и три атома кобальта верхнего слоя формируют поверхностный силицид Co_3Si . Указанные суперъячейки транслировались с вакуумным промежутком 1,2 нм.

Рис. 2. Три структурные модели поверхностной фазы Co_3Si , образующейся под графеном (маленькие черные кружки, соединенные линиями), отличающиеся положением атомов кремния (белые кружки) относительно атомов кобальта (серые кружки).

Результаты проведенных расчетов показали, что энергетически наиболее предпочтительной конфигурацией данной системы является первая структура, в которой атомы кремния локализованы в положениях

fcc. При этом они находятся на расстоянии $1,61\text{\AA}$ от плоскости атомов кобальта. Следует отметить, что именно такая конфигурация оказалась наиболее выгодной и для системы графен/ $Fe_3Si/Fe(111)$ [13]. Расчеты также показали, что в системе $Gr/Co_3Si/Co(111)$ графен удален от силицида кобальта на $2,73\text{\AA}$, что значительно превышает расстояние между графеном и кобальтом ($2,09\text{\AA}$) в исходной структуре графен/ $Co(111)$. Такое смещение графена приводит к резкому уменьшению перекрытия волновых функций электронов атомов углерода и кремния, что ослабляет связь графена с подложкой.

Рис. 3. Электронная зонная структура $E_\sigma(k)$ систем: а – $Gr/Co(111)$, б – $Gr/Co_3Si/Co(111)$ (б). Черным цветом выделены p_z состояния углерода.

На рис. 3 б показана зонная электронная структура системы графен/ $Co_3Si/Co(111)$, рассчитанная вдоль высокосимметричных

направлений ГМКГ зоны Бриллюэна. Для наглядности на рис. 3 выделены вклады p_z состояний углерода, ответственных за формирование конуса Дирака графена.

Для сравнения приведена также электронная структура исходной системы графен/*Co*(111). Видно, что для нее конус Дирака полностью разрушен, причем зонная электронная структура системы (включая p_z состояния углерода) сильно зависит от направления спина (см. рис. 2 а). Это связано с перекрытием и гибридизацией $3d$ – орбиталей кобальта с p_z орбиталями углерода. В то же время для системы графен/*Co₃Si*/*Co*(111) конус Дирака оказывается восстановленным и слабо зависимым от спина (см. рис. 2 б). Точка Дирака находится вблизи уровня Ферми, как и в случае квазисвободного графена. При этом в целом электронная структура системы остается спин-зависимой. Таким образом, интеркалирование системы графен/*Co*(111) атомами кремния способствует восстановлению электронной структуры графена.

Рис. 4. Спектры валентных электронов, полученные для системы *Gr/Co/Ni* до и после ее интеркалирования кремнием (дозы интеркаляции указаны в монослоях *Si*).

Влияние интеркалирования графена кремнием на спектры валентных электронов иллюстрируется на рис. 4. До начала этого процесса максимум спектра, соответствующий π – состояниям графена, наблюдался при энергии электронов 70,3 эВ. После внедрения под графен 0,6 монослоя *Si* он сдвинулся к энергии 72,2 эВ, которая близка к положению этого максимума для квазисвободного графена. Поэтому наблюдаемые

изменения спектров валентных электронов подтверждают результаты проведенных расчетов.

3. Заключение

Таким образом, в настоящей работе для системы графен / *Si* / *Co*(111) впервые определены места наиболее энергетически выгодного положения атомов кремния в межслоевом пространстве графен-кобальт. Показано, что атомы кремния занимают fcc положения относительно атомов кобальта и находятся на расстоянии 1,61Å от плоскости *Co*(111). При этом графен оказывается удаленным от слоя атомов кремния на 2,73Å, что значительно превышает соответствующее значение 2,09Å для системы *Gr* / *Co*(111). Увеличение расстояния между атомами углерода и подложкой приводит к существенному ослаблению связи с ней графена и восстановлению электронной структуры квазисвободного графена.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №16-02-00387) и Министерства науки и высшего образования РФ (задание 3.3161.2017/4.6 проектной части государственного задания).

Библиографический список:

1. **Rougemaille, N.** Perpendicular magnetic anisotropy of cobalt films intercalated under graphene / N. Rougemaille, A.T. N'Diaye, J. Coraux, et al. // *Applied Physics Letters*. – 2012. – V. 101. – I. 14. – P. 142403-1-142403-3.
2. **Vu, A.D.** Unconventional magnetisation texture in graphene/cobalt hybrids / A.D. Vu, J. Coraux, G. Chen, et al. // *Scientific Reports*. – 2016. – V. 6. – Art. № 24783. – 7 p.
3. **Vlaic, S.** Cobalt intercalation at the graphene/iridium(111) interface: Influence of rotational domains, wrinkles, and atomic steps / S. Vlaic, A. Kimouche, J. Coraux, et al. // *Applied Physics Letters*. – 2014. – V. 104. – I. 10. – P. 101602-1-101602-4.
4. **Decker, R.** Atomic-scale magnetism of cobalt-intercalated graphene / R. Decker, J. Brede, N. Atodiresei, et al. // *Physical Review B*. – 2013. – V. 87. – I. 4. – P. 041403-1-041403-5.
5. **Vita, H.** Electronic structure and magnetic properties of cobalt intercalated in graphene on *Ir*(111) / H. Vita, S. Bottcher, P. Leicht, et al. // *Physical Review B*. – 2014. – V. 90. – I. 16. – P. 165432-1-165432-10.
6. **Pacile, D.** Electronic structure of graphene/*Co* interfaces / D. Pacile, S. Lisi, I. Di Bernardo, M. Papagno, L. Ferrari, et al. // *Physical Review B*. – 2014. – V. 90. – I. 19. – P. 195446-1-195446-6.
7. **Vilkov, O.** Controlled assembly of graphene-capped nickel, cobalt and iron silicides / O. Vilkov, A. Fedorov, D. Usachev, et al. // *Scientific Reports*. – 2013. – V. 3. – Art. № 2168. – 7 p.
8. **Grebenyuk, G.S.** Intercalation synthesis of graphene-capped iron silicide atop *Ni*(111): evolution of electronic structure and ferromagnetic ordering / G.S. Grebenyuk, O.Yu. Vilkov, A.G. Rybkin, et al. // *Applied Surface Science*. – 2017. – V. 392. – P. 715-722.

9. **Usachov, D.Yu.** Electron-phonon coupling in graphene placed between magnetic *Li* and *Si* layers on cobalt / D.Yu. Usachov, A.V. Fedorov, O.Yu. Vilkov, et al. // *Physical Review B*. – 2018. – V. 97. – I. 8. – P. 085132-1-085132-8.
10. **Гомоюнова, М.В.** Сверхтонкие эпитаксиальные пленки кобальта, сформированные под графеном / М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, Д.А. Смирнов, И.И. Пронин // *Физика твердого тела*. – 2017. – Т. 59. – Вып. 10. – С. 2027-2031.
11. **Дунаевский, С.М.** Электронная и магнитная структура интеркалированных пленок графена / С.М. Дунаевский, Е.Ю. Лобанова, Е.К. Михайленко, И.И. Пронин // *Физика твердого тела*. – 2018. – Т. 60. – Вып. 6. – С. 1202-1206.
12. **Giannozzi, P.** QUANTUM ESPRESSO: a modular and opensource software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, et al. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2009. – V. 21. – № 39. – P. 395502-1-395502-19.
13. **Пронин, И.И.** Модификация электронной структуры графена интеркаляцией атомов железа и кремния / И.И. Пронин, С.М. Дунаевский, Е.Ю. Лобанова, Е.К. Михайленко // *Физика твердого тела*. – 2017. – Т. 59. – Вып. 10. – С. 2037-2043.

References:

1. **Rougemaille, N.** Perpendicular magnetic anisotropy of cobalt films intercalated under graphene / N. Rougemaille, A.T. N'Diaye, J. Coraux, et al. // *Applied Physics Letters*. – 2012. – V. 101. – I. 14. – P. 142403-1-142403-3.
2. **Vu, A.D.** Unconventional magnetisation texture in graphene/cobalt hybrids / A.D. Vu, J. Coraux, G. Chen, et al. // *Scientific Reports*. – 2016. – V. 6. – Art. № 24783. – 7 p.
3. **Vlaic, S.** Cobalt intercalation at the graphene/iridium(111) interface: Influence of rotational domains, wrinkles, and atomic steps / S. Vlaic, A. Kimouche, J. Coraux, et al. // *Applied Physics Letters*. – 2014. – V. 104. – I. 10. – P. 101602-1-101602-4.
4. **Decker, R.** Atomic-scale magnetism of cobalt-intercalated graphene / R. Decker, J. Brede, N. Atodiresei, et al. // *Physical Review B*. – 2013. – V. 87. – I. 4. – P. 041403-1-041403-5.
5. **Vita, H.** Electronic structure and magnetic properties of cobalt intercalated in graphene on *Ir*(111) / H. Vita, S. Bottcher, P. Leicht, et al. // *Physical Review B*. – 2014. – V. 90. – I. 16. – P. 165432-1-165432-10.
6. **Pacile, D.** Electronic structure of graphene/*Co* interfaces / D. Pacile, S. Lisi, I. Di Bernardo, M. Papagno, L. Ferrari, et al. // *Physical Review B*. – 2014. – V. 90. – I. 19. – P. 195446-1-195446-6.
7. **Vilkov, O.** Controlled assembly of graphene-capped nickel, cobalt and iron silicides / O. Vilkov, A. Fedorov, D. Usachev, et al. // *Scientific Reports*. – 2013. – V. 3. – Art. № 2168. – 7 p.
8. **Grebenyuk, G.S.** Intercalation synthesis of graphene-capped iron silicide atop *Ni*(111): evolution of electronic structure and ferromagnetic ordering / G.S. Grebenyuk, O.Yu. Vilkov, A.G. Rybkin, et al. // *Applied Surface Science*. – 2017. – V. 392. – P. 715-722.
9. **Usachov, D.Yu.** Electron-phonon coupling in graphene placed between magnetic *Li* and *Si* layers on cobalt / D.Yu. Usachov, A.V. Fedorov, O.Yu. Vilkov, et al. // *Physical Review B*. – 2018. – V. 97. – I. 8. – P. 085132-1-085132-8.
10. **Gomoyunova, M.V.** Cverhtonkie epitaksial'nye plenki kopal'ta, sformirovannye pod grafenom / M.V. Gomoyunova, G.S. Grebenyuk, D.A. Smirnov, I.I. Pronin // *Fizika tverdogo tela*. – 2017. – V. 59. – I. 10. – P. 2027-2031.

11. **Dunaevskij, S.M.** Elektronnaya i magnitnaya struktura interkalirovannyh plenok grafena / S.M. Dunaevskij, E.Yu. Lobanova, E.K. Mihajlenko, I.I. Pronin // *Fizika tverdogo tela.* – 2018. – V. 60. – I. 6. – P. 1202-1206.
12. **Giannozzi, P.** QUANTUM ESPRESSO: a modular and opensource software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, et al. // *Journal of Physics: Condensed Matter.* – 2009. – V. 21. – № 39. – P. 395502-1-395502-19.
13. **Pronin, I.I.** Modifikaciya elektronnoj struktury grafena interkalyaciej atomov zheleza i kremniya / I.I. Pronin, S.M. Dunaevskij, E.Yu. Lobanova, E.K. Mihajlenko // *Fizika tverdogo tela.* – 2017. – V. 59. – I. 10. – P. 2037-2043.

**THE INFLUENCE OF THE INTERCALATED SILICON ON THE GRAPHENE
ELECTRONIC STRUCTURE**

G.S. Grebenyuk¹, E.Yu. Lobanova², I.I. Pronin¹

¹*Ioffe Institute*

²*Saint Petersburg National Research University of Information Technologies,
Mechanics and Optics*

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.234

Abstract: Intercalation of the graphene-cobalt system with silicon was investigated experimentally. The *ab initio* calculation of the electronic structure of a low-dimensional graphene-silicon-cobalt system was carried out using the density functional theory. The most advantageous positions of intercalated Si atoms are determined. It is shown that the introduction of silicon under graphene leads to a sharp decrease in the interaction of carbon atoms with the substrate.

Keywords: *graphene, intercalation, cobalt silicides, DFT calculations, thin films, photoelectron spectroscopy.*

Гребенюк Георгий Сергеевич – к.ф.-м.н., научный сотрудник ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»

Лобанова Евгения Юрьевна – аспирант, ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики»

Пронин Игорь Иванович – д.ф.-м.н., главный научный сотрудник, заведующий лабораторией, ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»

Georgy S. Grebenyuk – Ph. D., Researcher, Ioffe Institute

Evgeniya Yu. Lobanova – postgraduate student, Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics

Igor I. Pronin – Dr. Sc., Leading Researcher, Head of Laboratory, Ioffe Institute