

18,12

## Намагниченность эпитаксиального графена, наведенная магнитной металлической подложкой

© С.Ю. Давыдов

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

E-mail: Sergei\_Davydov@mail.ru

Поступила в Редакцию 30 сентября 2019 г.

В окончательной редакции 30 сентября 2019 г.

Принята к публикации 2 октября 2019 г.

Предложена модель энергетической диаграммы для монослоя графена (Gr), сформированного на магнитном переходном металле (МТМ). Рассмотрены режимы сильной и слабой связи Gr–МТМ, для которых получены аналитические выражения для намагниченности, наведенной подложкой в эпитаксиальном графене. Показано, что в режиме сильной связи основной вклад в намагниченность дает квазилокальное состояние системы; при этом связь носит антиферромагнитный характер. В режиме слабой связи главный вклад в намагниченность дают состояния  $d$ -зоны МТМ, что ведет к ферромагнитному характеру связи. Численные оценки приведены для гетероструктур Gr/Ni(111) и Gr/Co(poly) и сопоставлены с экспериментальными данными для Gr/Ni(111) и результатами расчетов для Gr/Co/Ni(111). В первом случае имеется количественное согласие результатов, во втором — качественное соответствие.

**Ключевые слова:** энергетическая зонная диаграмма, сильная и слабая связь графен-подложка, наведенная намагниченность.

DOI: 10.21883/FTT.2020.02.48886.602

### 1. Введение

Несмотря на более чем двадцатилетнее обсуждение вопроса о возможности магнитных состояний в углеродных системах [1–8], экспериментальное подтверждение наличия спинового момента на зигзагообразной кромке графеновой наноленты было получено только в работе [9]. В настоящее время практически общепринято, что магнитные состояния следует искать в ситуациях, когда структура идеального свободного бесконечного листа графена нарушена. В качестве таких нарушений могут выступать кромки полубесконечного листа и наноленты графена [1–10], графеновые фрагменты (чешуйки (flakes) и квантовые точки) [7,11], дефекты и примеси (включая адсорбированные и декорирующие атомы) [7,12–17], магнитные подложки [18,19] и интеркалированные магнитные слои [20–24]. Следует отметить, что вопрос о магнитных состояниях в графене важен для спинтроники [25,26] и квантовых компьютеров [27].

В настоящей работе мы рассмотрим роль магнитных  $3d$ -подложек в наведении нескомпенсированных спиновых моментов в графеновом монослое. При этом будут использованы простые модели, что отличает наш подход от большинства теоретических работ в рассматриваемой области, основанных на формализме функционала плотности. Основная цель работы состоит в том, чтобы выяснить, как режим связи графен–подложка (сильная и слабая связь) влияет на величину и характер намагниченности графена.

### 2. Графен на магнитном переходном металле: модель и общие соотношения

Функция Грина свободного бесконечного листа графена без учета электронных корреляций является бесспиновой и имеет вид

$$g(\omega, k) = (\omega - \varepsilon(\mathbf{k}) + 0^+)^{-1},$$

$$\varepsilon(\mathbf{k}) =$$

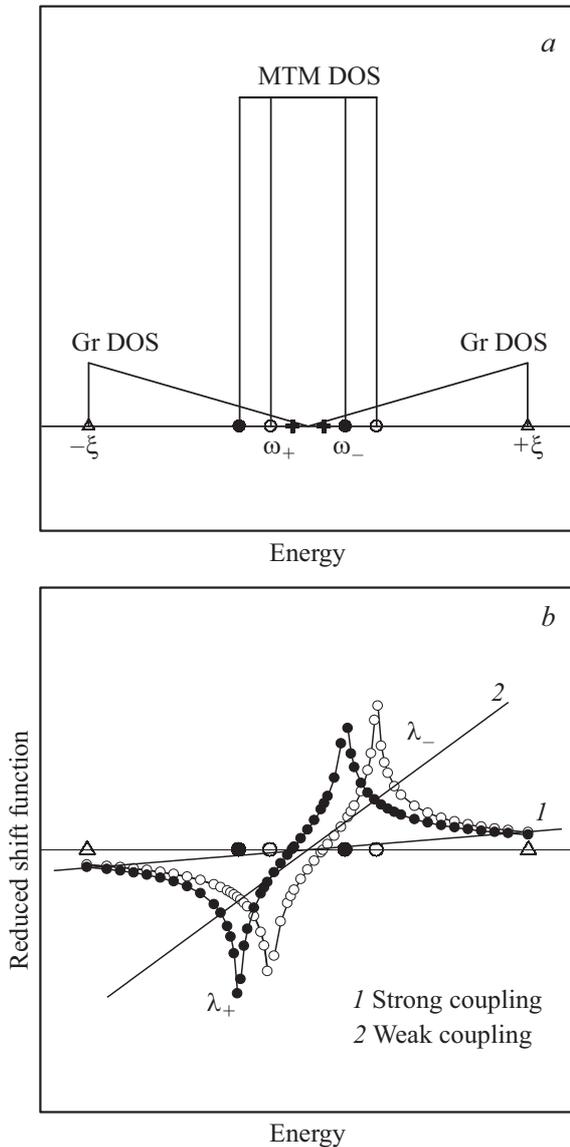
$$= \pm t \sqrt{3 + 2 \cos(k_x a \sqrt{3}) + 4 \cos(k_x a \sqrt{3}/2) \cos(3k_y a/2)}, \quad (1)$$

где  $\omega$  — энергетическая переменная,  $\varepsilon(\mathbf{k})$  — закон дисперсии  $\pi$ -электронов (знак плюс отвечает зоне проводимости  $\pi^*$ , знак минус — валентной зоне  $\pi$ ),  $\mathbf{k}$  — волновой вектор для движения электрона в плоскости  $(x, y)$  графена,  $t$  — энергия перехода электрона между ближайшими соседями (б.с.), отстоящими друг от друга на расстоянии  $a = 1.42 \text{ \AA}$ , за нуль энергии принята энергия точки Дирака [28,29]. Для нахождения функции Грина эпитаксиального графена (эпиграфена) необходимо конкретизировать подложку. Для субстрата, представляющего собой магнитный переходный металл (МТМ = Fe, Co, Ni), запишем плотность состояний в виде

$$\rho_\sigma^{\text{sub}} = \begin{cases} 5/W_d, & |\omega - \omega_{0\sigma}| \leq W_d/2, \\ 0, & |\omega - \omega_{0\sigma}| > W_d/2, \end{cases} \quad (2)$$

где  $W_d$  — ширина  $d$ -зоны,  $\omega$  — энергетическая переменная,  $\omega_{0\sigma}$  — центр подзоны для спиновой проекции  $\sigma$ .

(Плотность состояний (2) соответствует магнетизму Стонера [30] в модели Фриделя [31]). Здесь, как и в большинстве работ, основанных на модельном подходе к проблеме, мы игнорируем наличие  $s$ -зоны МТМ, полагая, что ее ширина  $W_s \gg W_d$ , так что  $2/W_s \ll 5/W_d$ . Плотности  $d$ -состояний МТМ схематично представлены на рис 1,  $a$ .



Графен (Gr) на магнитном переходном металле (МТМ): (а) модельные плотности состояний Gr DOS и МТМ DOS в отсутствии взаимодействия (границы перекрывающихся  $\sigma$ -подзон МТМ обозначены темными и светлыми кружками, крестами обозначены центры  $\sigma$ -подзон  $\omega_{0\downarrow} = \omega_-$ ,  $\omega_{0\uparrow} = \omega_+$ , светлыми треугольниками — границы сплошного спектра графена; изображен случай, когда  $\phi_{\text{МТМ}} = \phi_{\text{Gr}}$ , если  $\phi_{\text{МТМ}} < \phi_{\text{Gr}}$  ( $\phi_{\text{МТМ}} > \phi_{\text{Gr}}$ ), плотность состояний магнитного переходного металла сдвигается влево (вправо) по оси энергии) и (b) приведенные функции сдвига состояний эпиграфена  $\lambda_{+,-}(\omega) = \pi\Lambda_{\uparrow,\downarrow}(\omega)/\Gamma$ ,  $\lambda_{\pm}(\omega_{\pm}) = 0$ ; прямые линии 1 и 2 иллюстрируют решение уравнения  $\omega = \Lambda_{\sigma}(\omega)$  для режимов сильной и слабой связи графен–подложка соответственно.

Если энергия Ферми равна  $E_F$ , то число заполнения  $d\sigma$ -состояния равно

$$n_{d\sigma} = 5(E_f - \omega_{0\sigma} + W_d/2)/W_d. \quad (3)$$

В дальнейшем в качестве подложек, как и в работах [18–22], будем рассматривать Co и Ni. Воспользовавшись данными по числам заполнения, приведенными в [31] (см. табл. 2.1), для кобальта получаем  $w_d \equiv \omega_{0\downarrow} - \omega_{0\uparrow} = 0.4W_d(\text{Co})$ , для никеля имеем  $w_d \equiv \omega_{0\downarrow} - \omega_{0\uparrow} = 0.3W_d(\text{Ni})$ , где мы для простоты округлили числа заполнения, положив  $n_{d\uparrow}(\text{Co}) = n_{d\uparrow}(\text{Ni}) = 5$ ,  $n_{d\downarrow}(\text{Co}) = 3$ ,  $n_{d\downarrow}(\text{Ni}) = 4$ . Отметим, что согласно [18], намагниченности на поверхности и в объеме образцов никеля практически совпадают.

В соответствии с общей теорией [28,29], функция наведенного подложкой уширения уровней графена равна

$$\Gamma_{\sigma}(\omega) = \pi V_d^2 \rho_{\sigma}^{\text{sub}}(\omega), \quad (4)$$

где  $V_d$  — энергия взаимодействия графен–подложка. В интервалах  $|\omega - \omega_{0\sigma}| \leq W_d/2$  имеем  $\Gamma_{\sigma}(\omega) \equiv \Gamma = 5\pi V_d^2/W_d$ . Соответствующая функция сдвига уровней графена есть

$$\Lambda_{\sigma}(\omega) = V_d^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho_{\sigma}^{\text{sub}}(\omega') d\omega'}{\omega - \omega'} (\Gamma/\pi) \ln \left| \frac{\omega - \omega_{0\sigma} + W_d/2}{\omega - \omega_{0\sigma} - W_d/2} \right| \quad (5)$$

(см. графики безразмерных функций  $\lambda_{\sigma}(\omega) = \pi\Lambda_{\sigma}(\omega)/\Gamma$  на рис. 1,  $b$ ). Таким образом, функция Грина эпиграфена  $G_{\sigma}(\omega, \mathbf{k})$  имеет вид

$$G_{\sigma}^{-1}(\omega, \mathbf{k}) = \omega - \varepsilon(\mathbf{k}) - \Lambda_{\sigma}(\omega) + i\Gamma_{\sigma}(\omega), \quad (6)$$

а соответствующая плотность состояний есть

$$\rho_{\sigma}(\omega, \mathbf{k}) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_{\sigma}(\omega)}{[\omega - \varepsilon(\mathbf{k}) - \Lambda_{\sigma}(\omega)]^2 + \Gamma_{\sigma}^2(\omega)}. \quad (7)$$

Для дальнейшего, однако, требуется энергетическая плотность состояний  $\rho_{\sigma}(\omega) = \int_{BZ} \rho_{\sigma}(\omega, \mathbf{k}) d\mathbf{k}$ , где интегрирование идет по зоне Бриллюэна графена. С целью получения аналитического выражения для  $\rho_{\sigma}(\omega, \mathbf{k})$ , воспользуемся низкоэнергетическим приближением, в рамках которого закон дисперсии (1) переходит в линейную зависимость  $\varepsilon(\mathbf{q}) = (3t/2)|\mathbf{q}|a$ , где  $\mathbf{q}$  — волновой вектор, отсчитываемый от волнового вектора точки Дирака  $\mathbf{K} = a^{-1}(2\pi/3\sqrt{3}, 2\pi/3)$ . Используя результаты [28], получим

$$\rho_{\sigma}(\omega) = \frac{1}{2\pi\xi^2} \left[ \Gamma_{\sigma}(\omega) \ln \frac{(\Omega_{\sigma} \mp \xi)^2 + \Gamma_{\sigma}^2(\omega)}{\Omega_{\sigma}^2 + \Gamma_{\sigma}^2(\omega)} + 2\Omega_{\sigma} \left( \arctan \frac{\Omega_{\sigma}}{\Gamma_{\sigma}(\omega)} - \arctan \frac{\Omega_{\sigma} \mp \xi}{\Gamma_{\sigma}(\omega)} \right) \right], \quad (8)$$

где  $\Omega_{\sigma} = \omega - \Lambda_{\sigma}(\omega)$ ,  $\xi = \sqrt{2\pi\sqrt{3}t}$  — энергия обрезания (см. подробнее [32]), верхний знак относится к

случаю  $\Omega_\sigma > 0$ , нижний — к случаю  $\Omega_\sigma < 0$ . При  $\Gamma_\sigma(\omega) = 0$ , т.е. в области энергий  $|\omega - \omega_{0\sigma}| > W_d/2$ , вместо (8) имеем

$$\rho_\sigma(\omega) = \begin{cases} |\Omega_\sigma|/\xi^2, & |\Omega_\sigma| \leq \xi, \\ 0, & |\Omega_\sigma| > \xi. \end{cases} \quad (9)$$

При замене  $\Omega_\sigma$  на  $\omega$  получаем плотность состояний свободного бесконечного листа бездефектного графена  $\rho^o(\omega)$  в низкоэнергетическом приближении (рис. 1, а) [31]. Числа заполнения атомов эпиграфена  $n_\sigma$  при нулевой температуре определяются как

$$n_\sigma = \int_{-\infty}^{E_F} \rho_\sigma(\omega) d\omega, \quad (10)$$

где мы считаем, что положение уровня Ферми системы определяется подложкой.

### 3. Случай сильной связи графен—подложка

Рассмотрим гетероструктуру Gr/Ni(111), где символом Gr обозначен графен, сделав предварительно некоторые численные оценки. Во-первых, необходимо подчеркнуть, что при выводе выражений (4)–(8) молчаливо предполагалось, что все атомы эпиграфена находятся в некоторых эквивалентных относительно поверхности подложки позициях. Действительно, для поверхности (111) никеля расстояние между б.с. равно  $\bar{a} = a_0/\sqrt{6} = 1.44 \text{ \AA}$  (где постоянная решетки никеля  $a_0 = 3.52 \text{ \AA}$  [33]), так что  $\bar{a}$  почти совпадает с  $a = 1.42 \text{ \AA}$ . Следовательно, принятое нами приближение приемлемо. Далее, согласно теории Харрисона [34] ковалентная энергия  $\sigma$ -связи  $p_z$ -состояния атома графена с  $d$ -состоянием металла описывается матричным элементом  $V_d = V_{pd\sigma} = \eta_{pd\sigma}(\hbar^2 r_d^{3/2}/m_0 d^{7/2})$ , где  $\eta_{pd\sigma} = 2.95$ ,  $\hbar$  — приведенная постоянная Планка,  $m_0$  — масса свободного электрона,  $r_d$  — радиус  $d$ -состояния,  $d$  — длина адсорбционной связи (см. [34], Т. 2). В соответствии с [34], положим  $d(\text{Ni}) = r_a(\text{C}) + r_a(\text{Ni}) = 2.01 \text{ \AA}$  (радиус  $d$ -состояния  $r_d(\text{Ni}) = 0.71 \text{ \AA}$  [34], атомные радиусы  $r_a(\text{C}) = 0.77 \text{ \AA}$  и  $r_a(\text{Ni}) = 1.24 \text{ \AA}$  [35]; отметим, что такое же значение  $d(\text{Ni})$  приведено в [18]). Тогда  $V_d(\text{Ni}) = 2.70 \text{ eV}$ . Согласно [31] (см. табл. 2.1), при расчете по Харрисону  $W_d(\text{Ni}) = 3.78 \text{ eV}$ , в то время как экспериментальное значение  $W_d(\text{Ni}) = 5.4 \text{ eV}$ . Получаем соответственно  $\Gamma(\text{Ni}) = 30.3 \text{ eV}$  и  $21.2 \text{ eV}$ . Согласно Харрисону  $t = V_{pp\pi} = \eta_{pp\pi}(\hbar^2/m_0 d^2)$ , где для  $\pi$ -связи  $p$ -орбиталей коэффициент  $\eta_{pp\pi} = 0.63$  [36], так что  $t = 2.38 \text{ eV}$  (в [37] приводится значение  $t = 2.8 \text{ eV}$ ). При этом выполняется неравенство  $\Gamma/t \gg 1$ , соответствующее режиму сильной связи графен—подложка.

Рассмотрим теперь зонную диаграмму системы Gr/Ni(111). Согласно справочнику [35], для грани (111)

никеля работа выхода  $\phi_{\text{Ni}} = 5.35 \text{ eV}$ , тогда как справочник [38] приводит значения, лежащие в интервале  $4.20$ – $5.54 \text{ eV}$ .

Работа выхода графена  $\phi_{\text{Gr}} = 4.5 \text{ eV}$  по данным [39] и  $5.11 \text{ eV}$  по данным [40]. Поэтому в дальнейшем положим для простоты  $\phi_{\text{Ni}} = \phi_{\text{Gr}}$ . Далее, ширина зоны разрешенных состояний графена  $W_{\text{Gr}}$  в низкоэнергетическом приближении (9) равна  $2\xi \approx 6.6t$ , тогда как точное значение есть  $W_{\text{Gr}} = 6t$  [41]. Таким образом,  $W_{\text{Gr}} > 2W_d(\text{Ni})$ . Подчеркнем, что представленные в общем виде на рис. 1 результаты соответствуют параметрам системы Gr/Ni(111).

В работе [28] показано, что в режиме сильной связи графена с металлом число заполнения атома эпиграфена  $n_\sigma$  в первом порядке по  $t/\Gamma$  равно числу заполнения одиночного атома углерода  $\bar{n}_\sigma$ . То же, естественно, относится и к соответствующим намагниченностям  $m = n_\uparrow - n_\downarrow$  и  $\bar{m} = \bar{n}_\uparrow - \bar{n}_\downarrow$ . В Приложении для системы Gr/Ni(111) показано, что вклад зонных состояний в суммарную намагниченность  $\bar{m}$  (в расчете на один атом) равен

$$\bar{m}_{\text{band}} \approx -(\omega_{0\uparrow} - \omega_{0\downarrow})/\pi\Gamma. \quad (11)$$

Вклад локальных состояний есть

$$\bar{m}_{\text{loc}} = (\omega_{0\uparrow} - \omega_{0\downarrow})/2\sqrt{5}V_d. \quad (12)$$

Из (3) получим  $(\omega_{0\uparrow} - \omega_{0\downarrow}) = -(W_d/5)m_d$ , где  $m_d = n_{d\uparrow} - n_{d\downarrow}$  — намагниченность МТМ. Суммарная намагниченность  $\bar{m} = \bar{m}_{\text{con}} + \bar{m}_{\text{loc}}$ , таким образом, равна

$$\bar{m} \approx -\frac{\eta}{10} m_d (1 - 2\eta/\pi^2), \quad (13)$$

где  $\eta = W_d/V_d\sqrt{5}$ . Оставаясь в рамках теории Харрисона [34,36], т.е. полагая  $V_d = 2.70 \text{ eV}$  и  $W_d = 3.78 \text{ eV}$ , имеем  $\eta \approx 0.63$  и  $\bar{m} \approx -0.05m_d$ . Воспользовавшись экспериментальным значением  $W_d = 5.4 \text{ eV}$ , получим  $\eta \approx 0.89$  и  $\bar{m} \approx -0.07m_d$ . Так как  $m_d = 0.67$  [18,31], получаем  $\bar{m} \sim -(0.04$ – $0.05)$ , что хорошо согласуется с нижним пределом интервала намагниченности эпиграфена  $0.05$ – $0.10$  по данным эксперимента [19] для системы Gr/Ni(111). Знак в (13) показывает, что связь графена с никелем носит антиферромагнитный характер, причем основной вклад в величину намагниченности дает локальное состояние. То же относится и к суммарному числу заполнения атома эпиграфена (см. Приложение).

В работах [22,23] рассматривалась трехслойная структура Gr/Co/Ir(111), где прослойка из кобальта представляет собой интеркалированный слой (в [22] изучался магнетизм графена, порожденный слоем кобальта, а в [23] исследовался обратный эффект — влияние графена на магнитную структуру слоев кобальта различной толщины). Было показано [22], что кобальт образует монослойные островки на Ir(111). Вследствие рассогласования решеток возникает измятая структура поверхностных слоев. В результате атомы эпиграфена находятся в трех неэквивалентных (относительно подложки) адсорбционных позициях, а именно: top-, hcp- и

fcc-позициях. Две первые из этих позиций характеризуются наибольшей  $d_1 = 3.29 \text{ \AA}$  и наименьшей  $d_2 = 2.02 \text{ \AA}$  длинами связей соответственно. Согласно [22], в первом случае связь графен–кобальт носит ферромагнитный характер, во втором — антиферромагнитный.

Рассмотрим более простую структуру: графен, адсорбированный на поликристаллическом кобальте, или систему Gr/Co(poly), используя тот же подход, что и для никелевой подложки. Для поликристаллического массивного образца кобальта  $\phi_{\text{Co}} = 4.41 \text{ eV}$  [35] и  $\phi_{\text{Co}} = 3.90\text{--}4.97 \text{ eV}$  [38] (данные для монокристаллов кобальта в справочниках [35,38] отсутствуют). Как и в случае Ni(111), положим  $\phi_{\text{Ne}} = \phi_{\text{Gr}}$ . Далее, в соответствии с [34], имеем  $d_{\text{Co}} = 2.02 \text{ \AA}$  ( $r_a(\text{Co}) = 1.25 \text{ \AA}$  [35]), так что  $V_d(\text{Co}) = 2.68 \text{ eV}$  ( $r_d(\text{Co}) = 0.76 \text{ \AA}$  [34]). Наконец, при расчете по Харрисону, имеем  $W_d(\text{Co}) = 4.35 \text{ eV}$ , в то время как экспериментальное значение  $W_d(\text{Co}) = 6.9 \text{ eV}$  (см. табл. 2.1 в [31]). Отсюда получаем соответственно  $\Gamma = 25.9 \text{ eV}$  и  $16.4 \text{ eV}$ . Таким образом, все найденные энергетические параметры близки к параметрам системы Gr/Ni(111), что позволяет использовать те же приближения для атомов эпиграфена, находящихся в hcp-позициях с  $d_2 = 2.02 \text{ \AA}$ , т.е. в режиме сильной связи с подложкой. Из формулы (13), оставаясь в рамках теории Харрисона, получаем  $\eta \approx 0.73$  и  $\bar{m} \approx -0.06m_d$ . Воспользовавшись экспериментальным значением  $W_d = 6.9 \text{ eV}$ , получим  $\eta \approx 1.15$  и  $\bar{m} \approx -0.09m_d$ . Согласно [31], для массивного образца кобальта  $m_d = 1.74$ , так что  $\bar{m} \approx -0.15$  в расчете на один атом эпиграфена. Имеем, таким образом, антиферромагнитный характер связи графен–подложка. Тот же результат получен и для структуры Gr/Co/Ir(111) при нахождении атома эпиграфена в hcp- и fcc-позициях. Таким образом, наши оценки подтверждают вывод работы [22] об антиферромагнитной природе интерфейса. Однако полученное в [22] расчетное значение намагниченности элементарной ячейки эпиграфена для hcp- и fcc-позиций равно  $m_{\text{cell}} \approx -1.36$ , что в среднем в 5 раз превышает нашу оценку  $\bar{m}_{\text{cell}} \sim 2\bar{m} \approx -(0.22\text{--}0.30)$ . На наш взгляд, такое различие результатов можно объяснить тем обстоятельством, что мы рассматривали не трехслойную систему Gr/Co/Ir(111) с интеркалированным монослоем кобальта, а графен на массивной кобальтовой подложке: известно, что рост толщины слоя кобальта, покрытого графеном, существенно изменяет его магнитную структуру [23]. Трудно, однако, понять причину порядкового расхождения между экспериментальным значением намагниченности графена в системе Gr/Ni(111) и вычисленным значением намагниченности графена в системе Gr/Co/Ir(111).

#### 4. Случай слабой связи графен–подложка

Обратимся теперь к top-позиции атома эпиграфена в гетероструктуре Gr/Co/Ir(111), характеризующейся длиной связи  $d_1 = 3.29 \text{ \AA}$  [22]. Таким межатомным расстоянием соответствует ван-дер-ваальсово взаимодействие,

для которого справедливо неравенство  $\Gamma/t \ll 1$  ( $\Gamma \approx 0.3$  и  $0.5 \text{ eV}$  для Ni и Co соответственно, см. табл. 1 в [42]). Графен, таким образом, находится в квазисвободном состоянии.

Вновь рассмотрим систему Gr/Co(poly), но находящуюся в режиме слабой связи. Воспользовавшись результатами работы [28], можно показать, что в этом случае выражение (8) может быть сведено к виду

$$\rho_{\sigma}(\omega) \approx \frac{1}{2\pi\xi^2} \left[ \Gamma_{\sigma}(\omega) \ln \frac{\xi^2}{\Omega_{\sigma}^2 + \Gamma_{\sigma}^2(\omega)} + 2|\Omega_{\sigma}| \left( \pi - \arctan \frac{\Gamma_{\sigma}(\omega)}{|\Omega_{\sigma}|} \right) \right]. \quad (14)$$

Из (14) следует, что характерная для свободного графена линейная зависимость плотности состояний от энергии (при малых энергиях) сохраняется, хотя плотность состояний в точке Дирака в нуль уже не обращается. Для порядковых оценок можно пойти еще дальше и пренебречь уширением  $\Gamma$ , используя для плотности состояний выражение (9). В первом порядке по малому параметру  $2|\omega_{0\sigma}|/W_d$  получим вклад зонных состояний в числа заполнения, равный  $(n_{\sigma})_{\text{band}} \approx 0.5 + (\Gamma W_d/\pi\xi^2)(\ln 2 - 2\omega_{0\sigma}/W_d)$ . Отсюда, с учетом соотношения (3), находим

$$n_{\text{band}} \approx \frac{2\Gamma W_d}{5\pi\xi^2} m_d. \quad (15)$$

Для оценки вклада локальных состояний (см. обсуждение вопроса о локальных состояниях в Приложении) учтем, что в режиме слабой связи локальный корень  $\omega'_{\sigma}$  уравнения  $\omega - \Lambda_{\sigma}(\omega) = 0$  (П2) лежит ниже дна  $\sigma$ -подзоны МТМ (рис. 1, b). Полагая  $\omega'_{\sigma} - \omega_{0\sigma} + W_d/2 = \xi_{\sigma}$ , находим  $\xi_{\sigma} \approx -W_e \times \exp(-\pi W_d/2\Gamma)$  (отвечающая такому решению прямая линия на рис. 1, b должна идти много круче, чем иллюстрирующая режим слабой связи прямая 2). В силу экспоненциальной малости  $|\xi_{\sigma}|$  число заполнения локального состояния  $(n_{\sigma})_{\text{loc}} \approx (\pi W_d/\Gamma) \exp(-\pi W_d/2\Gamma)$  также экспоненциально мало, так что вкладом локальных состояний можно пренебречь по сравнению с вкладом зонных состояний. Тогда получаем для эпиграфена (в расчете на атом) следующие значения намагниченности и числа заполнения

$$m \approx \frac{2\Gamma W_d}{5\pi\xi^2} m_d, \quad n \approx 1 + \frac{(2 \ln 2)\Gamma W_d}{\pi\xi^2}. \quad (16)$$

Отметим, что, в отличие от случая сильной связи, в режиме слабой связи основной вклад в (16) дают зонные состояния. В результате связь эпиграфена с МТМ становится ферромагнитной, что совпадает с выводом работы [22]. В рамках теории Харрисона получаем для никелевой подложки  $m \approx 2 \cdot 10^{-3}$ ,  $n \approx 1.01$  и для кобальтовой подложки  $m \approx 3 \cdot 10^{-3}$ ,  $n \approx 1.02$ . В [22] для top-позиции атома эпиграфена в структуре Gr/Co/Ir(111) приводится значение намагниченности поверхностной

ячейки, равное 0.14, что в 23 раз превышает нашу оценку  $m_{cell} = 2m$  для системы Gr/Co(poly). Общим, однако, является вывод о том, что в случае слабой связи наведенная подложкой намагниченность эпиграфена значительно меньше по модулю, чем в случае связи сильной, что, впрочем, достаточно очевидно. Отметим также, что отличие числа заполнения  $n$  от 1 незначительно, что свидетельствует о приемлемости сделанных нами упрощений (см. Приложение).

## 5. Заключительные замечания

Итак, в настоящей работе мы предложили простую энергетическую диаграмму для монослоя графена на МТМ. Намагниченность МТМ описывалась в моделях Стонера и Фриделя, а для нахождения плотности состояний эпиграфена использовался адсорбционный подход. Для того чтобы получить результаты в аналитическом виде, были рассмотрены частные случаи сильной и слабой связи графена с подложкой. В режиме сильной связи главный вклад в числа заполнения (а, следовательно, и в намагниченность) дают квазилокальные состояния системы, лежащие ниже дна  $d$ -зоны МТМ; в режиме слабой связи таковыми являются зонные состояния. Было показано, что в первом случае связь является антиферромагнитной, тогда как во втором — ферромагнитной. Оценки для гетероструктуры Gr/Ni(111) показали хорошее совпадение вычисленной нами намагниченности эпиграфена с экспериментальным ее значением [19]; для гетероструктур Gr/Co(poly) и Gr/Co/Ni(111) получено лишь качественное согласие с вычисленными в [22] значениями. Подчеркнем, что в нашей работе мы не вводили обменного взаимодействия, как это делается в модели Гейзенберга и  $s$ - $d$ -модели.

В последнее время растет интерес к интеркаливанию слоев МТМ в систему Gr/SiC (см., например, [20–24] и ссылки, приведенные там), хотя вопрос о магнитных состояниях графена пока не обсуждается. Отметим, что модельный подход к изучению таких систем был разработан нами в [43] для интеркалированных монослоев немагнитных  $d$ -металлов.

## Приложение

Рассмотрим задачу об адсорбции одиночного атома на МТМ. В этом случае вместо (7) для плотности состояний получим

$$\bar{\rho}_\sigma(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_\sigma(\omega)}{[(\omega - \varepsilon_0 - \Lambda_\sigma(\omega))^2 + \Gamma_\sigma^2(\omega)]}, \quad (\text{П1})$$

где  $\varepsilon_0$  — энергия квазиуровня адатома,  $\Gamma_\sigma(\omega)$  и  $\Lambda_\sigma(\omega)$  даются выражениями (4) и (5). Положим энергию орбитали адатома  $\varepsilon_0 = 0$ , что отвечает точке Дирака. Дело в том, что здесь (в режиме сильной связи  $\Gamma/t \gg 1$ ) мы рассматриваем псевдо-изолированный атом эпиграфена,

а не уединенный адатом углерода. Максимумы плотности состояний (П1) отвечают корням уравнения

$$\omega - \Lambda_\sigma(\omega) = 0. \quad (\text{П2})$$

Если выполняется неравенство  $1 < (d\Lambda_\sigma(\omega)/d\omega)_{\omega_{0\sigma}}$ , то в области сплошного спектра имеется только один корень  $\omega_\sigma^*$  (рис. 1, *b*). Так как  $d\Lambda_\sigma(\omega)/d\omega = W_d\Gamma/\pi[(W_d/2)^2 - (\omega - \omega_{0\sigma})^2]$ , получаем  $\pi W_d/4\Gamma < 1$ , что, в соответствии с приведенными в тексте оценками, справедливо для системы Gr/Ni(111). Полагая  $|\omega_\sigma^* - \omega_{0\sigma}| \ll W_d/2$ , имеем  $\Lambda_\sigma(\omega) \approx -4(\omega - \omega_{0\sigma})\Gamma/\pi W_d$ , вместо уравнения (П2) получим  $\omega_\sigma^* + 20(V_d/W_d)^2(\omega_\sigma^* - \omega_{0\sigma}) = 0$ . Так как, согласно приведенным выше оценкам,  $20(V_d/W_d)^2 \gg 1$ , имеем  $\omega_\sigma^* \approx \omega_{0\sigma}$ . Тогда в окрестности максимума плотность состояний может быть представлена в виде  $\bar{\rho}_\sigma(\omega) \approx \Gamma/\pi[(\omega - \omega_{0\sigma})^2 + \Gamma^2]$ . Так как  $E_F = 0$ , из (10) получим вклад зонных состояний  $(\bar{n}_\sigma)_{band}$  в число заполнения  $\bar{n}_\sigma$  в виде

$$(\bar{n}_\sigma)_{band} \approx \frac{1}{\pi} \left( \arctan \frac{W_d}{2\Gamma} - \frac{\omega_{0\sigma}}{\Gamma} \right). \quad (\text{П3})$$

В случае  $|\omega_\sigma^* - \omega_{0\sigma}| \gg W_d/2$ , имеем два решения уравнения (П2), отвечающие локальным уровням с энергиями  $\omega_\sigma^\pm \approx \pm V_d\sqrt{5} + \omega_{0\sigma}/2$ . Уточним: эти уровни можно считать локальными только по отношению к МТМ, так как они расположены вне  $d\sigma$ -подзоны металла (рис. 1, *b*). На самом деле эти уровни является квазилокальным, или резонансным, так как перекрываются со сплошным спектром графена. Для оценок, однако, будем считать их локальными на том основании, что плотность состояний МТМ много больше плотности состояний графена (рис. 1). Не трудно видеть, что сделанное упрощение того же порядка, что и пренебрежение  $s$ -зоной МТМ.

Число заполнения уровня  $\omega_\sigma^-$ , вычисляемое по формуле  $(\bar{n}_\sigma)_{loc} = |1 - d\Lambda_\sigma(\omega)/d\omega|_{\omega_\sigma^-}^{-1}$  [29], равно

$$(\bar{n}_\sigma)_{loc} \approx \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\omega_{0\sigma}}{V_d\sqrt{5}} \right). \quad (\text{П4})$$

Результирующая намагниченность, приходящаяся на один атом эпиграфена, равна  $\bar{m} = \bar{n}_\uparrow - \bar{n}_\downarrow$ , где  $\bar{n}_\sigma = (\bar{n}_\sigma)_{band} + (\bar{n}_\sigma)_{loc}$ . Воспользовавшись выражениями (П3) и (П4), получим выражение (13) в тексте статьи. Так как суммарное число заполнения атома эпиграфена равно  $\bar{n} = \sum_\sigma [(\bar{n}_\sigma)_{band} + (\bar{n}_\sigma)_{loc}]$ , то

$$\bar{n} \approx 1 + \frac{2}{\pi} \arctan \frac{\eta^2}{2\pi}, \quad (\text{П5})$$

где  $\eta = W_d/V_d\sqrt{5}$ . В рамках теории Харрисона имеем  $\eta \approx 0.63$ , так что  $\bar{n} \approx 1.04$ . Подчеркнем, что основной вклад в  $\bar{n}$  дает локальное состояние. Так как рассмотренная нами модельная энергетическая диаграмма для системы Gr/Ni(111) симметрична относительно  $E_F = 0$  (рис. 1), точное значение числа заполнения должно быть равно 1. Ошибка, таким образом, составляет лишь 4%.

## Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada, K. Kusakabe. *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1920 (1996).
- [2] Т.Л. Макарова. *ФТП* **38**, 641 (2004).
- [3] E. Kan, Z. Li, J. Yang. *Nano* **3**, 433 (2006).
- [4] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. *Science* **306**, 666 (2004).
- [5] Y.-W. Son, M.L. Cohen, S.G. Louie. *Nature* **444**, 347 (2006).
- [6] V. Barone, O. Hod, G.E. Scuseria. *Nano Lett.* **6**, 2748 (2006).
- [7] O.V. Yazyev. *Rep. Prog. Phys.* **73**, 056501 (2010).
- [8] V. Meunier, A.G. Souza Filho, E.B. Barros, M.S. Dresselhaus. *Rev. Mod. Phys.* **88**, 025005 (2016).
- [9] M. Slota, A. Keerthi, W.K. Myers, E. Tret'yakov, M. Baumgarten, A. Ardavan, H. Sadeghi, C.J. Lambert, A. Narita, K. Müllen, L. Bogani. *Nature* **557**, 691 (2018).
- [10] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **62**, 180 (2020).
- [11] O.V. Yazyev, W.L. Wang, S. Meng, E. Kaxiras. *Nano Lett.* **8**, 766 (2008).
- [12] J.J. Palacios, J. Fernández-Rossier, L. Brey. *Phys. Rev. B* **77**, 195428 (2008).
- [13] H. Kumazaki, D. Hirashima. *Physica E* **40**, 1703 (2008).
- [14] W. Li, M. Zhao, Y. Xia, R. Zhang, Y. Mu. *J. Mater. Chem.* **19**, 9274 (2009).
- [15] F.M. Hu, T. Ma, H.-Q. Lin, J.E. Gubernatis. *Phys. Rev. B* **84**, 075414 (2011).
- [16] C.B. Crook, C.L. Constantin, T. Ahmed, J.-X. Zhu, A.V. Balatsky, J.T. Haraldsen. *Sci. Rep.* **5**, 12322 (2015).
- [17] E. Nakhmedov, E. Nadimi, S. Vedaiei, O. Alekperov, F. Tatardar, A.I. Najafov, I.I. Abbasov, A.M. Saletsky. *Phys. Rev. B* **99**, 125125 (2019).
- [18] G. Bertoni, L. Calmels, A. Altibelli, V. Serin. *Phys. Rev. B* **71**, 075402 (2004).
- [19] M. Weser, Y. Rehder, K. Horn, M. Sicot, M. Fonin, A.B. Preobrajenski, E.N. Voloshina, E. Goering, Yu.S. Dedkov. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 012504 (2010).
- [20] H. Yang, A.D. Vu, A. Hallal, N. Rougemaille, J. Coraux, G. Chen, A.K. Schmid, M. Chshiev. *Nano Lett.* **16**, 145 (2016).
- [21] H. Yang, G. Chen, A.A.C. Cotta, A.T. N'Diaye, S.A. Nikolaev, E.A. Soares, W.A.A. Macedo, K. Liu, A.K. Schmid, A. Fert, M. Chshiev. *Nature Mater.* **17**, 605 (2018).
- [22] R. Decker, J. Brede, N. Atodiresei, V. Caciuc, S. Blügel, R. Wiesendanger. *Phys. Rev. B* **87**, 041403(R) (2013).
- [23] A.D. Vu, J. Coraux, G. Chen, A.T. N'Diaye, A.K. Schmid, N. Rougemaille. *Sci. Rep.* **6**, 24783 (2016).
- [24] Г.С. Гребенюк, Е.Ю. Лобанова, Д.А. Смирнов, И.А. Елисеев, А.В. Зубов, А.Н. Смирнов, С.П. Лебедев, В.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, И.И. Пронин. *ФТТ* **61**, 1374 (2019).
- [26] D. Pesin, A.H. MacDonald. *Nature Mater.* **11**, 409 (2012).
- [26] W. Han, R.K. Kawakami, M. Gmitra, J. Fabian. *Nature Nanotechnol.* **9**, 794 (2014).
- [27] P. Recher, B. Trauzettel. *Nanotechnology* **21**, 302001 (2010).
- [28] С.Ю. Давыдов. *ФТП* **47**, 97 (2013).
- [29] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, О.В. Посредник. Элементарное введение в теорию наносистем. Изд-во „Лань“, СПб (2014).
- [30] Дж. Займан. Принципы теории твердого тела. Мир, М. (1974). Гл. 10.
- [31] В.Ю. Ирхин, Ю.П. Ирхин. Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в *d*- и *f*-металлах и их соединениях. УрО РАН, Екатеринбург (2004). Гл. 2.
- [32] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **58**, 779 (2016).
- [33] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978).
- [34] У. Харрисон. Электронная структура и свойства твердых тел. Мир, М. (1983).
- [35] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991).
- [36] W.A. Harrison. *Phys. Rev. B* **27**, 3592 (1983).
- [37] T.O. Wehling, E. Sasioglu, C. Friedrich, A.I. Lichtenstein, M.I. Katsnelson, S. Blügel. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 236805 (2011).
- [38] В.С. Фоменко. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. Наук. Думка, Киев (1981).
- [39] J.-H. Kim, J.H. Hwang, J. Suh, S. Tongay, S. Kwon, C.C. Hwang, J. Wu, J.Y. Park. *Appl. Phys. Lett.* **103**, 171604 (2013).
- [40] A. Mattausch, O. Pankratov. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 076802 (2007).
- [41] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2008).
- [42] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **60**, 808 (2018).
- [43] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **56**, 406 (2014).

Редактор К.В. Емцев