

Интеркаляционный синтез силицида кобальта под слоем графена

© Г.С. Гребенюк¹, М.В. Гомоюнова¹, О.Ю. Вилков², Б.В. Сеньковский³, И.И. Пронин^{1,4}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

³ Institute of Solid State Physics, Dresden University of Technology,
Dresden, Germany

⁴ Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики,
Санкт-Петербург, Россия

✉ E-mail: Igor.Pronin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 19 апреля 2016 г.)

Исследован процесс интеркаляции кремния под однослойный графен, сформированный на поверхности эпитаксиальной пленки Co(0001). Эксперименты выполнены в условиях сверхвысокого вакуума. Толщина пленок Si варьировалась в диапазоне до 1 nm, температура их отжига составляла 500°C. Характеризация образцов проводилась *in situ* методами дифракции медленных электронов, фотоэлектронной спектроскопии высокого энергетического разрешения с использованием синхротронного излучения и магнитного линейного дихроизма в фотоэмиссии Co 3*p*-электронов. Получены новые данные об эволюции атомной и электронной структуры, а также магнитных свойств системы с увеличением количества интеркалированного кремния. Показано, что в ходе интеркаляции под слоем графена синтезируются поверхностный силицид Co₂Si и твердый раствор кремния в кобальте.

Авторы признательны Helmholtz-Zentrum Berlin за предоставленную возможность использования синхротронного излучения. Г.С.Г. и И.И.П. благодарны РФФИ (грант № 16-02-00387) и UniFEL-центру Университета ИТМО за поддержку работы.

1. Введение

Исключительные электронные свойства графена делают его перспективным материалом для различных технологических приложений, особенно в области нанoeлектроники и спинтроники [1–3]. Поэтому проблема контролируемой модификации свойств графена является ключевым вопросом в изучении этого материала с момента его открытия. Одним из возможных способов изменения свойств графена является его интеркаляция атомами или молекулами других веществ [4], т.е. введение этих веществ в межслойное пространство между графеном и подложкой. Этот процесс, протекающий, как правило, при повышенных температурах, уже успешно использовался для контролируемой модификации электронных и магнитных свойств интерфейса графен/подложка. Например, интеркаляция графена благородными металлами [5,6] и атомами водорода [7] применялась для уменьшения взаимодействия между подложкой и графеном и восстановления уникальных электронных свойств, присущих свободному графену. В то же время интеркаляция графена атомами щелочных металлов оказалась эффективным средством легирования графена электронами [8], а интеркаляция магнитными металлами позволяет менять магнитный момент атомов углерода [9]. Наконец, недавно было показано, что интеркаляция графена кремнием открывает возможность синтеза ультратонких пленок силицидов магнит-

ных металлов под слоем графена [10,11]. При этом образование силицидов сопровождается формированием квазисвободного графена, который надежно их защищает от воздействия окружающей среды.

В настоящей работе изучены начальные стадии интеркаляционного синтеза силицидов кобальта под слоем графена, сформированного на поверхности эпитаксиальной пленки кобальта, и впервые исследованы магнитные свойства этой системы.

2. Техника эксперимента

Основные эксперименты проводились в российско-германской лаборатории на синхротроне HZB BESSY II (Берлин). Они были выполнены в условиях сверхвысокого вакуума с использованием в качестве подложки монокристалла W(110). Первый этап подготовки образцов состоял в получении атомно-чистой поверхности вольфрама. Очистка ее проводилась с помощью стандартной процедуры чередующихся отжигов образца в атмосфере кислорода (при давлении $1 \cdot 10^{-7}$ mbar и температуре 1100°C) и в сверхвысоком вакууме при температуре 2000°C. Далее на поверхности W(110) формировались эпитаксиальные пленки Co(0001) толщиной около 10 nm. Напыление кобальта проводилось с помощью электронно-лучевого источника фирмы Omicron со скоростью 0.1 nm/min. Наконец, на

поверхности пленки кобальта выращивался графен методом химического осаждения из газовой фазы. В качестве рабочего газа использовался пропилен (C_3H_6). Крекинг пропилена протекал в течение 10 min при давлении $2 \cdot 10^{-6}$ mbar и температуре $600^\circ C$. В соответствии с результатами работ [12,13] такая процедура обеспечивала воспроизводимое формирование на поверхности кобальта однослойного графена.

Интеркаляционный синтез силицида кобальта проводился путем нанесения на поверхность графена сверхтонких пленок кремния и последующего их отжига при температуре $500^\circ C$ в течение 10 min. Количество нанесенного кремния контролировалось по кварцевым микровесам во время осаждения. Толщина нанесенных пленок варьировалась в диапазоне до 1 nm. Анализ элементного и химического состава поверхности образцов, а также ее атомного строения проводился *in situ* методами фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) высокого энергетического разрешения и дифракции медленных электронов (ДМЭ). Регистрация спектров фотоэлектронов проводилась с помощью сверхвысоковакуумного спектрометра с 200-миллиметровым полусферическим анализатором. Полное энергетическое разрешение прибора (включая разрешение монохроматора) составляло 100 meV. Этот же спектрометр применялся и для исследования магнитных свойств поверхности, которые анализировались с помощью эффекта магнитного линейного дихроизма (МЛД) в фотоэмиссии Co $3p$ -электронов. Регистрация спектров проводилась при комнатной температуре и давлении остаточных газов $2 \cdot 10^{-10}$ mbar.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Интеркаляция системы графен–кобальт кремнием. Картины ДМЭ, демонстрирующие качество сформированных пленок кобальта и графена, представлены на рис. 1. Первая из них была получена после очистки поверхности вольфрама (рис. 1, *a*). Она соответствует грани W(110) и не содержит дополнительных рефлексов от углеродных и кислородных загрязнений. Вторая картина (рис. 1, *b*) наблюдалась после нанесения на подложку, находящуюся при комнатной температуре, пленки кобальта толщиной 10 nm. В ней отчетливо проявляются шесть дифракционных рефлексов, характерных для эпитаксиальной пленки Co(0001) с гексагональной структурой. Эти рефлексы становятся еще более четкими после формирования графена на поверхности образца (рис. 1, *c*). Повышение яркости рефлексов и снижение интенсивности диффузного фона картины обусловлены преимущественно улучшением кристаллической структуры пленки кобальта из-за ее отжига в процессе крекинга пропилена. Кроме того, заметный вклад в рефлексы вносит и выращенный графен, двумерная решетка которого хорошо согласуется с решеткой поверхности кобальта [10] и харак-

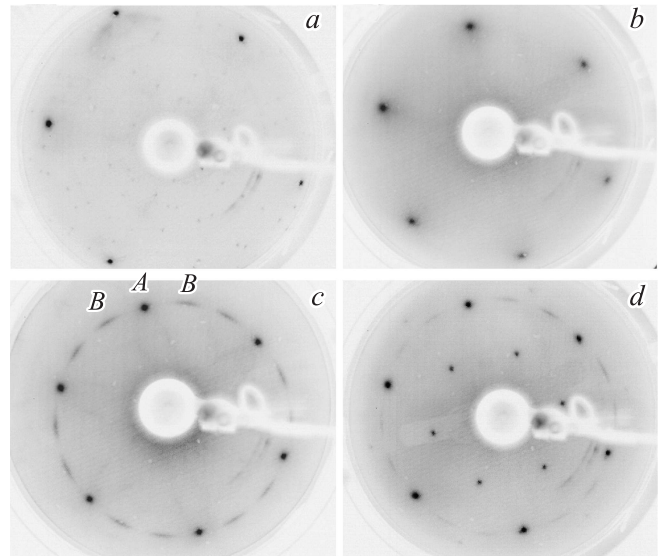


Рис. 1. Картины ДМЭ, полученные на разных стадиях формирования интеркаляционной системы. *a* — W(110), *b* — Co(0001)/W(110), *c* — графен/Co(0001)/W(110), *d* — графен/Si/Co(0001)/W(110). Энергия электронов равна 71 (*a*) и 98 eV (*b–d*).

теризуется картиной ДМЭ со структурой типа (1×1) . Однако помимо согласованных с подложкой доменов *A* графеновый слой включает в себя также домены *B*, повернутые относительно доменов *A* на различные углы с максимумами распределения $\pm 20^\circ$. Такие домены в однослойном графене на поверхности кобальта наблюдались в работах [13,14].

Экспериментальные данные, характеризующие процесс интеркаляционного синтеза силицида кобальта под слоем графена (Gr) представлены на рис. 2 и 3. На первом из них показаны спектры ФЭС в области основной линии $C 1s$. Исходный пик $C 1s$ графена, сформированного на поверхности кобальта, имеет энергию связи 284.75 eV. Эта величина заметно превышает аналогичное значение для графита (284.5 eV), отмеченное на рисунке вертикальной линией. Такое отличие характерно для однослойного графена и является свидетельством того, что все атомы моноатомной пленки углерода химически связаны с металлической подложкой. После нанесения на поверхность графена 0.5 Å кремния и последующего отжига образца при температуре $500^\circ C$ максимум пика $C 1s$ незначительно смещается в сторону меньших энергий связи. Это обусловлено тем, что кремний, проникающий в процессе интеркаляции в межслойный зазор между графеном и кобальтом, химически связывается с металлом, образуя островки силицида кобальта. Результатом такого процесса является ослабление взаимодействия графена с подложкой и уменьшение энергии связи линии $C 1s$ [10]. Отмеченная тенденция усиливается с увеличением количества интеркалированного кремния, и при дозах напыления Si 0.8 и 1.2 Å

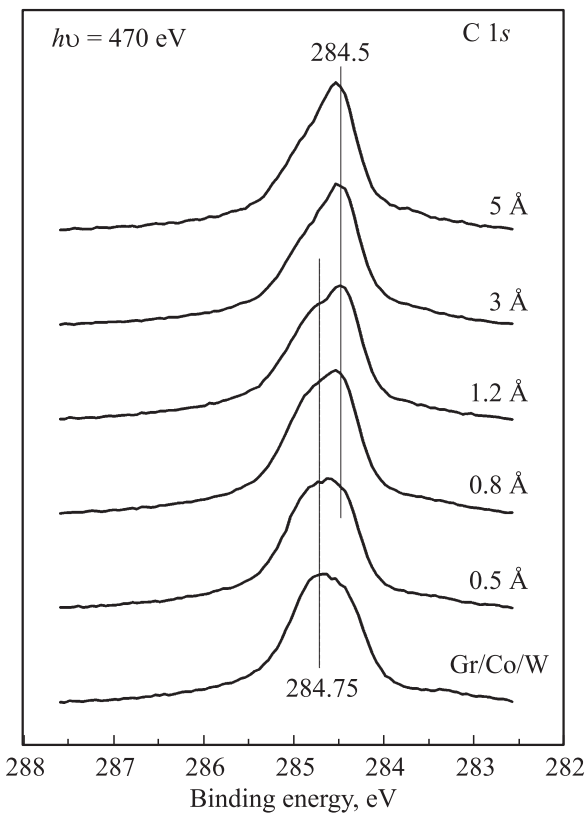


Рис. 2. Спектры ФЭС в области C 1s-электронов, измеренные после интеркаляции различных количеств кремния (указаны около кривых) под слой графена, сформированный на пленке кобальта.

новая компонента с энергией связи ~ 284.5 eV, которая соответствует контакту графена с силицидом кобальта, начинает доминировать в спектрах C 1s-электронов. При этом прежняя компонента с энергией 284.75 eV проявляется в виде плеча на левом склоне пика. Она становится малозаметной после интеркаляции 5 Å Si под слой графена, когда разросшиеся островки силицида кобальта занимают уже почти всю поверхность подложки и существенно ограничивают возможность непосредственного контакта графена с кобальтом.

Более детальная информация об островках силицида кобальта, формирующихся под графеном, может быть получена из анализа спектров Si 2p-электронов, измеренных на разных стадиях процесса интеркаляции (рис. 3). В первом из представленных спектров, который был зарегистрирован после внедрения под графен 0.5 Å Si, можно выделить два спин-орбитальных дублета, указывающих на наличие двух групп атомов кремния с различным химическим окружением. Основной вклад в спектр вносит дублет S, энергия связи 2p_{3/2}-компоненты которого равна 98.7 eV. Это значение совпадает с энергией связи атомов кремния, сегрегированных на поверхности пленок металлического кобальта [15]. Процесс сегрегации кремния протекает на начальной стадии их роста на монокристаллическом кремнии и наблюдается

для всех основных граней Si [15–17]. Следует также отметить, что близкие к указанному выше значению энергии связи 2p_{3/2}-электронов характерны и для атомов

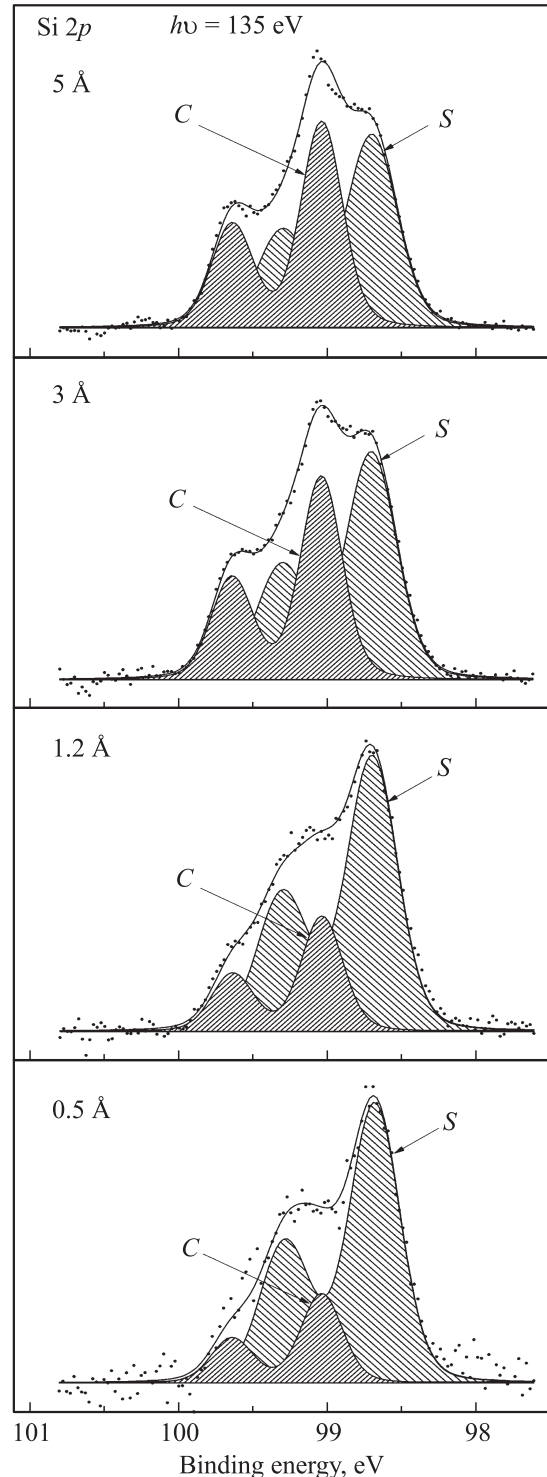


Рис. 3. Спектры ФЭС в области Si 2p-электронов, измеренные после интеркаляции различных количеств кремния (указаны на рисунке) под слой графена, сформированный на пленке кобальта. Различной штриховкой показаны спин-орбитальные дублеты, соответствующие объемной (C) и поверхностной (S) компонентам спектров.

кремния, локализованных в поверхностном слое богатых кобальтом силицидов кремния [17]. Второй, менее интенсивный дублет C спектра имеет $2p_{3/2}$ -компоненту с энергией связи, равной 99.05 eV. Такая величина соответствует энергии связи атомов кремния, растворенных в пленке кобальта [15], в которой атомы Si окружены двенадцатью соседними атомами кобальта.

Анализ спектров Si $2p$ -электронов, полученных на следующих стадиях процесса интеркаляции (рис. 3), показывает, что, несмотря на значительные различия формы линии, все они состоят лишь из двух указанных выше дублетов. При этом с увеличением количества интеркалированного кремния компонента C значительно усиливается. Абсолютная интенсивность компоненты S также заметно возрастает в диапазоне доз интеркаляции до 3 Å и выходит на уровень насыщения в области доз Si 3–5 Å. Такое поведение спектров подтверждает соответствие моды C объемной компоненте линии Si $2p$, обусловленной формированием твердого раствора кремния в кобальте, а моды S — поверхностной компоненте спектра, вызванной двумерными островками сегрегированного кремния или поверхностного силицида кобальта, образующимися непосредственно под графеном. Увеличение количества интеркалированного Si приводит к коалесценции двумерных островков, и при дозе интеркаляции, равной примерно 5 Å Si, они покрывают практически всю поверхность пленки кобальта с растворенным кремнием. Исходя из полученных для этой дозы интеркаляции интенсивностей обеих компонент линии Si $2p$ и линии Co $3p$ можно оценить элементный состав поверхностного слоя, образовавшегося под графеном. Если считать, что этот слой имеет моноатомную толщину и концентрация атомов в нем соответствует плотности упаковки грани Co(0001), то каждый третий атом кобальта в слое оказывается замещенным кремнием. Таким образом, в результате интеркаляционного синтеза под графеном формируется пленка твердого раствора кремния в кобальте, покрытая поверхностным силицидом кобальта со стехиометрией Co_2Si .

Данные, характеризующие атомное строение сформированной системы, показаны на рис. 1, d . В представленной картине ДМЭ имеются все особенности, наблюдающиеся для образца до начала его интеркаляции кремнием (рис. 1, c). Это свидетельствует о том, что интеркаляционный синтез не приводит к существенному нарушению кристаллической структуры приповерхностной области образца. В частности, атомное строение твердого раствора кремния в кобальте, видимо, соответствует структуре пленки чистого кобальта. В то же время в картине на рис. 1, d возникают дополнительные рефлексы, отсутствующие на рис. 1, c . Они соответствуют двумерной структуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, которая обусловлена формированием поверхностного силицида кобальта. Вывод об упорядоченности структуры поверхностной фазы Co_2Si согласуется с результатами работы [11], в которой была получена сходная картина ДМЭ и предложена вероятная модель строения слоя

силицида кобальта, образующегося вблизи поверхности образца.

3.2. Магнитные свойства системы Gr/Si/Co(0001). Рассмотрим теперь результаты исследования магнитных свойств системы, полученные с помощью эффекта МЛД. Как известно, эффект проявляется в зависимости формы линии фотозбуденных линейно поляризованным светом остовных электронов (при их регистрации в узком телесном угле) от направления намагниченности образца в плоскости поверхности [18–21]. Причиной его возникновения является энергетическое расщепление спин-орбитального дублета Co $3p_{1/2,3/2}$ на подуровни с различными магнитными квантовыми числами m_j , что обусловлено взаимодействием остовного уровня с магнитополяризованной валентной зоной.

Исследуемые образцы облучались пучком линейно поляризованного света, падавшего под углом 30° к поверхности. Эмитируемые фотоэлектроны регистрировались в конусе с полным раствором 10° , который был ориентирован вдоль нормали к поверхности образца. Энергия фотонов составляла 135 eV. Намагничивание образцов проводилось с помощью пары катушек Гельмгольца, находившихся внутри вакуумной камеры.

Экспериментальные данные, полученные для исходной пленки кобальта, покрытой графеном, а также после интеркаляции графена различным количеством кремния, иллюстрируются рис. 4. На рис. 4, a показаны спектры Co $3p$ -электронов, измеренные для двух противоположных направлений намагниченности образца (M_\uparrow и M_\downarrow). В случае пленки кобальта, покрытой графеном, спектр $I_\uparrow(E)$ имеет вид несколько более узкого пика, смещенного в область больших энергий связи, по сравнению со спектром образца, намагниченного в противоположном направлении. Более наглядно эти различия, вызванные эффектом МЛД, проявляются в разностном спектре $I_\uparrow(E) - I_\downarrow(E)$, представленном на рис. 4, b . Наблюдающийся в нем четкий минимум при энергии 58.5 eV соответствует подуровню $m_j = -3/2$ расщепленного мультиплета Co $3p$ [19].

Из рисунка видно, что различия спектров $I_\uparrow(E)$ и $I_\downarrow(E)$ уменьшаются с увеличением дозы интеркаляции графена кремнием. Для количественной оценки эффекта МЛД обычно используют амплитуду магнитной асимметрии A , определяемую следующей формулой [20]:

$$A = [S(E)_{\max} - S(E)_{\min}] \cdot 100\%,$$

где $S(E) = [I_\uparrow(E) - I_\downarrow(E)]/[I_\uparrow(E) + I_\downarrow(E)]$. Величина A является непосредственной мерой ферромагнитного упорядочения поверхности образца и характеризует ее остаточную намагниченность [20].

Зависимость амплитуды магнитной асимметрии от дозы интеркаляции графена кремнием показана на рис. 5. Для исходной пленки кобальта, покрытой графеном, величина A составляет примерно 12.5%. Это значение соответствует аналогичной величине для пленки чистого кобальта толщиной около 2 nm, выращенной на поверхности кремния [16]. Такое соответствие свидетельствует

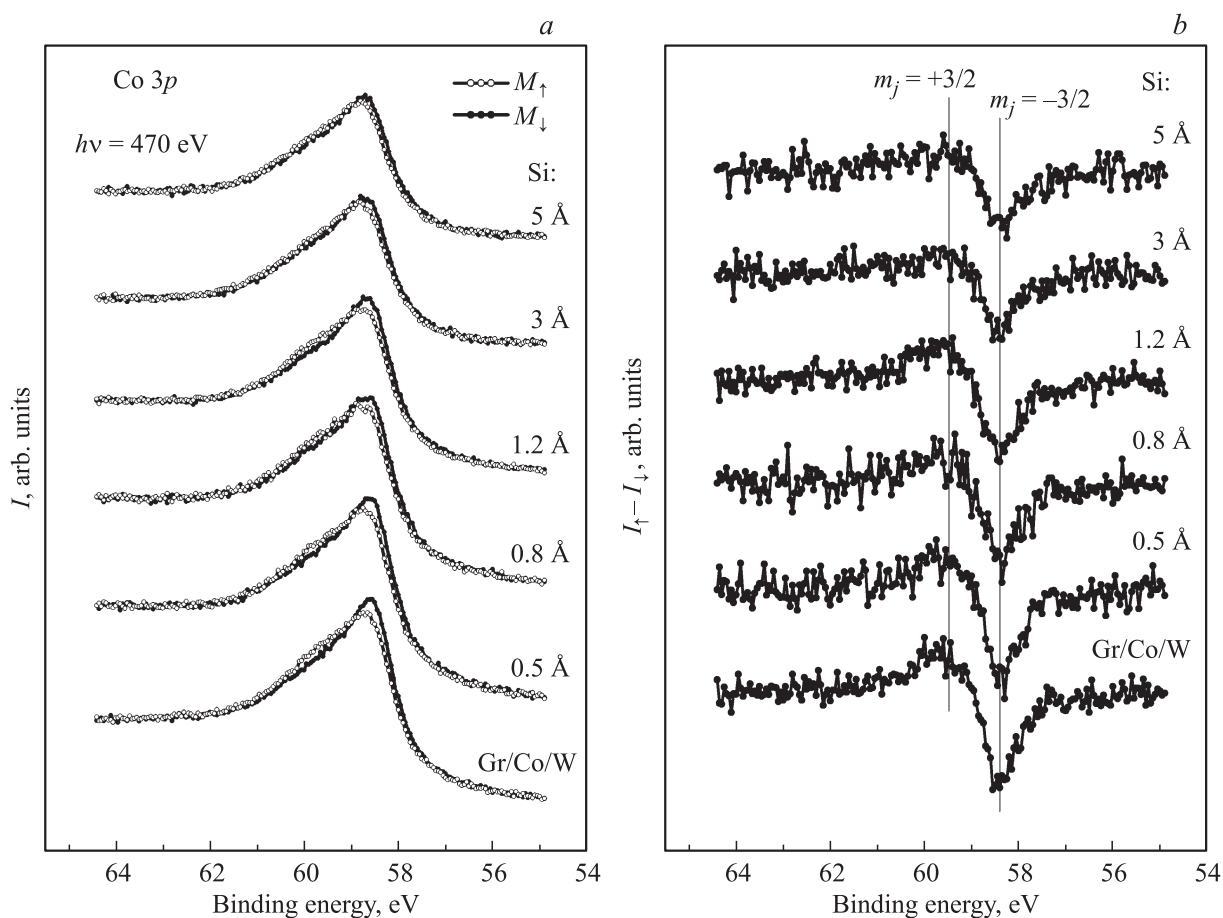


Рис. 4. Спектры фотовозбужденных Co 3p-электронов, измеренные для двух противоположных направлений намагниченности образца, интеркалированного различным количеством кремния (a), и соответствующие этим спектрам разностные кривые (b).

о том, что присутствие графена на поверхности кобальта не оказывает существенного влияния на магнитные свойства пленки кобальта.

Процесс интеркаляции графена кремнием приводит к монотонному уменьшению величины A , которая при дозе интеркаляции Si 5 Å снижается до ~8% (рис. 5). Наблюдаемое уменьшение амплитуды магнитной асимметрии

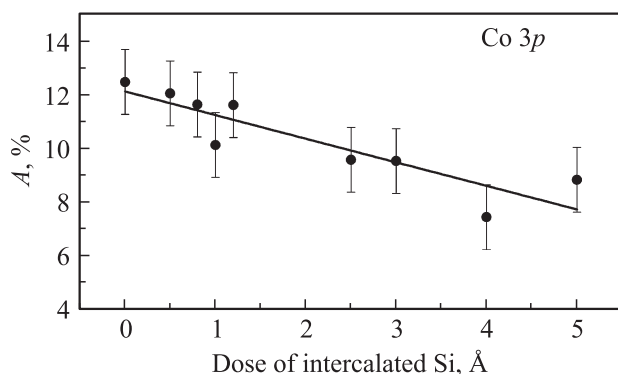


Рис. 5. Зависимость амплитуды A магнитной асимметрии фотоэмиссии Co 3p-электронов от дозы интеркаляции графена кремнием.

ри, очевидно, может быть вызвано формированием под слоем графена немагнитного силицида Co_2Si . К снижению величины A может также приводить протекающая в процессе интеркаляции трансформация пленки кобальта в твердый раствор кремния в кобальте, который, согласно данным работы [16], обладает меньшей остаточной намагниченностью, чем пленка чистого металла. Для проверки этих предположений была проведена оценка ожидаемой амплитуды магнитной асимметрии для дозы интеркаляции Si, равной 5 Å. Искомая величина была получена суммированием вкладов от всех монослоев образца в пределах анализируемой приповерхностной области. Статистический вес каждого слоя определялся концентрацией в нем атомов кобальта, эффективным значением амплитуды A_i магнитной асимметрии материала слоя и учитывал затухание линии Co 3p с увеличением глубины залегания слоя. При этом монослою немагнитного Co_2Si приписывалось значение эффективной амплитуды $A_1 = 0$, а слоям твердого раствора кремния в кобальте — значение $A_2 = 0.85 \cdot 12.5\%$. В этом равенстве первый множитель отражает уменьшение остаточной намагниченности твердого раствора по сравнению с чистым металлом из-за обеднения его

кобальтом. Содержание кобальта в растворе полагалось равным 85%, что соответствует пределу растворимости кремния в Co [11]. Вычисленное значение A оказалось равным 9%, что, учитывая простоту использованной модели, весьма хорошо согласуется с экспериментом. Таким образом, результаты исследования магнитных свойств системы подтверждают вывод о формировании под слоем графена поверхностного силицида Co_2Si и твердого раствора кремния в кобальте.

4. Заключение

Применение комплекса методов электронной спектроскопии и дифракции для исследования системы Gr/Si/Co(0001) показало, что при температуре 500°C кремний, проникающий в процессе интеркаляции в межслойный зазор между графеном и кобальтом, химически связывается с металлом, образуя двумерные островки силицида Co_2Si , и частично растворяется в пленке кобальта. С увеличением количества интеркалированного кремния островки разрастаются и коалесцируют, формируя сплошную моноатомную пленку силицида кобальта, согласованную с подложкой и обладающую структурой $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Под этой пленкой формируется слой упорядоченного твердого раствора кремния в кобальте. Исследование магнитных свойств системы показало, что поверхностная фаза $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ является немагнитной, а слой твердого раствора — ферромагнетиком с более низкой, чем у пленки кобальта, остаточной намагниченностью.

Список литературы

- [1] A.K. Geim, K.S. Novoselov. *Nature Mater.* **6**, 183 (2007).
- [2] J. Winterlin, M.-L. Bocquet. *Surf. Sci.* **603**, 1841 (2009).
- [1] A. Varykhalov, J. Sanchez-Barriga, D. Marchenko, P. Hlawenka, P.S. Mandal, O. Rader. *Nature Commun.* **6**, 7610 (2015).
- [4] A.Y. Tontegode. *Prog. Surf. Sci.* **38**, 201 (1991).
- [5] A.M. Shikin, G.V. Prudnikova, V.K. Adamchuk, F. Moresco, K.-H. Rieder. *Phys. Rev. B* **62**, 13202 (2000).
- [6] Yu.S. Dedkov, A.M. Shikin, V.K. Adamchuk, S.L. Molodtsov, C. Laubschat, A. Bauer, G. Kaindl. *Phys. Rev. B* **64**, 035405 (2001).
- [7] C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A.A. Zakharov, U. Starke. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 246804 (2009).
- [8] A. Nagashima, N. Tejima, C. Oshima. *Phys. Rev. B* **50**, 17487 (1994).
- [9] M. Weser, E.N. Voloshina, K. Horn, Y.S. Dedkov. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 7534 (2011).
- [10] O. Vilkov, A. Fedorov, D. Usachev, L.V. Yashina, A.V. Generalov, K. Borygina, N.I. Verbitskij, A. Grüneis, D.I. Vyalikh. *Nature Sci. Rep.* **3**, 2168 (2013).
- [11] Д.Ю. Усачев, А.В. Федоров, О.Ю. Вилков, А.В. Ерофеевская, В.К. Адамчук, Д.В. Вялых. *ФТТ* **57**, 1024 (2015).
- [12] A. Grüneis, K. Kummer, D.V. Vyalikh. *New J. Phys.* **11**, 073050 (2009).
- [13] A. Varykhalov, O. Rader. *Phys. Rev. B* **80**, 035437 (2009).
- [14] A. Varykhalov, D. Marchenko, J. Sánchez-Barriga, M.R. Scholz, B. Verberck, B. Trauzettel, T.O. Wehling, C. Carbone, O. Rader. *Phys. Rev. X* **2**, 041017 (2012).
- [15] И.И. Пронин, М.В. Гомоюнова, С.М. Соловьев, О.Ю. Вилков, Д.В. Вялых. *ФТТ* **53**, 573 (2011).
- [16] М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, И.И. Пронин. *ЖТФ* **81**, 6, 120 (2011).
- [17] М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, К.М. Попов, И.И. Пронин. *ЖТФ* **83**, 6, 78 (2013).
- [18] Ch. Roth, F.U. Hillebrecht, H.B. Rose, E. Kisker. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3479 (1993).
- [19] F. Sirotti, G. Rossi. *Phys. Rev. B* **49**, 15682 (1994).
- [20] N. Janke-Gilman, M. Hochstrasser, R.F. Willis. *Phys. Rev. B* **70**, 184439 (2004).
- [21] I.I. Pronin, M.V. Gomoyunova, D.E. Malygin, D.V. Vyalikh, Yu.S. Dedkov, S.L. Molodtsov. *J. Appl. Phys.* **104**, 104914 (2008).