

# МОДИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КВАЗИСВОБОДНОГО ГРАФЕНА ПРИ АДСОРБЦИИ И ИНТЕРКАЛЯЦИИ АТОМОВ Mn

*А. А. Гогина*<sup>a\*</sup>, *А. Г. Рыбкин*<sup>a</sup>, *А. М. Шижин*<sup>a</sup>, *А. В. Тарасов*<sup>a</sup>,  
*Л. Петачча*<sup>b\*\*</sup>, *Г. Ди Санто*<sup>b\*\*</sup>, *И. А. Елисеев*<sup>c</sup>, *С. П. Лебедев*<sup>c</sup>,  
*В. Ю. Давыдов*<sup>c</sup>, *И. И. Климовский*<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Санкт-Петербургский государственный университет  
199034, Санкт-Петербург, Россия

<sup>b</sup> Elettra Sincrotrone Trieste  
34149, Trieste, Italy

<sup>c</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук  
194021, Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 20 октября 2020 г.,  
после переработки 21 декабря 2020 г.  
Принята к публикации 22 декабря 2020 г.

С использованием методов фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением экспериментально исследовано влияние интеркаляции атомов марганца на электронную структуру графена, сформированного на подложках Au/Co(0001)/W(110) и SiC(0001). Для обеих систем методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии получены дисперсионные зависимости  $\pi$ -состояний графена в  $\bar{K}$ -точке зоны Бриллюэна, на которых наблюдаются сдвиги конуса Дирака при интеркаляции атомов марганца и последующих прогревах систем. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучена структура приповерхностных слоев сформированных систем. Анализ линий остовных уровней указывает на возможность формирования тонкого слоя сплава  $Mn_2Au$  на границе графен–Mn–Au и квазидвумерного слоя Mn под графеном на подложке SiC. Подробное исследование графена на SiC методом спектроскопии комбинационного рассеяния света показало, что при интеркаляции такой системы атомами Mn буферный слой остается связанным с подложкой и не происходит его превращения в дополнительный слой графена. После интеркаляции наблюдается увеличение количества дефектов в кристаллической решетке графена.

DOI: 10.31857/S0044451021060043

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Последние десятилетия ознаменовались открытием и активным изучением новых семейств двумерных (2D) структур, таких как графен (Gr) [1–3], h-BN [4] и другие. В частности, значительный интерес к исследованиям графена вызван наличием уникальной линейной дисперсии электронных  $\pi$ -состояний вблизи  $\bar{K}$ -точки зоны Бриллюэна, которая открывает возможности для его функционализации

и использования в электронике и спинтронике [5, 6]. Модифицировать зонную структуру графена можно за счет приведения его в контакт с различными материалами [7–22]. Наиболее интересным для применения в спинтронике является контакт графена с магнитными металлами, такими как Ni, Co, Fe, Mn [7–17], и с редкоземельными металлами, такими как Gd, Eu, Yb и Dy [18–20].

Как правило, взаимодействие между  $2p_z$ -состояниями графена и  $d$ -состояниями металлической подложки приводит к сильной модификации электронной структуры по отношению к свободному графену и сдвигу энергетического  $\pi$ -состояния относительно уровня Ферми. Перекрывание электронных состояний

\* E-mail: alevtina\_gogina@mail.ru

\*\* L. Petacca, G. Di Santo.

на границе раздела графена и ферромагнетиков, таких как Ni и Co, позволяет наблюдать индуцированную спиновую поляризацию  $\pi$ -состояний графена, что было показано в серии экспериментов для графена на Ni(111) и графена на Co(0001) [7, 10, 12]. В наших работах [10, 23] было показано, что интеркаляция тяжелых атомов Au приводит к аномально большому индуцированному спин-орбитальному расщеплению  $\pi$ -состояний графена и обусловлена гибридизацией  $\pi$ -состояний графена и  $d$ -состояний золота. Это явление может быть использовано для создания спин-поляризованных токов в графене.

В настоящее время активно развивается направление по исследованию магнитных 2D-материалов и гетероструктур [24–29]. Использование контакта таких материалов с графеном [10, 30] позволяет объединить уникальные свойства магнитных 2D-структур и графена. Открывается возможность для манипулирования магнетизмом на наноразмерном масштабе [31, 32] и возникновения квантового аномального эффекта Холла, предсказанного в ряде теоретических работ [33, 34]. Известно, что магнитные 2D-структуры можно создать, например, за счет интеркаляции различных магнитных атомов под графен и их взаимодействия с атомами подложки. Примером такого синтеза может служить образование тонкого слоя сплава Ni<sub>3</sub>Mn на границе раздела Gr/Mn(111) [35]. В данной работе были проведены исследования модификации электронной структуры графена при интеркаляции атомами Mn на подложках Au/Co(0001)/W(110) и SiC(0001). Эксперимент включал в себя синтез систем с последующим исследованием электронных и структурных характеристик графена методами фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭСУР), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), дифракции медленных электронов (ДМЭ) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). В результате был продемонстрирован факт интеркаляции марганца под графен для системы Gr/Au/Co после прогрева до комнатной температуры и для системы Gr/SiC при отжиге при 550–600 °С. Также в работе была показана возможность формирования тонкого слоя сплава Mn<sub>2</sub>Au на границе Gr–Mn–Au и квазидвумерного слоя Mn под графеном на подложке SiC.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ И МЕТОДЫ

Синтез графена на слое Co(0001) толщиной 80 Å на монокристалле W(110) проводился методом

осаждения из газовой фазы путем крекинга пропилена с прогревом образца примерно до 660 °С при давлении около 10<sup>-6</sup> мбар в течение 15 мин. Далее проводились напыление атомов Au и последующие прогревы системы при температурах 450–600 °С, после чего золото интеркалировалось под графен.

Графен на SiC был сформирован методом термического отжига грани Si(0001) монокристалла SiC политапа 4H в атмосфере аргона при температуре 1800 °С [36].

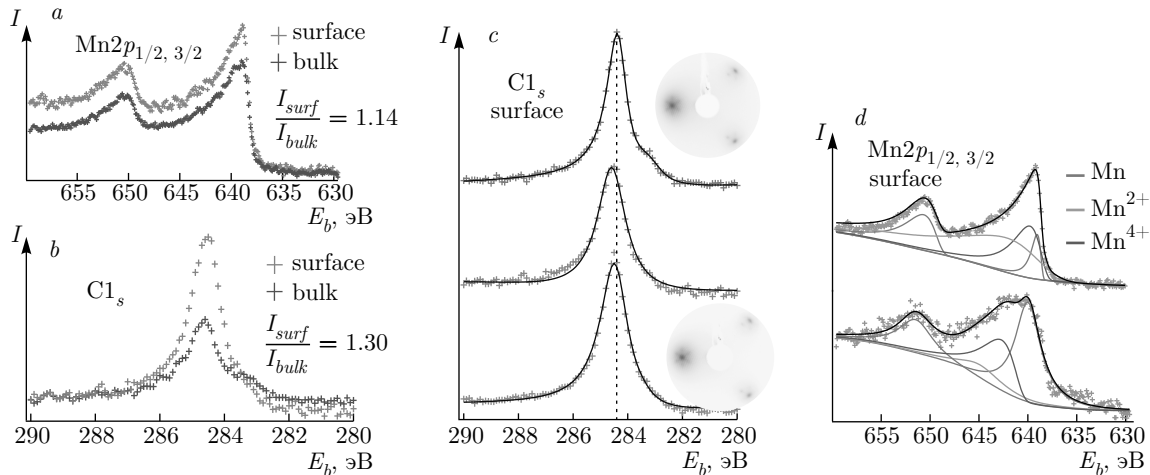
Чистота поверхности и качество исследуемого графенового слоя контролировалось методом РФЭС.

Напыление атомов золота и марганца происходило *in-situ* в условиях сверхвысокого вакуума при помощи источника с использованием электронной бомбардировки. Контроль скорости напыления осуществлялся при помощи кварцевых микровесов и РФЭС.

Измерение ФЭСУР-спектров проводилось в сверхвысоком вакууме с давлением порядка 10<sup>-10</sup> мбар на канале BaDElPh синхротрона Elettra (г. Триест) с использованием синхротронного излучения с энергией фотонов  $h\nu = 34$  эВ. Измерения проводились с помощью анализатора с угловым разрешением SPECS Phoibos 150 с 2D-CCD-детектором [37].

Для определения структуры приповерхностных слоев системы был применен метод РФЭС с разрешением по углу. Измерения проводились на канале BaDElPh с использованием рентгеновской трубки с Mg-анодом, генерирующей излучение линии K $\alpha$  с энергией 1253.5 эВ, при углах эмиссии 20° и 55° (далее отмечены на рисунках соответственно как bulk и surface).

С целью оценки влияния фотоэлектронной дифракции на интенсивность линий основных уровней C1s и Mn2p были проведены теоретические расчеты для интерфейса графен/марганец с использованием программного кода EDAC [38], основанного на методе симуляции многократного электронного рассеяния в пределах кластера заданной атомной структуры. При моделировании углового распределения фотоэлектронной интенсивности были использованы структурные кластеры свободного графена и трех возможных конфигураций расположения графена на слое атомов марганца в структуре 1 × 1. При этом радиусы всех используемых кластеров были равны 17 Å и содержали около 350 атомов. В выбранных моделях были рассмотрены два возможных варианта расстояния между слоем марганца и графена: 2.65 Å (на основании исследова-



**Рис. 1.** (В цвете онлайн) РФЭС-спектры внутренних уровней  $Mn2p_{1/2,3/2}$  (a) и  $C1s$  (b) для системы Gr/Au/Co после напыления Mn при  $T = 14$  К и прогрева до комнатной температуры, измеренные под разными углами эмиссии к нормали, а также РФЭС-спектры  $C1s$  (c), полученные на разных этапах формирования системы: чистый образец Gr/Au/Co (верхний); система Gr/Au/Co после напыления атомов Mn и прогрева до комнатной температуры (центральный) и Gr/MnAu/Co после отжига системы ( $550\text{--}560^\circ\text{C}$ ); рядом для начальной и конечной систем представлены картины ДМЭ, снятые при  $E_k = 55$  эВ. Также изображены РФЭС-спектры  $Mn2p_{1/2,3/2}$  для системы Gr/MnAu/Co (d) до отжига (верхний) и после отжига до  $550\text{--}560^\circ\text{C}$  (нижний) с разложением на компоненты, которые отвечают атомам Mn с разными степенями окисления

ний методом сканирующей туннельной спектроскопии [16]) и  $3.30 \text{ \AA}$  (характерное для квазисвободного графена). В расчетах интенсивности фотоэлектронной дифракции были учтены параметры геометрии эксперимента, такие как естественная поляризация, угол захвата анализатора  $\pm 8^\circ$ , углы фотоэлектронной эмиссии вдоль направления  $\overline{ГК}$  зоны Бриллюэна и т. д.

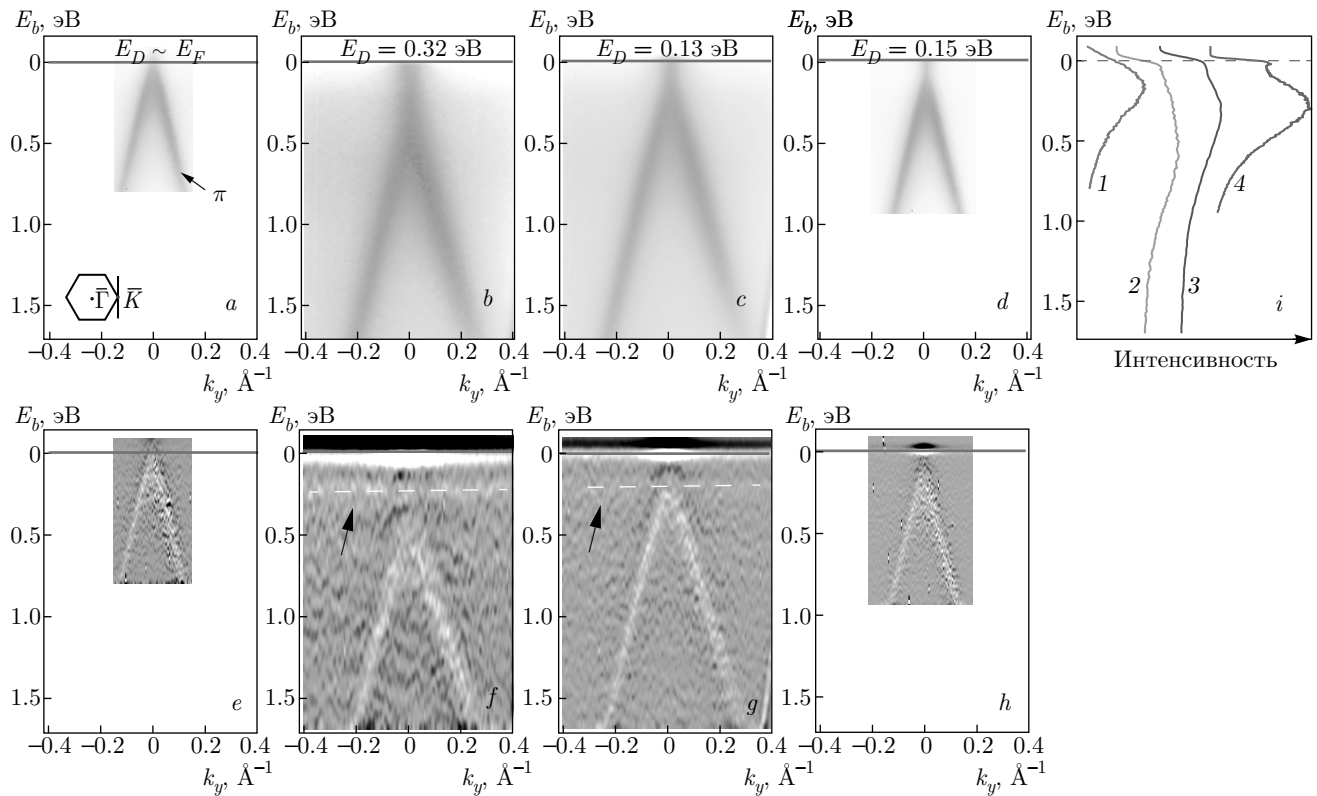
Исследование графена на SiC методом спектроскопии КРС проводилось в атмосферных условиях при комнатной температуре в геометрии «обратного рассеяния» на спектрометрической установке Horiba Jobin-Yvon T64000, оснащенной конфокальным оптическим микроскопом. Для возбуждения спектров КРС использовался твердотельный Nd:YAG-лазер с длиной волны излучения 532 нм; мощность лазерного излучения на пленке графена составляла примерно 4.0 мВт в пятне диаметром около 1 мкм, полученном с использованием объектива  $100\times$  ( $NA = 0.9$ ). Для оценки однородности структурных характеристик образца наряду с локальной диагностикой исследовалось несколько областей размером  $10 \times 10 \text{ мкм}^2$  с последующим построением карт КРС различных параметров спектральных линий. Все спектры КРС графеновых пленок, приводимые в работе, получены после вычитания вклада спектра подложки 4H-SiC.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1. Электронная структура эпитаксиального графена на подложке кобальта после интеркаляции атомами Au и Mn

Сформированная система Gr/Au/Co представляет собой «сэндвич»-структуру, в которой наблюдаются эффекты поверхностного сплавления Au и Co с образованием петлевых дислокаций. В работе [10] демонстрируется формирование конуса Дирака в области точки  $\overline{K}$  с линейной зависимостью энергии  $\pi$ -состояний от волнового вектора и с точкой Дирака, локализованной выше уровня Ферми. Таким образом, электронная структура системы Gr/Au/Co оказывается подобной электронной структуре квазисвободного графена. Исследования спиновой структуры системы Gr/Au/Co показали, что влияние атомов ферромагнитного металла Co, находящихся под графеном, приводит к асимметричной спиновой структуре  $\pi$ -состояний.

На первом этапе изучения влияния атомов Mn на электронную структуру графена на поверхность системы Gr/Au/Co был нанесен слой атомов Mn толщиной около  $3 \text{ \AA}$  при  $T = 14$  К, после чего образец прогревался до комнатной температуры и подвергался высокотемпературному отжигу до температур  $550\text{--}560^\circ\text{C}$ . На рис. 1a,b представлены РФЭС-спект-



**Рис. 2.** (В цвете онлайн) ФЭСУР-спектры  $\pi$ -состояний графена в направлении, перпендикулярном направлению  $\overline{\Gamma K}$  зоны Бриллюэна: *a* — для чистой системы Gr/Au/Co; *b* — Gr/Au/Co после напыления атомов Mn при  $T = 14$  К; *c* — после прогрева Gr/MnAu/Co до комнатной температуры; *d* — после высокотемпературного отжига ( $550\text{--}560^\circ\text{C}$ ) системы, а также соответствующие дисперсионные зависимости (*e*–*h*) после взятия второй производной от интенсивности по энергии. На панели *i* показаны срезы по энергии при  $k_y = 0$  дисперсионных зависимостей, изображенных на панелях *a*–*d*, для чистой системы Gr/Au/Co (1); после напыления Mn (2); после прогрева до комнатной температуры (3) и после отжига до  $550\text{--}560^\circ\text{C}$  (4)

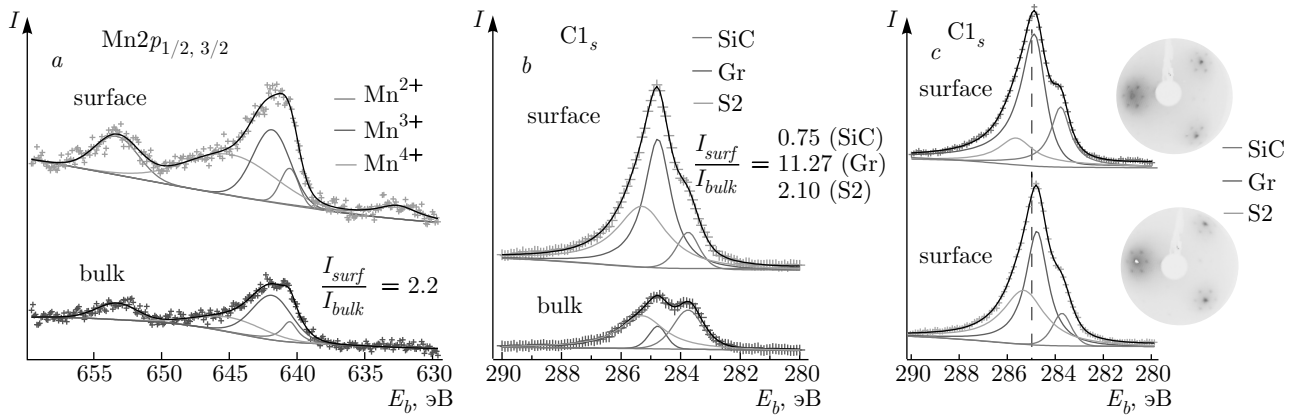
ры внутренних уровней  $\text{Mn}2p_{1/2,3/2}$  и  $\text{C}1s$  для системы Gr/Au/Co после напыления Mn и прогрева до комнатной температуры, измеренные под разными углами эмиссии относительно нормали. На спектрах видно, что отношение интенсивностей линий марганца и углерода при нормальном угле вылета электронов больше, чем это же отношение при скользящем угле, что позволяет сделать вывод об интеркаляции атомов марганца под графен. При изменении угла эмиссии также возможна модуляция интенсивности пиков, связанная с дифракцией фотоэлектронов, однако ее вклад оказывается несущественным для анализа относительного расположения слоев атомов (см. дискуссию ниже).

Для исследования кристаллической структуры начальной и конечной систем были сняты картины ДМЭ при энергии первичных электронов  $E_k = 55$  эВ. На дифракционных картинах видно, что

интеркаляция Mn в структуру Gr/Au/Co не приводит к образованию дополнительной сверхструктуры, что свидетельствует о формировании в основном разупорядоченного слоя марганца под графеном либо структур, близких к  $1 \times 1$  по отношению к графену, что согласуется с ранее опубликованными результатами [16, 17].

С целью модификации системы был проведен прогрев образца до  $550\text{--}560^\circ\text{C}$ . Подробные РФЭС-спектры линий  $\text{Mn}2p$  и  $\text{C}1s$  с разложением на соответствующие компоненты до и после прогрева представлены на рис. 1*c, d*.

При подробном рассмотрении остовных уровней  $\text{Mn}2p$  на рис. 1*d* видно, что отжиг системы Gr/MnAu/Co приводит к уширению обоих пиков марганца (нижний) по сравнению со спектром до отжига (верхний) и появлению компонент с большими энергиями связи, которые отвечают атомам Mn



**Рис. 3.** (В цвете онлайн) РФЭС-спектры внутренних уровней  $Mn2p_{1/2,3/2}$  (a) и  $C1s$  (b) для системы Gr/SiC с интеркалированным Mn после прогрева при 550–600 °C, измеренные под разными углами эмиссии к нормали, а также спектры  $C1s$  (c) для чистой системы Gr/SiC (верхний) и после интеркаляции Mn и прогрева до 550–600 °C (нижний) с представленными рядом картинками ДМЭ, снятыми при  $E_k = 55$  эВ. На спектрах символами указаны экспериментальные данные, сплошными линиями — результат аппроксимации с разложением на соответствующие компоненты

с разными степенями окисления. На рис. 1c (центральный) наблюдается сдвиг уровня  $C1s$  на 0.2 эВ после напыления и прогрева марганца до комнатной температуры. В результате отжига уровень  $C1s$  оказывается сдвинут на 0.1 эВ (рис. 2c) относительно исходного положения. Такое поведение может свидетельствовать о формировании поверхностных сплавов Mn–Co или Mn–Au, в том числе  $Mn_2Au$ .

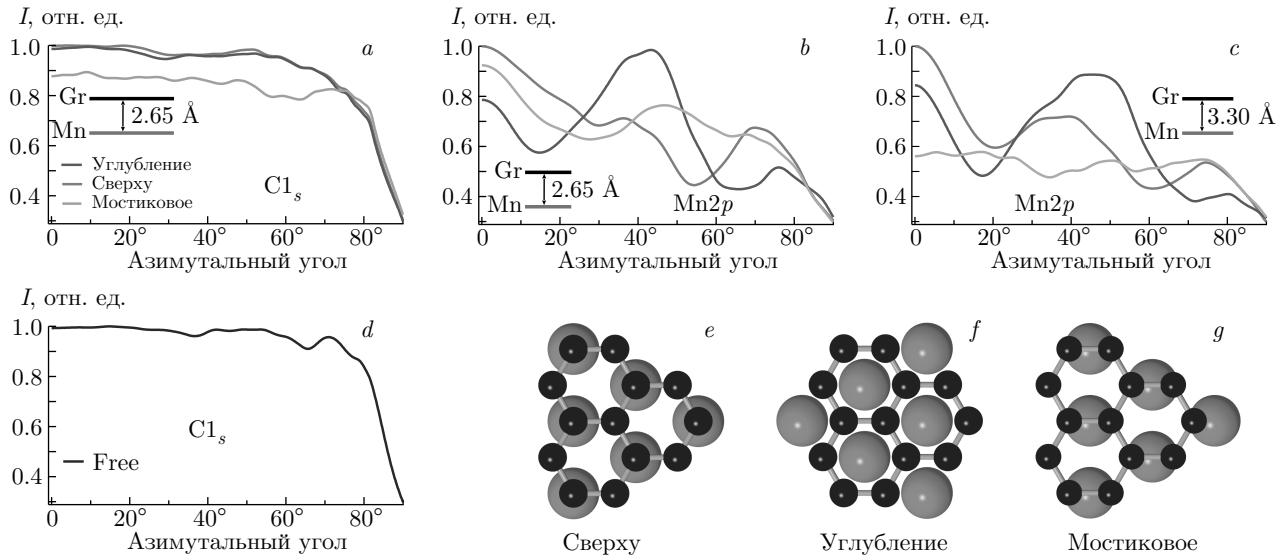
Для изучения дисперсионных зависимостей состояний графена на разных стадиях формирования системы были измерены ФЭСУР-спектры  $\pi$ -состояний графена в направлении, перпендикулярном направлению  $\bar{K}\bar{K}$  зоны Бриллюэна, с энергией падающих фотонов 34 эВ. Эти спектры представлены на рис. 2. Для чистой системы (до напыления Mn) хорошо виден конус Дирака, образованный  $\pi$ -состояниями графена (рис. 3a), при этом точка Дирака ( $E_D$ ) практически совпадает с уровнем Ферми ( $E_F$ ). Напыление марганца приводит к сдвигу точки Дирака в сторону больших энергий связи  $E_b$  примерно на 0.32 эВ (рис. 2b), что свидетельствует о переносе заряда с атомов марганца к атомам углерода, приводящем к  $n$ -допированию графена. При 10-минутной экспозиции образца при комнатной температуре происходит интеркаляция марганца под графен со сдвигом точки Дирака на уровень 0.13 эВ энергии связи (рис. 2c). Данный факт можно связать с формированием связи Mn–Au под графеном и с уменьшением переноса заряда с атомов Mn на графен. Высокотемпературный отжиг (550–560 °C) также становится причиной энергетического сдвига — теперь точка Дирака соответствует положению с энергией

связи  $E_b = 0.15$  эВ (рис. 2d). На срезах по энергии при  $k_y = 0$  дисперсионных зависимостей, изображенных на рис. 2a–d (см. рис. 2i), хорошо видно, что напыление Mn приводит к уширению по энергии  $\pi$ -состояний графена (рис. 2i, кривая 2), указывающему на присутствие некоторой степени беспорядка, в том числе на возможное наличие островков атомов марганца. Прогрев системы до комнатной температуры приводит к сужению линии (рис. 2i, кривая 3), а при конечном прогреве до 560 °C (рис. 2i, кривая 4) полуширина линии оказывается практически такой же, как и для чистой системы, что свидетельствует об упорядочении слоя Mn под графеном.

После напыления Mn кроме линейной дисперсии  $\pi$ -состояний графена вблизи  $\bar{K}$ -точки наблюдается также слабодиспергирующее энергетическое состояние с энергией связи 0.25 эВ (отмечено стрелкой на рис. 2f). Такой вид дисперсии, который может отражать наличие края валентной зоны состояний атомов Co, сохраняется и после прогрева до комнатной температуры (рис. 2g). После высокотемпературного отжига это состояние не наблюдается (рис. 2h).

### 3.2. Электронная структура эпитаксиального графена на подложке SiC с интеркалированными атомами Mn

С целью изучения влияния атомов Mn на графен на полупроводниковой подложке была проведена адсорбция и интеркаляция Mn в системе Gr/SiC. Напыление происходило в два идентичных этапа по 3 мин, после которых были измерены РФЭС-спект-



**Рис. 4.** (В цвете онлайн) Результаты расчетов угловых модуляций фотоэлектронной интенсивности, вызванных эффектами фотоэлектронной дифракции. Угловые зависимости интенсивности вдоль заданного направления, соответствующего ориентации пути  $\bar{\Gamma K}$  в обратном пространстве, для трех возможных расположений графена относительно слоя марганца: сверху (a), углубление (b), мостиковое (c), а также для модели изолированного графена (d). Панели a и b соответствуют эмиссии электронов с остовных уровней  $Mn2p$  и  $C1s$  в модели с расстоянием между слоями марганца и графена, равным  $2.65 \text{ \AA}$ , а c — эмиссии с уровня  $Mn2p$  при расстоянии  $3.30 \text{ \AA}$ . Рассматриваемые конфигурации интерфейса Gr/Mn изображены на панелях e–g

ры остовных уровней  $Mn2p_{1/2,3/2}$  и  $C1s$  под разными углами вылета электронов относительно нормали к поверхности образца. Эти спектры представлены на рис. 3.

Система Gr/SiC после интеркаляции марганца характеризуется типичным для графена на подложке SiC разложением уровня  $C1s$  на три компонента с энергиями связи  $284.7 \text{ эВ}$ ,  $285.3 \text{ эВ}$  и  $283.7 \text{ эВ}$ , что соответствует вкладам связи  $C=C$  (или  $sp^2$ -связи) графена, буферного слоя (S2) и подложки SiC [39].

Результаты сравнения отношений интенсивностей компонент для  $C1s$  и  $Mn2p_{1/2,3/2}$ , полученных при разных углах эмиссии (рис. 3a,b), свидетельствуют о преимущественном расположении атомов Mn между графеновым монослоем и буферным слоем. Как и для первой системы, с целью исследования кристаллической структуры начальной и конечной систем были получены картины ДМЭ при  $E_k = 55 \text{ эВ}$ . Из результатов видно, что интеркаляция атомов Mn в структуру Gr/SiC не приводит к образованию дополнительной сверхрешетки, что свидетельствует о формировании преимущественно разупорядоченного слоя Mn под графеном либо структур, близких к  $1 \times 1$  по отношению к графену.

Стоит отметить, что в отношении интенсивностей компонент фотоэлектронного сигнала могут

вносить заметный вклад эффекты фотоэлектронной дифракции. Исследование этого влияния в нашей работе было проведено путем теоретического расчета рассеяния и интерференции фотоэлектронов в модельных кластерах изучаемых систем.

Как известно, важным условием формирования отчетливого дифракционного узора для углового распределения фотоэлектронного сигнала, испускаемого атомами выбранного сорта (эмиттерами), является однотипная пространственная геометрия ближнего окружения эмиттера либо ограниченное число структурно-неэквивалентных позиций атомов-эмиттеров [40]. В изучаемых в данной работе системах интеркалированный слой марганца образует по отношению к подложке сверхструктуру с большой размерностью (либо является неупорядоченным) и, как следствие, обладает большим числом структурно-неэквивалентных положений атомов марганца по отношению к подложке. Поэтому в наших расчетах фотоэлектронной дифракции мы пренебрегли влиянием подложки на угловое распределение фотоэлектронов и ограничились рассмотрением простейшей модели структуры Gr/Mn  $1 \times 1$ .

Из результатов расчетов фотоэлектронной дифракции, представленных на рис. 4, видно, что распределение интенсивности фотоэлектронного пи-

ка  $C1s$  при параметрах расчета, соответствующих условиям эксперимента, не имеет заметных угловых модуляций сигнала в диапазоне углов  $20\text{--}60^\circ$  (как для изолированного графена, так и для случая формирования  $1 \times 1$ -интерфейса между графеном и слоем марганца), что объясняется очень малым вкладом обратного рассеяния при высоких кинетических энергиях электронов [40,41]. С другой стороны, в случае формирования  $1 \times 1$ -структуры Gr/Mn для интенсивности пика  $Mn2p$  (рис. 4b,c) наблюдаются заметные изменения от угла эмиссии, которые сильно зависят от конкретного расположения атомов Mn относительно графеновой решетки. Стоит, однако, заметить, что для системы Gr/Mn/SiC даже учет такого характера влияния дифракции на угловое распределение фотоэлектронов не может существенно повлиять на картину отношения интенсивностей  $I_{surf}/I_{bulk}$  для основных уровней графена и марганца (см. рис. 3).

Тем не менее экспериментальное отношение  $I_{surf}/I_{bulk}$  для основных уровней графена и марганца в системе Gr/MnAu/Co (см. рис. 1) оказывается меньше, чем для системы Gr/Mn/SiC. Однако, в соответствии с данными работ [16,17], атомы Mn под графеном могут формировать различные фазы, в том числе с разным количеством монослоев. При этом картина ДМЭ муаровой сверхструктуры может сохраняться, как показано в работах [16,17]. Кроме того, на экспериментальных спектрах  $Mn2p$  для систем Gr/MnAu/Co и Gr/Mn/SiC (рис. 1d и рис. 3a) различаются пики, соответствующие нескольким степеням окисления атомов Mn, что означает наличие различных фаз интеркалированного Mn. Данные экспериментальные факты приводят нас к выводу о том, что реальные угловые модуляции интенсивности пика  $Mn2p$  (вызванные фотоэлектронной дифракцией) с большой долей вероятности будут сильно отличаться от теоретических угловых зависимостей, посчитанных для идеальных моделей  $1 \times 1$ -интерфейса Gr/Mn (рис. 4b,c). В эксперименте фотоэлектронный сигнал будет образован вкладами от эмиттеров марганца, имеющих весьма различное положение по отношению к графену. Вследствие усреднения по большому количеству неэквивалентных позиций атомов Mn эффекты дифракции должны почти полностью подавляться, а угловые модуляции фотоэлектронной интенсивности будут сводиться к минимуму.

Таким образом, при сравнении экспериментальных и теоретических зависимостей можно сделать вывод, что дифракционные эффекты из-за их незна-

чительного вклада не могут повлиять на анализ глубины залегания слоев для исследуемых в данной работе систем. Как показано на рис. 3a, уровень  $Mn2p_{3/2}$  раскладывается на три компоненты с энергиями связи 640.5 эВ, 641.9 эВ и 644.9 эВ, соответствующие  $Mn^{2+}$  [42,43],  $Mn^{3+}$  [42,43] и  $Mn^{4+}$  [42,44]. Таким образом, исходя из разложений линий  $Mn2p$  и  $C1s$ , а также из полученных отношений интенсивностей компонент при разных углах эмиссии, можно сделать предположение о формировании под графеном квазидвумерного слоя Mn и переходного слоя силицида марганца.

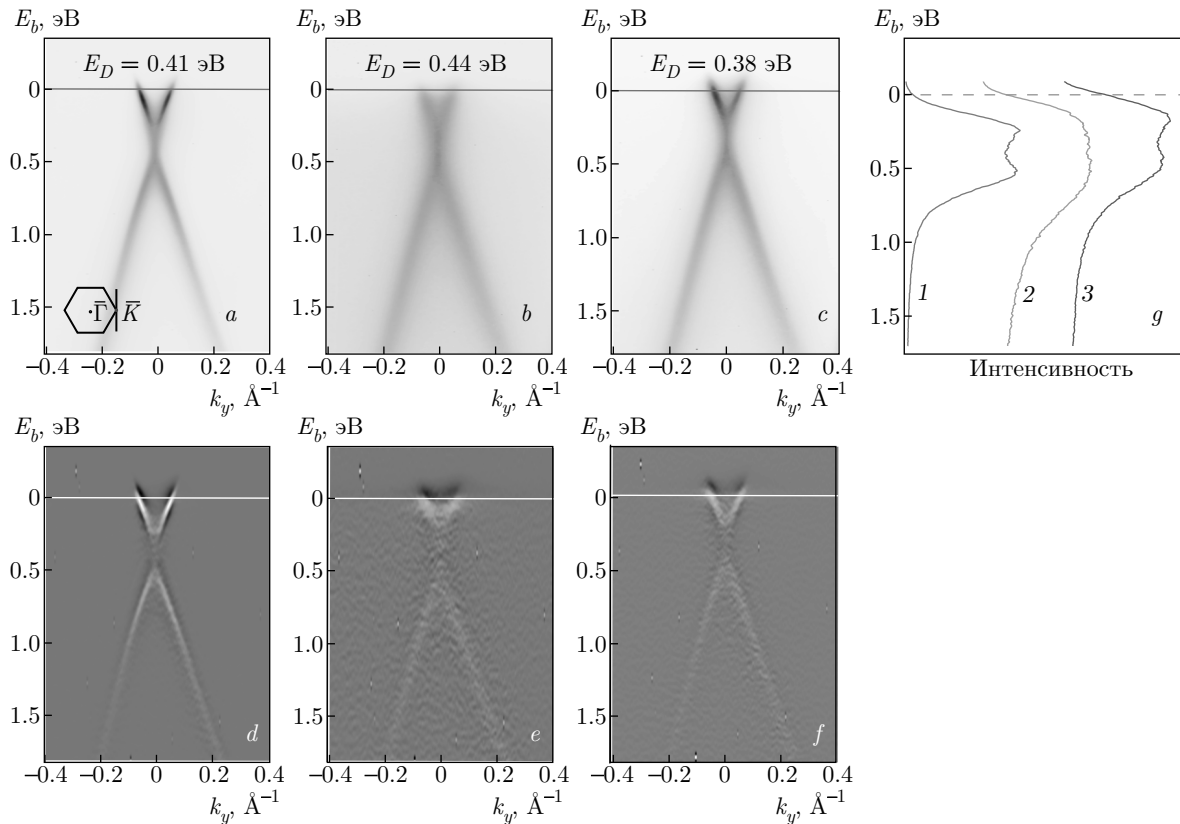
На РФЭС-спектре уровня  $C1s$  после интеркаляции Mn и отжига при температуре  $550\text{--}600^\circ\text{C}$  (см. рис. 3c, нижний спектр) наблюдается сдвиг графеновой компоненты из положения  $E_b = 284.9$  эВ на позицию с  $E_b = 284.7$  эВ. Помимо сдвига  $sp^2$ -компоненты наблюдается смещение компоненты буферного слоя (S2) в сторону меньших энергий связи на 0.4 эВ.

На рис. 5 представлены дисперсионные зависимости электронных  $\pi$ -состояний, полученные методом ФЭСУР на разных этапах формирования системы. На спектре для чистой системы Gr/SiC на рис. 5a наблюдается конус Дирака, образованный  $\pi$ -состояниями с точкой Дирака, сдвинутой в сторону больших энергий связи относительно уровня Ферми на 0.41 эВ, что согласуется с результатами работ [2,45]. Напыление атомов Mn на систему Gr/SiC приводит к сдвигу точки Дирака на уровень с энергией связи 0.44 эВ (рис. 5b), что обусловлено переносом заряда с атомов марганца к атомам углерода. Отжиг системы при температурах в пределах  $550\text{--}600^\circ\text{C}$  приводит к небольшому обратному смещению конуса ближе к уровню Ферми с точкой Дирака при  $E_b = 0.38$  эВ (рис. 5c). Такое поведение может быть следствием образования интерфейсных сплавов между графеном и SiC.

Аналогично системе Gr/MnAu/Co, срезы по энергии при значении  $k_y = 0$  дисперсионных зависимостей на рис. 5g демонстрируют уширение по энергии  $\pi$ -состояния графена, что указывает на наличие некоторой степени беспорядка, в том числе на образование кластеров Mn. Однако последующий прогрев приводит к сужению линии, что говорит об упорядочении слоя Mn под графеном.

### 3.3. Исследование системы Gr/SiC методом спектроскопии КРС

Для подробного изучения структуры графена, выращенного на подложке SiC, было проведено ис-



**Рис. 5.** (В цвете онлайн) ФЭСУР-спектры  $\pi$ -состояний графена в направлении, перпендикулярном направлению  $\overline{\Gamma K}$  зоны Бриллюэна, для чистой системы Gr/SiC (a), после напыления атомов Mn (b) и после отжига системы при 550–600 °C (c), а также соответствующие дисперсионные зависимости (d–f) после взятия второй производной от интенсивности по энергии. На панели g представлены срезы по энергии при  $k_y = 0$  дисперсионных зависимостей для всех этапов формирования системы a–c: для чистой системы Gr/SiC (1); после напыления Mn (2); после отжига до 550–600 °C (3)

следование методом спектроскопии КРС исходного образца до напыления на него атомов Mn и образца после напыления Mn с последующим отжигом при температуре 550–560 °C.

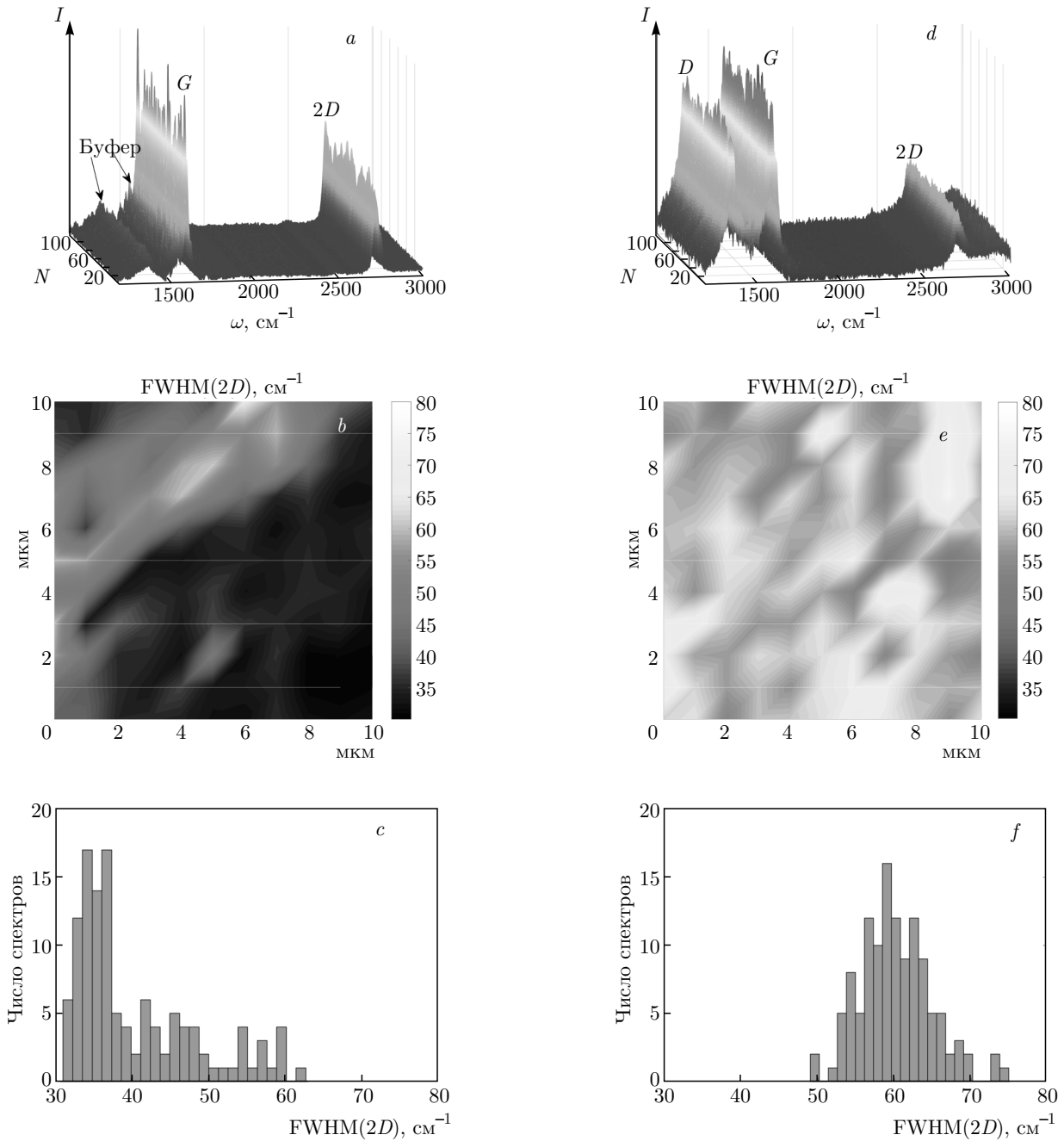
На рис. 6a представлен массив спектров, полученный в результате сканирования области  $10 \times 10$  мкм<sup>2</sup> в центре образца до напыления на него атомов Mn. В спектрах КРС наблюдаются особенности, характерные для графена: линии G и 2D, а также широкие полосы в области 1200–1700 см<sup>-1</sup>, соответствующие буферному слою между графеном и SiC [46]. На рис. 6b приведена карта распределения полной ширины на половине высоты (full width at half maximum, FWHM) линии 2D, полученная в результате обработки данного массива, а на рис. 6в — гистограмма карты (график статистического распределения ее элементов). Установлено, что в большей части спектров линия 2D имеет симметричную форму с FWHM  $\approx 35$  см<sup>-1</sup> и ее контур хорошо аппроксимируется одиночным ло-

ренцианом, что указывает на наличие монослойного графена в исследуемой области [47]. В оставшейся части спектров линия 2D имеет асимметричную форму с FWHM  $\approx 50$  см<sup>-1</sup>, что говорит о присутствии областей двуслойного графена в исходном образце.

На достаточно высокое качество исходного образца указывает тот факт, что линию D (1350 см<sup>-1</sup>), возникающую при наличии дефектов и структурного беспорядка в графене, во всех спектрах массива невозможно выделить из общего фона вследствие ее малой интенсивности по сравнению с интенсивностью спектра буферного слоя.

Массив спектров, полученный при сканировании области размером  $10 \times 10$  мкм<sup>2</sup> образца Gr/SiC после напыления Mn с последующим отжигом, представлен на рис. 6d. По сравнению со спектрами исходного образца, в спектрах образца после напыления Mn появилась ярко выраженная линия D, свидетельствующая о появлении дефектов в кристалли-



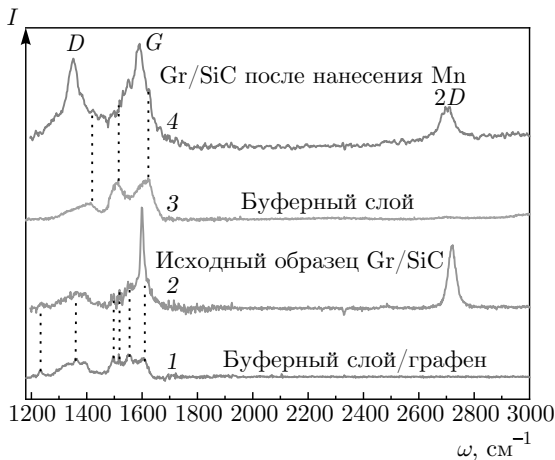


**Рис. 6.** (В цвете онлайн) Массивы спектров образца Gr/SiC до (a) и после (d) нанесения атомов Mn. Карты FWHM линии 2D и соответствующие гистограммы для образца Gr/SiC до (b,e) и после (c,f) нанесения Mn

ческой решетке образца. Подобная картина наблюдалась ранее в спектрах КРС графена на SiC после его интеркаляции атомами железа, кобальта и кремния [48, 49]. На рис. 6e и рис. 6f приведены соответственно карта FWHM линии 2D и гистограмма этой карты. Видно, что, по сравнению с исходным образцом, величина FWHM линии 2D существенно уве-

личилась для образца Gr/SiC после напыления Mn. Причины наблюдаемого уширения линии 2D будут рассмотрены ниже.

На рис. 7 представлены типичные спектры КРС исходного образца и образца после нанесения Mn. На этом же рисунке приводятся заимствованные из работы [46] спектры КРС буферного слоя, находя-



**Рис. 7.** (В цвете онлайн) Типичные спектры КРС, полученные при составлении карт областей образца графена до (спектр 2) и после (спектр 4) нанесения Mn в сравнении со спектрами буферного слоя, покрытого графеном (спектр 1) и без графенового покрытия (спектр 3) [46]. Пунктиром отмечены положения максимумов основных линий спектра КРС буферного слоя. Экспериментально измеренные спектры нормированы на интенсивность  $G$ -линии

щегося под слоем графена, и буферного слоя без графенового покрытия. Хорошо видно, что спектры КРС буферного слоя, находящегося под слоем графена, и спектр буферного слоя без графенового покрытия существенно различаются. Хорошо видно также, что спектр образца до напыления Mn в области частот  $1200\text{--}1600\text{ см}^{-1}$  полностью аналогичен приводимому в литературе спектру буферного слоя, покрытого слоем графена, который был получен в работе [46] после вычитания из исходного спектра линий  $G$  и  $2D$  графенового слоя. После нанесения Mn кроме появления  $D$ -линии в спектрах КРС в области частот  $1200\text{--}1600\text{ см}^{-1}$  наблюдаются существенные изменения в форме спектральных полос: исчезновение узкого пика с положением  $1234\text{ см}^{-1}$  и сдвиг правого крыла  $G$ -линии в сторону высоких частот. Спектр буферного слоя без графенового покрытия, приведенный на рис. 7, состоит из трех основных пиков: широкая асимметричная полоса с максимумом вблизи  $1400\text{ см}^{-1}$  и две широкие линии с максимумами на  $1530$  и  $1600\text{ см}^{-1}$ . Сравнение спектра такого буферного слоя с типичными спектрами, полученными при исследовании образца после напыления Mn, позволяет утверждать, что наблюдаемые в спектрах изменения, которые проявляются в виде широкого асимметричного фона в области линии  $D$  и двух крыльев (с высокочастотной и низ-

кочастотной сторон) линии  $G$ , в основном связаны с модификацией буферного слоя. Можно предположить, что в основе такой модификации лежат две причины: интеркалирование буферного слоя атомами Mn, проникшими через графеновую пленку, и уменьшение влияния графеновой пленки на лежащий ниже буферный слой.

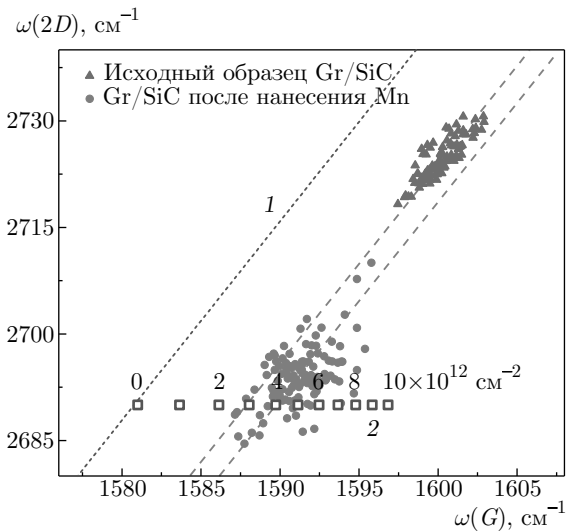
Анализ спектров КРС графена позволяет не только получать информацию о степени дефектности образца, но и определять концентрацию и тип дефектов. Наиболее часто встречающимися типами дефектов в графене являются точечные дефекты (например, вакансии) и линейные дефекты (границы кристаллитов) [50]. Поскольку возникновение различных типов дефектов в кристаллической решетке графена по-разному влияет на время жизни фононов, а следовательно, и на ширину линии  $G$ , одновременный анализ отношения интегральных интенсивностей линий  $D$  и  $G$  ( $I_D/I_G$ ) и FWHM линии  $G$  ( $\text{FWHM}_G$ ) позволяет разделить вклады различных типов дефектов в спектры КРС графена.

В спектрах исследованного образца средние значения отношения  $I_D/I_G$  и  $\text{FWHM}_G$  составили соответственно  $0.85$  и  $32\text{ см}^{-1}$ . Основываясь на данных, приведенных в работе [50], в которой была предложена модель разделения вкладов точечных и линейных дефектов в спектр КРС графена, можно утверждать, что в образце после нанесения Mn присутствуют как точечные, так и линейные дефекты с доминированием последних. Показателями степени дефектности образца графена в таком случае являются средний размер  $L_a$  кристаллитов и среднее расстояние  $L_D$  между дефектами. С использованием значений параметра  $I_D/I_G$  и длины волны возбуждающего света  $\lambda_1 = 532\text{ нм}$  средний размер кристаллитов можно вычислить по формуле [51]:

$$L_a [\text{нм}] = (2.4 \cdot 10^{-10}) \lambda_1^4 (I_D/I_G)^{-1}. \quad (1)$$

Средний размер кристаллитов в образце после нанесения атомов Mn, согласно формуле (1), составляет  $22.6\text{ нм}$ . В работе [50] приведены зависимости параметра  $I_D/I_G$  от  $\text{FWHM}_G$  для графена с различным фиксированным значением  $L_D$ . Оцененные нами значения параметров  $I_D/I_G$  и  $\text{FWHM}_G$  наиболее близки к зависимости для графена с  $L_D = 15.1\text{ нм}$ . Таким образом, среднее расстояние между дефектами в исследованном образце, согласно данным работы [48], составляет около  $15\text{ нм}$ .

Сравнивая карты и гистограммы распределения FWHM линии  $2D$  для исходного образца и образца после напыления Mn, легко заметить, что после напыления FWHM линии  $2D$  увеличилась по



**Рис. 8.** (В цвете онлайн) Корреляция между положениями линий  $G$  и  $2D$  для образца до и после нанесения атомов  $Mn$ . Точки, соответствующие двухслойному графену, исключены из рассмотрения. Пунктирная линия  $1$  демонстрирует зависимость между положениями линий  $G$  и  $2D$  в спектре КРС электрически-нейтрального монослойного графена на подложке  $SiC$  в условиях двуслойной деформации. Штриховые линии — результат аппроксимации экспериментальных данных. Квадратные символы  $2$  — данные о сдвиге линии  $G$  в спектре КРС недеформированного графена при увеличении концентрации электронов

сравнению с ее значением для исходного образца. Тем не менее ее форма в большинстве спектров по-прежнему остается симметричной и хорошо аппроксимируется одним контуром Лоренца. Только в небольшой части спектров (желтые и красные области на рис. 6*d*, где FWHM линии  $2D$  составляет более  $65\text{ см}^{-1}$ ) линия  $2D$  имеет асимметричную форму, характерную для двухслойного графена. Эти данные указывают на то, что в результате интеркаляции буферного слоя атомами  $Mn$  не произошло его превращения в дополнительный слой графена и число слоев исходного, преимущественно однослойного графена после нанесения  $Mn$  не увеличилось. Таким образом, основной причиной уширения линии  $2D$  в случае исследованного нами образца является возникновение дефектов в кристаллической решетке графена в результате интеркаляции атомами  $Mn$  [52].

На рис. 8 приведены данные о корреляции между положениями линий  $G$  и  $2D$  в спектре КРС исследуемых образцов графена на  $SiC$  до и после интеркаляции. На положение линий  $G$  и  $2D$  в спектре КРС графена могут оказывать влияние сразу несколько

факторов. Наиболее важными из них являются концентрация носителей заряда и величина деформации. Методика разделения вкладов деформации и концентрации носителей заряда в спектры КРС графена была впервые введена в работе [53]. В работе [54] было показано, что в случае графена, выращенного на  $SiC$ , на положение линии  $2D$  оказывает влияние величина скорости Ферми, которая, в свою очередь, зависит от величины диэлектрической проницаемости подложки. Зависимость между положениями линий  $G$  и  $2D$  в спектре КРС электрически-нейтрального монослойного графена на подложке  $SiC$  в условиях двуслойной деформации, построенная на основе данных работы [55] и скорректированная с учетом влияния скорости Ферми на положение линии  $2D$  в спектре КРС графена [54], представлена на рис. 8 пунктирной линией. С использованием методики, предложенной в работе [53], и данных по зависимости положения линий  $G$  и  $2D$  от концентрации свободных носителей заряда из работы [55], которые были скорректированы с учетом описанных выше факторов [54], нами была проведена оценка величины двуслойной деформации  $\epsilon_{||}$  и концентрации  $n$  носителей заряда для каждой изученной области. Отметим, что, согласно приведенным выше данным ФЭСУР, образец демонстрировал электронный тип допирования как до, так и после обработки.

Результаты анализа данных КРС, представленных на рис. 8, приводят к заключению, что после нанесения атомов  $Mn$  на поверхность исследованного образца средняя величина  $\epsilon_{||}$  снизилась с  $-0.21\%$  (знак «минус» указывает на деформацию сжатия) до  $-0.02\%$ , а средняя концентрация электронов  $n_e$  увеличилась от  $2.9 \cdot 10^{12}$  до  $4.0 \cdot 10^{12}\text{ см}^{-2}$ .

Такое существенное уменьшение величины деформации свидетельствует в пользу того, что в результате интеркалирования графена атомами  $Mn$  произошло отделение графена от подложки  $SiC$ . Однако увеличение оценочной концентрации электронов в образце после обработки  $Mn$  не согласуется с приведенными выше данными ФЭСУР. Одним из возможных объяснений возникшего противоречия может быть то, что данные ФЭСУР были получены непосредственно после напыления  $Mn$  с последующим отжигом в условиях сверхвысокого вакуума, а измерения спектров КРС проводились в атмосферных условиях через несколько дней после извлечения образца из вакуумной камеры. В этом случае на поверхности графена могли адсорбироваться молекулы из воздуха, которые могут оказывать влияние на концентрацию носителей заряда в графене [56].

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе было исследовано влияние интеркаляции атомов Mn на электронные и структурные свойства систем Gr/Au/Co и Gr/SiC. Для обеих систем методами РФЭС и ФЭСУР подтверждена интеркаляция и проанализирована вероятность формирования интерфейсных сплавов Mn с атомами подложек. Методом ФЭСУР получены дисперсионные зависимости электронных  $\pi$ -состояний графена в  $\bar{K}$ -точке зоны Бриллюэна, демонстрирующие сохранение квазисвободного характера графена при интеркаляции Mn. На разных этапах формирования систем в электронной структуре наблюдались сдвиги точки Дирака, отражающие изменение величины переноса заряда и электронный тип допирования графена в результате интеркаляции и последующих прогревов систем.

Результаты, полученные методом КРС, также указывают на то, что напыление Mn с последующим отжигом на поверхность эпитаксиального, преимущественно монослойного графена, выращенного на подложке SiC, приводит к интеркаляции графена атомами Mn. При этом буферный слой остается связанным с подложкой, и в результате интеркаляции не происходит его превращения в дополнительный слой графена, что согласуется с данными РФЭС и ФЭСУР.

**Благодарности.** Авторы выражают благодарность сотрудникам центра синхротронного излучения Elettra в г. Триесте за предоставленную возможность проведения измерений и техническую поддержку. Авторы также благодарны П. Ландуа (P. Landois) и ее коллегам (Университет Монпелье, Франция) за предоставленные спектры буферного слоя. Часть исследований проводилась в ресурсном центре «Физические методы исследования поверхности» Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

**Финансирование.** Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант № 075-15-2020-797 (13.1902.21.0024)).

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Mater.* **6**, 183 (2007).
2. A. Bostwick, T. Ohta, T. Seyller et al., *Nature Phys.* **3**, 36 (2007).
3. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov et al., *Nature* **438**, 197 (2005).
4. D. Wickramaratne, L. Weston, and C. G. Van de Walle, *J. Phys. Chem. C* **122**, 25524 (2018).
5. W. Han, R. K. Kawakami, M. Gmitra, and J. Fabian, *Nature Nanotechn.* **9**, 794 (2014).
6. A. A. Rybkina, A. G. Rybkin, I. I. Klimovskikh et al., *Nanotechnology* **31**, 16520 (2020).
7. O. Rader, A. Varykhalov, J. Sánchez-Barriga et al., *Phys. Rev. Lett.* **102**, 057602 (2009).
8. А. М. Шикин, В. К. Адамчук, К. Х. Ридер, ФТТ **51**, 2251 (2009) [A. M. Shikin, V. K. Adamchuk, and K. H. Rieder, *Phys. Solid State* **51**, 2390 (2009)].
9. A. Varykhalov, J. Sanchez-Barriga, A. Shikin et al., *Phys. Rev. Lett.* **101**, 157601 (2008).
10. M. Weser, Y. Rehder, K. Horn et al., *Phys. Lett.* **96**, 012504 (2010).
11. A. G. Rybkin, A. A. Rybkina, M. M. Otrokov et al., *Nano Lett.* **18**, 1564 (2018).
12. D. Usachov, A. V. Fedorov, M. M. Otrokov et al., *Nano Lett.* **15**, 2396 (2015).
13. J. Drnec, S. Vlais, I. Carlomagno et al., *Carbon* **94**, 554 (2015).
14. R. Decker, J. Brede, N. Atodiressei et al., *Phys. Rev. B* **87**, 041403 (2013).
15. A. Varykhalov, J. Sánchez-Barriga, D. Marchenko et al., *Nature Comm.* **6**, 1 (2015).
16. T. Gao, Y. Gao, C. Chang et al., *ACS Nano* **6**, 6562 (2012).
17. Y. Zhang, Y. Zhang, D. Ma et al., *Nano Res.* **6**, 887 (2013).
18. I. I. Klimovskikh, M. Krivenkov, A. Varykhalov et al., *Carbon* **147**, 182 (2019).
19. I. S. Sokolov, D. V. Averyanov, O. E. Parfenov et al., *Mater. Horiz.* **7**, 1372 (2020).
20. M. Kim, M. C. Tringides, M. T. Hershberger et al., *Carbon* **123**, 93 (2017).
21. Д. А. Естюнин, И. И. Климовских, В. Ю. Климовских и др., ЖЭТФ **152**, 903 (2017) [D. A. Estyunin, I. I. Klimovskikh, V. Y. Voroshnin et al., *JETP* **125**, 762 (2017)].
22. I. I. Klimovskikh, M. M. Otrokov, V. Y. Voroshnin et al., *ACS Nano* **11**, 368 (2017).
23. A. Shikin, A. Rybkin, D. Marchenko et al., *New J. Phys.* **15**, 013016 (2013).

24. M. Gibertini, M. Koperski, A. F. Morpurgo et al., *Nature Nanotechn.* **14**, 408 (2019).
25. C. Gong and Z. Xiang, *Science* **363**, 6428 (2019).
26. N. Samarth, *Nature* **546**, 216 (2017).
27. P. Huang, P. Zhang, S. Xu et al., *Nanoscale* **12**, 2309 (2020).
28. B. Huang, G. Clark, E. Navarro-Moratalla et al., *Nature* **546**, 270 (2017).
29. M. A. McGuire, H. Dixit, V. R. Cooper et al., *Chem. Mater.* **27**, 612 (2015).
30. C. Tang, Z. Zhang, S. Lai et al., arXiv:1910.10411 (2019).
31. O. V. Yazyev, *Rep. Progr. Phys.* **73**, 056501 (2010).
32. O. V. Yazyev and M. I. Katsnelson, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 047209 (2008).
33. L. Y. Gan, Q. Zhang, C. S. Guo et al., *J. Phys. Chem. C* **120**, 2119 (2016).
34. J. Zhang, B. Zhao, T. Zhou et al., *Phys. Rev. B* **97**, 085401 (2018).
35. E. Voloshina, Q. Guo, B. Paulus et al., *J. Phys. Chem. C* **123**, (2019).
36. A. A. Lebedev, V. Yu. Davydov, D. Yu. Usachov et al., *Semiconductors* **52**, 1882 (2018).
37. L. Petaccia, P. Vilmercati, S. Gorovikov et al., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **606**, 780 (2009).
38. F. J. García de Abajo, M. A. Van Hove, and C. S. Fadley, *Phys. Rev. B* **63**, 075404 (2001).
39. M. H. Oliveira Jr., T. Schumann, F. Fromm et al., *Carbon* **52**, 83 (2013).
40. E. V. Shalaeva and M. V. Kuznetsov, *J. Struct. Chem.* **44**, 465 (2003).
41. M. L. Xu, J. J. Barton, and M. A. Van Hove, *Phys. Rev. B* **39**, 8275 (1989).
42. X. Li, M. Xin, S. Guo et al., *Electrochim. Acta* **253**, 302 (2017).
43. A. Sumboja, C. Y. Foo, X. Wang et al., *Adv. Mater.* **25**, 2809 (2013).
44. D. Mukherjee, B. G. Rao, and B. M. Reddy, *Appl. Catal. B* **197**, 105 (2016).
45. S. Y. Zhou, D. A. Siegel, A. V. Fedorov et al., *Physica E* **40**, 2642 (2008).
46. T. Wang, J.-R. Huntzinger, M. Bayle et al., *Carbon* **163**, 224 (2020).
47. A. C. Ferrari, *Sol. St. Comm.* **143**, 47 (2007).
48. М. В. Гомоюнова, Г. С. Гребенюк, В. Ю. Давыдов и др., *ФТТ* **60**, 1423 (2018) [M. V. Gomoynova, G. S. Grebenyuk, V. Yu. Davydov et al., *Physics of the Solid State* **60**, 1439 (2018)].
49. Г. С. Гребенюк, И. А. Елисеев, С. П. Лебедев и др., *ФТТ* **62**, 1726 (2020) [G. S. Grebenyuk, I. A. Eliseev, S. P. Lebedev et al., *Phys. Solid State* **62**, 519 (2020)].
50. L. G. Cançado, M. G. da Silva, E. H. M. Ferreira et al., *2D Mater.* **4**, 025039 (2017).
51. L. G. Cançado, K. Takai, T. Enoki et al., *Appl. Phys. Lett.* **88**, 163106 (2006).
52. A. Eckmann, A. Felten, I. Verzhbitskiy et al., *Phys. Rev. B* **88**, 035426 (2013).
53. J. E. Lee, G. Ahn, J. Shim et al., *Nature Comm.* **3**, 1024 (2012).
54. I. A. Eliseyev, V. Yu. Davydov, A. N. Smirnov et al., *Semiconductors* **53**, 1904 (2019).
55. G. Froehlicher and S. Berciaud, *Phys. Rev. B* **91**, 205413 (2015).
56. V. Panchal, C. E. Giusca, A. Lartsev et al., *2D Mater.* **3**, 015006 (2016).