

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Рыбкин Артем Геннадиевич

Синтез и электронная спиновая структура квазидвумерных систем с комбинацией спин-орбитального и магнитного обменного взаимодействий

Научная специальность: 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант:
доктор физ.-мат. наук, профессор
Шикин Александр Михайлович

Санкт-Петербург — 2024

Оглавление

	Стр.
Введение	6
Глава 1. Современное состояние исследований в области синтеза и управления электронной спиновой структурой квазидвумерных систем	28
1.1 Спин-орбитальное взаимодействие в физике твердого тела	28
1.1.1 Спин-орбитальное взаимодействие в квазидвумерных структурах	30
1.1.2 Собственное спин-орбитальное взаимодействие в графене и квантовый спиновый эффект Холла	33
1.1.3 Индуцированное спин-орбитальное взаимодействие по типу Рашбы и его комбинация с магнитным обменным взаимодействием	38
1.2 Эффект магнитной близости	46
1.3 Квантовый аномальный эффект Холла	51
Глава 2. Методы	59
2.1 Основные экспериментальные методы исследования	59
2.2 Метод фотоэлектронной спектроскопии	64
2.2.1 РФЭС с угловым разрешением для анализа глубины залегания слоев и их толщины	69
2.2.2 Геометрия эксперимента ФЭСУР	70
2.2.3 Процедура обработки данных ФЭСУР со спиновым разрешением	72
2.3 Синтез и подготовка образцов	74
2.3.1 Описание методик и исследуемых образцов	74
2.3.2 Процедура очистки монокристалла Pt(111)	76
2.4 Метод теории функционала плотности	78
2.5 Вспомогательное программное обеспечение	79
Глава 3. Индуцированное спин-орбитальное взаимодействие в тонких слоях металлов	81

	Стр.
3.1 Электронные состояния чистой поверхности монокристалла W(110) и с тонкими слоями Al	82
3.2 Эффект “непересечения” дисперсионных зависимостей квантовых электронных состояний и состояний подложки	90
3.3 Выводы	100
Глава 4. Исследование магнитно-допированных систем с сильным спин-орбитальным взаимодействием	101
4.1 Гигантский двумерный лазер-индуцированный фотовольтаический эффект в магнитно-допированных топологических изоляторах	102
4.2 Исследование электронной и магнитной структуры BiTeI(0001) с увеличением магнитного допирования	113
4.3 Выводы	121
Глава 5. Синтез и исследование электронной и атомной структур наносистем на основе ультратонких слоев металлов и квазисвободного графена	123
5.1 Синтез нулевого слоя графена на монокристалле 6H-SiC(0001)	125
5.1.1 Адсорбция атомов Co на подложке SiC при различных температурах	130
5.1.2 Квазисвободный графен после интеркаляции Co	131
5.1.3 Выводы	143
5.2 Высокотемпературный синтез графена методом химического парофазного осаждения на монокристаллических подложках металлов	144
5.2.1 Синтез графена на ультратонкой пленке Co(0001) на монокристалле W(110)	145
5.2.2 Синтез графена на монокристалле Pt(111)	146
5.2.3 Выводы	153
5.3 Новый метод синтеза нанотонкого сплава Pt ₅ Gd для использования в гетерогенном катализе	154
5.3.1 Адсорбция и интеркаляция Gd под графен	155
5.3.2 Формирование квазисвободного графена на сплаве Pt ₅ Gd	157

	Стр.
5.3.3 Выводы	162
Глава 6. Гигантский эффект Рашбы в графене	163
6.1 Гигантский эффект Рашбы в графене на интеркалированном монослое Au	163
6.2 Природа гигантского эффекта Рашбы в графене на Pt/SiC(0001) . .	164
6.2.1 Спиновая электронная структура	170
6.2.2 Атомная структура поверхности	173
6.2.3 Сравнение экспериментальных и теоретических результатов	174
6.2.4 Выводы	177
6.3 Усовершенствованное графеновое записывающее устройство для магниторезистивной памяти на основе эффекта спин-орбитального крутящего момента	178
6.3.1 Описание устройства	182
6.3.2 Экспериментальные результаты	184
6.3.3 Выводы	191
Глава 7. Эффект магнитной близости в графене	192
7.1 Ферромагнитный графен (<i>p</i> -графен)	193
7.1.1 Асимметрия спинового расщепления	194
7.1.2 Комбинация спин-орбитального взаимодействия Рашбы и обменного поля	197
7.1.3 Механизм переноса обменного поля	203
7.2 Ферримагнитный графен (<i>n</i> -графен)	208
7.2.1 Роль петлевых дислокаций в формировании ферримагнетизма в графене	216
7.2.2 Модель устройства инфракрасного детектора циркулярно-поляризованного излучения на основе графена	219
7.2.3 Влияние адатомов кобальта и золота	221
7.3 Сравнение <i>p</i> -графена и <i>n</i> -графена	223
7.4 Спектроскопические особенности двумерного магнетизма в графене и нижележащем монослое золота	227
7.4.1 Конические состояния в $\bar{\Gamma}$ точке	229
7.4.2 Состояния конуса Дирака в \bar{K} точке	235

	Стр.
7.5 Выводы	238
Заключение	240
Список сокращений	246
Список цитированной литературы	249
Список публикаций автора по теме диссертации	311

Введение

Актуальность. Спинтроника или спин-транспортная электроника – это область науки и техники, занимающаяся изучением собственного спина электрона и его использованием наряду с зарядом электрона в твердотельных электронных устройствах хранения, обработки и передачи информации. Первые успехи в спинтронике связаны с открытием осциллирующего магнитного взаимодействия дальнего порядка в металлических многослойных структурах и его применением в устройствах на основе эффекта гигантского магнитосопротивления, в магниторезистивной считывающей головке жестких дисков и в ячейках магниторезистивной оперативной памяти. Основным элементом этих устройств является квантовая электронная яма, то есть квазидвумерная система представляющая собой ультратонкий слой материала, в котором электроны ограничены в движении перпендикулярно слою вследствие квантования электронной структуры. Хорошо известно, что магнитные свойства слоистых систем с чередующимися слоями магнитных и благородных металлов сильно зависят от толщины слоев благородных металлов и квантово-размерных эффектов, наблюдающихся в этих слоях [24–28]. В описанных устройствах граничные слои квантовой ямы являются ферромагнетиками, которые индуцируют спиновую поляризацию электронных состояний внутри ямы вследствие обменного взаимодействия и принципа исключения Паули. В работе [29] были исследованы многослойные структуры Co/Cu/Co и было обнаружено, что магнитное взаимодействие между слоями Co имеет периодический и осциллирующий характер между антиферромагнитным и ферромагнитным в зависимости от толщины слоя Cu (d_{Cu}). Зависимость интенсивности антиферромагнитного взаимодействия имела вид $\sim 1/d_{Cu}^2$ и совпадала с предсказанной в случае взаимодействия Рудермана – Киттеля – Касуя – Иосиды через электроны проводимости (РККУ взаимодействия). С другой стороны, в работе [25] спиновая поляризация на уровне Ферми квантовых электронных состояний (КЭС) *sp* характера в слое Cu имела ту же самую периодическую зависимость с толщиной пленки, что и колебания магнитного взаимодействия. Таким образом, эффект гигантского магнитосопротивления связан с формированием КЭС в квазидвумерных слоях немагнитных материалов, которые являются посредниками магнитного взаимодействия между граничащими слоями магнитных металлов.

Дальнейшее развитие спинтроники пошло по пути использования спин-поляризованных токов для хранения и обработки данных, поскольку помимо увеличения энергоэффективности происходит увеличение и быстродействия таких устройств [30; 31]. Чтобы генерировать спиновые токи, интенсивно изучалась спиновая инжекция из ферромагнетиков в полупроводники [32], но границы раздела между этими материалами имеют существенный недостаток, связанный с проблемой несоответствия проводимостей, которая решается путем использования ультратонких диэлектрических слоев между ними [33]. Другим направлением является генерация спиновых токов без использования ферромагнитных материалов и внешних магнитных полей, но с использованием спин-орбитального взаимодействия. Спин-орбитальное взаимодействие, индуцированное электрическим полем на двумерной границе раздела, так называемый эффект Рашбы, изначально изучалось в полупроводниковых гетероструктурах [34–36]. Активное развитие новых методов синтеза и диагностики эпитаксиальных квазидвумерных материалов в условиях сверхвысокого вакуума в конце 1990-х годов позволило продолжить исследования спин-орбитального взаимодействия в ультратонких слоях легких и благородных металлов на поверхностях монокристаллов [37–40]. Исследование закономерностей и особенностей процесса формирования гибридизированных электронных состояний в квазидвумерных материалах является актуальным и на сегодняшний день, так как открывает новые возможности по управлению спином в низкоразмерных системах. Особенно важным представляется усиление спин-орбитального взаимодействия [41; 42] для наблюдения таких эффектов как спиновый эффект Холла [43], эффект Рашбы-Эдельштейна [44], эффект спин-орбитального крутящего момента [45], квантовый спиновый [46] и аномальный [47] эффекты Холла (КСЭХ и КАЭХ), для наблюдения фермионов Майораны [48] и других фундаментальных эффектов. Все эти эффекты, безусловно, найдут свое применение в электронике как при создании элементов памяти и элементов логики в существующей архитектуре вычислительных устройств, так и при создании абсолютно новой архитектуры квантовых компьютеров и посткремниевой электроники. Перспективными материалами для реализации подобных эффектов являются топологические изоляторы (ТИ) и системы на основе графена. Но-

белевские премии по физике в 2010 г.¹ и 2016 г.² отметили высокую значимость исследования квазидвумерных электронных состояний как в графене, так и в топологических изоляторах и их перспективность для использования в новых энергоэффективных и быстродействующих электронных устройствах посткремниевой электроники.

Топологические изоляторы – класс кристаллических материалов, характеризующихся изолирующими свойствами в объеме, но имеющих на поверхности проводящие топологические поверхностные состояния (ТПС) с геликоидальной спиновой текстурой дираковского конуса. В этих материалах возможна эффективная генерация спин-поляризованных токов [49–56]. При этом, ТИ характеризуются значительным отношением между генерируемыми поверхностными спин-поляризованными токами и сопровождающими их объемными токами заряда [57; 58]. При допировании ТИ магнитными элементами может открываться энергетическая запрещенная зона в точке Дирака, что делает возможным наблюдение квантового аномального эффекта Холла [47; 50; 59–61]. Безусловно, ТИ имеют высокий потенциал для применения в устройствах спинтроники и квантовых вычислениях [62–64], особенно когда уровень Ферми и точка Дирака ТПС расположены внутри фундаментальной запрещенной зоны.

Открытие уникальных электрических характеристик графена (двумерного кристалла, состоящего из одиночного слоя атомов углерода, расположенных в узлах гексагональной решетки) привело к еще более активному развитию новой области электроники - наноэлектроники, использующей квантово-размерные эффекты для работы устройств. Использование различных характеристик электронных состояний для передачи информации в квазидвумерных материалах сформировало целый ряд направлений: спинтроника [31] и спин-орбитроника [65], ориентированные на управление спиновым и угловым моментом электрона; валлейтроника [66], использующая локальные минимумы зонной структуры (долины) в качестве эффективной степени свободы; 2D топологическая электроника или топотроника [67], основанная на использовании топологических свойств зонной структуры материалов, топологических сверхпроводников и изоляторов.

¹за новаторские эксперименты по исследованию двумерного материала графена, присуждена А. Гейму и К. Новоселову

²за теоретические открытия в топологических фазовых переходах и топологических фазах материи, присуждена Д. Таулессу, Д. Холдейну и М. Костерлитцу

На сегодняшний день материалы и изделия на основе однослойного и многослойного графена в различных формах (например, порошок, раствор, паста, нанопластины, функционализированный графен) уже продаются во всем мире [68; 69]: чернила на основе графена и гибкая электроника [70; 71], тормозные колодки с включениями графена, улучшающими рассеивание тепла и увеличивающими срок службы [72], велопокрышки [73], графеновые датчики Холла [74], смазки на основе нанокompозитов графена для уменьшения трения и износа [75], защитные шлемы с графеновым покрытием, детекторы в видимом и инфракрасном спектральном диапазоне [76], элементы питания для портативных электронных устройств и беспилотных аппаратов [77], материалы на основе каучука, упаковка с электростатической защитой, системы охлаждения электронных микросхем, аудионаушники с графеновыми мембранами [78], осветительные приборы и многие другие. Успешность использования графена в потребительских товарах с улучшенными характеристиками, в первую очередь, зависит от производственных мощностей. Промышленные установки для производства графена уже продаются по всему миру, что является хорошей основой для запуска широкомасштабного производства материалов и товаров на основе графена.

В последних биологических исследованиях графен уже используется в качестве электродов в прозрачных нейронных имплантатах, предназначенных для записи и модуляции нейронной активности с целью лечения поврежденной нервной системы [79]. Известно, что плотный набор маленьких графеновых электродов имплантата размером до 20 мкм позволяет одновременно регистрировать электрическую и кальциевую активность в глубоких слоях мозга [80]. В этом исследовании двухслойный графен, допированный азотной кислотой, показал меньшее омическое сопротивление и лучшую механическую стабильность, чем однослойный. При этом, графеновые дорожки были сделаны без использования золота, что позволило избавиться от артефактов при измерениях методом двухфотонной визуализации кальция. Использование графена в биомедицинских исследованиях в качестве материала электропроводящих каналов активно расширяется благодаря его оптической прозрачности, гибкости и высокой электрической проводимости.

Несмотря на то что графен применяется во многих областях науки и техники, в микро- и нанoeлектронике потенциал графена не до конца раскрыт. В связи с этим исследование графена и других двумерных материалов с целью

их применения в электронных устройствах является актуальным [62; 81–85], так как позволит не только улучшить характеристики существующих приборов, но и создать целое направление посткремниевой электроники на новых физических явлениях и законах. Для того чтобы использовать графен в качестве активного элемента электроники, необходимо научиться управлять его электронными свойствами. Синтез эпитаксиальных структур на основе графена и других двумерных материалов позволит получить новые, ранее неизвестные, топологические состояния материи. Управление спиновой структурой в графене, т. е. спиновым расщеплением его электронных состояний и топологически нетривиальной запрещенной зоной в точке Дирака — одна из важнейших проблем материаловедения на сегодняшний день, которую необходимо решить для использования графена в спинтронике и топотронике, особенно для реализации бездиссипативного транспорта. Известно, что сильное спин-орбитальное взаимодействие является необходимым условием для наблюдения эффектов, таких как квантовый спиновый эффект Холла [86], квантовый аномальный эффект Холла [87] и др. Вторым фактором, влияющим на спиновую структуру, является обменное взаимодействие в графене. В связи с этим особое внимание привлекают теоретические и экспериментальные исследования возможного магнитного порядка в двумерных углеродных системах, таких как сверхатомный графен [88], триангулен [89], нанографены [90] и др. Экспериментально нереализованная модель Холдейна на основе графеновой решетки с неоднородным распределением магнитного поля на атомном масштабе [91] остается актуальной и привлекательной, поскольку предсказывает КАЭХ в гексагональной двумерной решетке. С другой стороны, топологические краевые состояния уже продемонстрированы в германене [92], что показывает принципиальную возможность получения КСЭХ фазы как в графене, так и в других 2D структурах с гексагональной решеткой.

Немаловажное значение имеет эффект магнитной близости, который представляет собой многообещающий способ реализации обменного расщепления электронных состояний [87] без приложения внешнего магнитного поля, что также может быть использовано для реализации КАЭХ при условии сохранения топологической нетривиальности электронных состояний. Ранее было показано, что контакт графена с антиферромагнитным оксидом может приводить к возникновению КАЭХ или квантового долинного эффекта Холла (КДЭХ) в зависимости от направления намагниченности [93].

Недавние публикации по синтезу эпитаксиального графена методом “лицом к лицу” на монокристалле SiC показывают важность полупроводникового, хорошо упорядоченного, бездефектного графена в переходе от кремниевой к графеновой электронике [94; 95]. Показано наличие запрещенной зоны 0,6 эВ без каких-либо локализованных состояний внутри нее, которые ранее наблюдались для образцов, синтезированных общепринятым методом термического разложения Si-терминированной поверхности. Причем, нулевой слой углерода может быть выращен как на монокристалле SiC, так и на тонких слоях 3C-SiC(111) на монокристалле Si(111) [96]. Использование нанотонких слоев SiC может стать основой интегральных микросхем, дополнив или заменив кремниевые элементы.

Эпитаксиальный синтез наносистем на основе графена и подложки SiC является все еще актуальной тематикой для научного сообщества. Большое количество работ посвящено фундаментальным исследованиям графена на металлических подложках, на которых затруднительна реализация квантовых эффектов в устройствах спинтроники и квантовых компьютерах вследствие электрического шунтирования устройства металлической подложкой. В недавних публикациях показана возможность интеркалирования и получения полупроводникового золота под графеном на SiC [97], а также проведены измерения спинового эффекта Холла в интеркалированной системе Gr/Pb/Au [98]. В других работах сообщается об индуцированной сверхпроводимости в графене при контакте со сверхпроводником [99; 100]. Таким образом, возможность интеркаляции нулевого слоя графена на SiC, с одной стороны, и наблюдаемые квантовые эффекты в системах на основе графена с использованием его переноса на диэлектрическую подложку, с другой стороны, свидетельствуют о необходимости решения задач по синтезу и исследованию эпитаксиальных слоистых наносистем на основе графена и подложки SiC.

Другим интересным направлением является использование графена в качестве вспомогательного материала для синтеза наноразмерных систем путем интеркаляции атомов под графен. Известно, что цепочки магнитных атомов либо с сильной спин-орбитальной связью, либо со спиральным магнитным порядком, которые взаимодействуют со сверхпроводящими подложками, могут содержать топологически нетривиальные майорановские связанные состояния [101]. С другой стороны, ультратонкие слои магнитных и тяжелых металлов все еще являются объектом активных исследований. Недавнее исследование системы с двумя монослоями железа на монокристалле вольфрама показало, что система

является 2D топологическим магнитом [102]. В связи с тем, что атомы на поверхности вышеуказанных систем подвержены окислению при экспозиции на атмосферу, является немаловажным синтез топологических систем с тяжелыми и магнитными металлами непосредственно под графеном. В этом случае, графен может играть роль защитного слоя при экспозиции на атмосферу и препятствовать окислению нижележащих слоев, что и было ранее продемонстрировано для отдельных интеркалированных слоев благородных и магнитных металлов в публикациях [103; 104].

Большой потенциал исследуемых низкоразмерных систем заключается в возможности электрического переключения намагниченности посредством спин-орбитального крутящего момента, что может успешно использоваться при конструировании быстрой, энергоэффективной, энергонезависимой магнитной памяти высокой плотности. В последнее время предприняты огромные усилия по исследованию переключения намагниченности в ван-дер-ваальсовых системах с большим спин-орбитальным взаимодействием [45].

Цель диссертационной работы заключалась в разработке фундаментальных основ и практических подходов для формирования высококачественных систем на основе новых квазидвумерных материалов, в которых в максимальной степени проявляются уникальные свойства, обеспечивающие совместное усиление спин-орбитального и магнитного обменного взаимодействий, и, как следствие этого, проявляются эффекты, пригодные для практического использования в современной спинтронике.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие основные **задачи**.

1. Изучение спин-зависимых квантоворазмерных эффектов на примере ультратонких слоев металлов, изучение влияния на электронную структуру тонких слоев металлов, оказываемое подложкой с сильным спин-орбитальным взаимодействием.
2. Исследование полупроводниковых материалов и топологических изоляторов с сильным спин-орбитальным взаимодействием. Определение влияния магнитных примесей на электронную структуру. Исследование эффектов взаимодействия лазерного излучения с топологическими изоляторами.
3. Разработка методов синтеза и изучение эпитаксиального графена на ультратонких монокристаллических слоях металлов с сильным спин-

орбитальным и обменным взаимодействиями. Исследование влияния сильного спин-орбитального и обменного взаимодействий на электронную структуру графена. Определение параметров спин-орбитального и обменного взаимодействий в графене для характеристики его топологических свойств.

4. Разработка методов синтеза и изучение эпитаксиального графена на полупроводниковой подложке карбида кремния. Изучение возможности усиления спин-орбитального взаимодействия в системах графен/металл/SiC.
5. Разработка моделей устройств на основе новых низкоразмерных материалов для применения в спинтронике и нанoeлектронике.

Научная новизна. Работа содержит большое количество новых экспериментальных и теоретических результатов и сформулированных научных заключений на их основе. Ниже приведены наиболее важные из них:

1. Проведены исследования методом спин-разрешенной фотоэлектронной спектроскопии чистой поверхности W(110) и ультратонких слоев Al и Au на W(110). На поверхности W(110) обнаружены спин-поляризованные поверхностные резонансы с линейной дисперсией и спиновой структурой, характерной для топологических поверхностных состояний [3; 105]. Для тонких слоев Al и Au на W(110) исследованы эффекты гибридизации между квантовыми электронными состояниями, локализованными в слое металла, и интерфейсными состояниями на границе с подложкой, объемными состояниями подложки, поверхностными состояниями слоя. Показана возможность передачи сильного спин-орбитального взаимодействия подложки квантовым электронным состояниям в ультратонком слое Al вплоть до 15 монослоев [1; 2].
2. Проведены систематические исследования спинового расщепления электронных состояний графена на ферромагнетиках и немагнитных *sp* и *d* металлах [12–15]. Обнаружен эффект гигантского расщепления Рашбы в графене на монослое Au, неполном монослое Pt и на подложке Pt(111), абсолютно не достижимый ранее в изолированном графене. При контакте графена с металлами с высокими атомными номерами (Au, Pt) в отличие от металлов с существенно меньшими атомными номерами (Co, Ni, Cu) наблюдается эффект индуцированной спиновой поляризации состояний графена. Показано, что данный

эффект обусловлен формированием гибридных связей между π состояниями графена и d состояниями тяжелого металла и с успехом может быть использован при конструировании спиновых устройств, в частности, с участием соискателя предложена и запатентована конструкция графенового спинового фильтра [20].

3. Проведено исследование магнитно-допированных тройных топологических изоляторов методом “накачка-зондирование” [17] и обнаружен 2D фотовольтаический эффект, величина которого зависит от расположения точки Дирака относительно уровня Ферми и края валентной зоны.
4. Систематическое исследование магнитно-допированных полупроводников BiTeI с различными концентрациями магнитных примесей [19] позволило выявить влияние магнитных примесей на магнитные и электронные свойства исследуемых материалов. Показано, что изменение величины запрещенной зоны с увеличением концентрации имеет немотонный характер.
5. Разработан новый подход к синтезу эпитаксиального нанотонкого сплава Pt_5Gd через интеркаляцию под графен [5]. Синтезированы нанотонкие эпитаксиальные сплавы Pt_xGd на поверхности монокристалла $\text{Pt}(111)$, покрытые хорошо ориентированным графеном, и проведены исследования электронной и атомной структур на разных этапах синтеза. Показано, что сплав имеет толщину около 3 нм и терминирован Pt слоем под графеном. Согласно данным сканирующей туннельной микроскопии, верхний слой сплава имеет “кагомную” структуру, более того, наблюдается картина муара между нанотонким сплавом и монокристаллом $\text{Pt}(111)$. Контроль допирования графена через изменение стехиометрии сплава открывает новые возможности в развитии современной электроники. Благодаря хорошо известной каталитической активности сплава Pt_5Gd синтезированная тонкопленочная система перспективна для производства катализаторов.
6. Разработана модель графенового устройства записи информации для магниторезистивной оперативной памяти SOT-MRAM (магниторезистивная оперативная память, в которой используется спин-орбитальное взаимодействие для переключения магнитных состояний для хранения данных) [5; 21]. Принцип записи информации в SOT-MRAM основан на пропуске электрического тока через материал с сильным спин-орби-

- тальным взаимодействием для генерации спинового тока и реализации эффекта спин-орбитального крутящего момента (spin-orbit torque effect).
7. Методом химического парофазного осаждения синтезирован высокоориентированный однодоменный графен на $\text{Co}(0001)$ [16]. До этого удавалось синтезировать графен только с многодоменной кристаллической структурой, в котором не наблюдается уникальная электронная структура в виде дираковского мини-конуса. Данный результат имеет не только фундаментальное значение, но и прикладное значение для спинтроники, так как для однодоменной системы была показана рекордно высокая спиновая поляризация состояний интерфейса графен/ферромагнетик.
 8. Синтезирован и исследован магнитно-спин-орбитальный графен на металлической подложке [4; 6]. Методика синтеза однодоменного графена на $\text{Co}(0001)$ позволила создать новый материал – магнитно-спин-орбитальный графен, и наделить его свойствами кобальта и золота – магнетизмом и спин-орбитальным взаимодействием. Показано, что намагничивание подложки кобальта приводит к асимметричному спиновому расщеплению состояний графена в противоположных \bar{K} точках зоны Бриллюэна графена. Исследование поверхности методом сканирующей туннельной микроскопии выявило формирование петлевых дислокаций на границе между интеркалированным монослоем золота и слоем кобальта с образованием одиночных атомов и кластеров кобальта под графеном, что приводит к его намагничиванию.
 9. Обнаружено ферромагнитное упорядочение на двух подрешетках магнитно-спин-орбитального графена и предсказан электрооптический эффект появления напряжения Холла различной полярности в зависимости от направления циркулярной поляризации падающего излучения, разработано устройство для прямого детектирования циркулярно-поляризованного излучения в среднем ИК диапазоне [6; 22]. Обнаружены спин-поляризованные диракоподобные состояния в $\bar{\Gamma}$ точке вблизи уровня Ферми как для системы с монослоем Au на поверхности тонкой пленки $\text{Co}(0001)$, так и для аналогичной системы с ферромагнитным графеном на поверхности. Установлено, что данные состояния характерны для ферромагнитного упорядочения в монослое Au и обладают сильным линейным магнитным дихроизмом.

10. Для реализации магнитно-спин-орбитального графена на неметаллической подложке соискателем была отработана методика синтеза нулевого (буферного) слоя графена на подложке 6H-SiC(0001) и изучена его электронная структура в широком энергетическом диапазоне с использованием теоретических и экспериментальных методов [8–10]. Проведено всестороннее исследование интеркаляции атомов благородного металла Pt и магнитного металла Co под нулевой слой графена на SiC(0001). Показано, что интеркаляция атомов Pt или Co приводит к трансформации нулевого слоя в монослой графена. В результате интеркаляции Co происходит формирование квазисвободного монослойного графена на магнитном ультратонком слое силицидов кобальта со стехиометрией CoSi/CoSi₂. Обнаружено ферромагнитное упорядочение магнитных моментов в плоскости поверхности синтезированной системы, обусловленное слоем CoSi под графеном. Таким образом, синтезирован квазисвободный графен, контактирующий с магнитной подложкой, и сохраняющий при этом электронную структуру в виде конуса Дирака в области \bar{K} точки. В результате интеркаляции Pt обнаружено спин-орбитальное расщепление типа Рашбы π электронных состояний, аномально высокое для изолированного графена и ранее экспериментально не достижимое в графеновых системах. Полученные результаты являются основой для дальнейшей реализации магнитно-спин-орбитального графена на полупроводниковой подложке и являются важными для будущего применения графена в спинтронике.

Практическая значимость. Полученные результаты и отработанные методы синтеза систем на основе графена при контакте с магнитными и благородными металлами, приводящие к его функционализации и модификации его свойств, с успехом могут быть использованы для эффективного применения нанoeлектронике и спинтронике. На основе проведенных научных исследований с участием автора получено 3 патента Российской Федерации на изобретения [20–22].

Разработаны модели электронных устройств на основе графена и его контакта с тяжелыми металлами (Au и Pt) – это усовершенствованный графеновый спиновый фильтр и устройство записи информации для магниторезистивной памяти SOT-MRAM (spin-orbit torque MRAM), работающее без использования внешнего магнитного поля. Разработанная модель устройства графенового

спинового фильтра [20] предназначена для формирования групп поляризованных электронов с заданной ориентацией спина в устройствах твердотельной электроники, а также селекции и выделения таких электронов. Подобные устройства, позволяющие манипулировать спин-поляризованными электронами, могут быть использованы в качестве средств обработки и передачи информации. Другое перспективное применение графена было отражено в устройстве записи информации для SOT-MRAM [21], где предлагается использовать графен и монослой металлов, которые повышают спин-орбитальное взаимодействие в графене и существенно улучшают рабочие характеристики ячейки запоминающего устройства оперативной памяти. Продемонстрирована термическая стабильность системы в реальных условиях [18], что является стандартным требованием для систем хранения информации CMOS. На основе ферромагнитного графена при его контакте с тяжелыми и магнитными металлами было разработано устройство для прямого детектирования циркулярно-поляризованного излучения в среднем инфракрасном диапазоне [22]. Изобретение может быть использовано в области оптоэлектроники и валлейтроники и предназначено для применения в оптоэлектронных интегральных схемах на микрометровом масштабе.

Исследованный в работе 2D фотовольтаический эффект в магнитно-легированных топологических изоляторах может быть применен в оптоэлектронных логических устройствах или в устройствах преобразования энергии видимого и инфракрасного излучений в электрический ток.

Синтезированный графен на полупроводниковой подложке SiC может быть активно использован в качестве составных частей микрочипов посткремниевой электроники с улучшенной энергоэффективностью и быстродействием. Синтез графена путем интеркаляции на тонких слоях SiC на Si(111) [96] является одним из возможных плавных переходов от кремниевых технологий к спинтронике и 2D топологической электронике.

Методология и методы исследования. Диссертация содержит преимущественно экспериментальные результаты. Для исследования атомной, кристаллической и электронной энергетической структуры исследуемых систем применялся целый комплекс современных методов и подходов, в том числе реализуемых на установках класса “мегасайенс”, источниках синхротронного излучения третьего поколения, уникальной научной установке “Нанолаб” Научного парка СПбГУ и на ряде других. Теоретические расчеты методом

теории функционала плотности (ТФП) применялись для интерпретации полученных экспериментальных результатов и характеристики электронной и магнитной структуры образцов. Сверхвысоковакуумные условия как при синтезе систем, так и дальнейших измерениях обеспечивали высокую атомарную чистоту поверхности. Все синтезированные системы обладали хорошо упорядоченной кристаллической структурой, что позволило охарактеризовать их зонную структуру с использованием метода фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭСУР). Для анализа элементного и химического строения поверхности, глубины залегания слоев применялся метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Для анализа кристаллической структуры и предварительной ориентации образцов до ФЭСУР измерений использовалась дифракция медленных электронов (ДМЭ). Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) применялась для исследования поверхности образцов, в том числе с атомарным разрешением. Локальная электронная энергетическая структура измерялась методом сканирующей туннельной спектроскопии (СТС). Методы, используемые в работе, обладают высокой поверхностной чувствительностью, требуемой для изучения поверхности монокристаллических твердых тел и синтезированных на их поверхности двумерных квантовых материалов.

Степень достоверности и апробация результатов. Высокая степень достоверности результатов обеспечивается их воспроизводимостью в различных экспериментах, использованием самого современного оборудования мирового уровня и применением широкого спектра взаимодополняющих методов, а также согласием с результатами теоретических расчетов и с результатами, полученными другими авторами на основании опубликованных статей по теме диссертации. Основные результаты работы были представлены и обсуждались на следующих российских и международных школах, семинарах и конференциях: First Interdisciplinary Workshop of the German-Russian Interdisciplinary Science Center “Structure and Dynamics of Matter” (Берлин, 2010), WE-Heraeus-Seminar “Rashba and related spin-orbit effects in metals” (Бад-Хоннеф, 2010), Second Surface Science School “Technologies and measurements on Atomic Scale” (Хоста, 2012), German-Russian Conference on Fundamentals and Applications of Nanoscience (Берлин, 2012), 2014 Tenth International Vacuum Electron Sources Conference (Санкт-Петербург, 2014), 22-я всероссийская научно-техническая конференция “Вакуумная техника и технологии – 2015” (Санкт-Петербург, 2015), 14th International Conference “Advanced Carbon NanoStructures” (Санкт-Петер-

бург, 2019), EMN Amsterdam Meeting 2019 on Energy Materials Nanotechnology (Амстердам, 2019), the Fourth STEPS Symposium on Photon Science (Токио, 2019), XV, XXV и XXVI международный симпозиум “Нанопизика и нанозлектроника” (Нижний Новгород, 2011; онлайн формат, 2021 и 2022), XXIII, XXXIV и XXXV Симпозиум “Современная химическая физика” (Шепси, 2011, 2022, 2023), третий российско-китайский научно-технический форум “Наукоёмкие технологии: от науки к внедрению” (Харбин, 2023), а также на научных семинарах в МФТИ и СПбГУ.

Личный вклад. Все представленные результаты получены автором лично, либо в соавторстве при его непосредственном участии. Автор внес определяющий вклад в постановку научных задач, непосредственное создание и ввод в эксплуатацию экспериментальных установок, проведение экспериментов, обработку и анализ данных и подготовку результатов исследований для публикации в научных изданиях. Значительная часть исследований была выполнена на уникальной научной установке “Нанолаб” Научного парка СПбГУ, которая была спроектирована, собрана и введена в эксплуатацию при непосредственном участии автора. Теоретические результаты были получены в соавторстве с А. В. Ерыженковым, А. В. Тарасовым и Д. Ю. Усачевым, соискатель участвовал в постановке теоретических задач с учетом измеренных экспериментальных структурных параметров, сопоставлении экспериментальных и теоретических результатов, их интерпретации и представлении. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад соискателя был либо определяющим, либо весомым. Из 23 работ по теме диссертации 11 были подготовлены лично автором. Вклад автора по опубликованным работам:

- публикация [1] в журнале Phys. Rev. B – постановка экспериментальной задачи (80%), подготовка к эксперименту и проведение измерений на синхротроне BESSY II (70%), обработка экспериментальных результатов и их анализ (100%), подготовка результатов исследований для публикации (100%), написание рукописи статьи и ее публикация (60%);
- публикация [2] в журнале Phys. Rev. B – постановка экспериментальной задачи (80%), подготовка к эксперименту и проведение измерений на синхротроне BESSY II (70%), обработка экспериментальных результатов и их анализ (100%), подготовка результатов исследований для публикации (100%), написание рукописи статьи и ее публикация (60%);

- публикация [3] в журнале Phys. Rev. B – постановка экспериментальной задачи (80%), подготовка к эксперименту и проведение измерений на синхротроне BESSY II (70%), обработка экспериментальных результатов и их анализ (100%), подготовка результатов исследований для публикации (60%), написание рукописи статьи и ее публикация (60%);
- публикация [4] в журнале Nano Lett. – постановка экспериментальной задачи (70%), подготовка к эксперименту и проведение измерений на УНУ Нанолаб и синхротроне BESSY II (70%), обработка экспериментальных результатов и их анализ (60%), подготовка результатов исследований для публикации (70%), написание рукописи статьи и ее публикация (60%);
- публикация [5] в журнале App. Surf. Sci. – постановка экспериментальной и теоретической задач (90%), подготовка к эксперименту и проведение измерений на УНУ Нанолаб, синхротроне HiSOR и в лаборатории микроскопии OSMOS CNR-Elettra (70%), обработка экспериментальных результатов и их анализ (100%), анализ теоретических результатов (50%), подготовка результатов исследований для публикации (80%), написание рукописи статьи и ее публикация (80%);
- публикация [6] в журнале Phys. Rev. Lett. – постановка экспериментальной и теоретической задач (80%), подготовка к эксперименту и проведение измерений на УНУ Нанолаб, синхротронах BESSY II, Elettra и HiSOR (80%), обработка экспериментальных результатов и их анализ (100%), анализ теоретических результатов (50%), подготовка результатов исследований для публикации (80%), написание рукописи статьи и ее публикация (80%);
- публикация [7] в журнале “Письма в ЖЭТФ” – постановка экспериментальной и теоретической задач (80%), подготовка к эксперименту и проведение измерений на УНУ Нанолаб (80%), обработка экспериментальных результатов и их анализ (100%), анализ теоретических результатов (70%), подготовка результатов исследований для публикации (80%), написание рукописи статьи и ее публикация (80%);
- публикация [8] в журнале Phys. Rev. B – постановка экспериментальной и теоретической задач (50%), подготовка к эксперименту и проведение измерений на установке “Универ-М” (90%), обработка экспериментальных результатов и их анализ (50%), подготовка результатов

- исследований для публикации (50%), написание рукописи статьи и ее публикация (50%);
- публикация [9] в журнале ФТТ – постановка экспериментальной задачи (50%), подготовка к эксперименту и проведение измерений на установке “Универ-М” и УНУ Нанолаб (80%), обработка экспериментальных результатов и их анализ (50%), подготовка результатов исследований для публикации (50%), написание рукописи статьи и ее публикация (50%);
 - публикация [10] в журнале Symmetry – постановка экспериментальной и теоретической задач (80%), подготовка к эксперименту и проведение измерений на УНУ Нанолаб (80%), обработка экспериментальных результатов и их анализ (70%), анализ теоретических результатов (50%), подготовка результатов исследований для публикации (100%), написание рукописи статьи и ее публикация (70%);
 - глава [11] в книге “Квантовые структуры для посткремниевой электроники” – постановка экспериментальной задачи (15%), подготовка к эксперименту и проведение измерений на синхротронах BESSY II, Elettra и HiSOR и УНУ Нанолаб (15%), обработка экспериментальных результатов и их анализ (15%), подготовка результатов исследований для публикации (15%), написание рукописи статьи и ее публикация (15%);
 - публикация [12] в журнале Nat. Comm. – постановка экспериментальной задачи (30%), подготовка к эксперименту и проведение измерений на синхротроне BESSY II (50%), обработка экспериментальных результатов и их анализ (30%), подготовка результатов исследований для публикации (30%), написание рукописи статьи и ее публикация (30%);
 - публикация [13] в журнале Nanotechnology – постановка экспериментальной задачи (30%), подготовка к эксперименту и проведение измерений на синхротроне BESSY II и УНУ Нанолаб (40%), обработка экспериментальных результатов и их анализ (30%), подготовка результатов исследований для публикации (30%), написание рукописи статьи и ее публикация (30%);
 - публикация [14] в журнале New J. Phys. - постановка экспериментальной задачи (30%), подготовка к эксперименту и проведение измерений на синхротроне BESSY II (60%), обработка экспериментальных результатов и их анализ (60%), подготовка результатов исследований для публикации (80%), написание рукописи статьи и ее публикация (30%);

- публикация [15] в журнале Phys. Rev. B – постановка экспериментальной задачи (30%), подготовка к эксперименту и проведение измерений на синхротроне BESSY II (40%), обработка экспериментальных результатов и их анализ (30%), написание рукописи статьи и ее публикация (20%);
- публикация [16] в журнале Nano Lett. – подготовка к эксперименту и проведение измерений на УНУ Нанолаб (60%), обработка экспериментальных результатов и их анализ (20%), написание рукописи статьи и ее публикация (10%);
- публикация [17] в журнале 2D Materials – постановка экспериментальной задачи (30%), подготовка к эксперименту и проведение измерений в центре LASOR Токийского университета (40%), обработка экспериментальных результатов и их анализ (30%), подготовка результатов исследований для публикации (30%), написание рукописи статьи и ее публикация (30%);
- публикация [18] в журнале Nanotechnology – постановка экспериментальной задачи (50%), подготовка к эксперименту и проведение измерений на синхротронах BESSY II и УНУ Нанолаб (40%), обработка экспериментальных результатов и их анализ (50%), подготовка результатов исследований для публикации (50%), написание рукописи статьи и ее публикация (45%);
- публикация [19] в журнале Sci. Rep. – постановка экспериментальной задачи (20%), подготовка к эксперименту и проведение измерений на синхротронах BESSY II, Elettra и HiSOR и УНУ Нанолаб (30%), обработка экспериментальных результатов и их анализ (20%), подготовка результатов исследований для публикации (20%), написание рукописи статьи и ее публикация (20%);
- патенты [20–22] и свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ [23] – в равных долях между соавторами.

Публикации. Соискатель является автором 80 печатных работ по специальности диссертации в периодических научных журналах. Основные результаты по теме диссертации изложены в 19 печатных работах, из которых 18 изданы в периодических научных журналах, индексируемых Web of Science, Scopus и РИНЦ. Зарегистрированы 3 патента [20–22] и 1 программа для ЭВМ [23].

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 7 глав, заключения, списка сокращений, списка цитированной литературы и списка публикаций автора по теме диссертации. Полный объем диссертации составляет 315 страниц, включая 97 рисунков и 4 таблицы. Список литературы содержит 560 наименований.

Основные научные результаты.

1. Магнитно-спин-орбитальный графен, обладающий сильным индуцированным спин-орбитальным и обменным взаимодействиями, с n - и p -типом допирования его электронной структуры в зависимости от количества интеркалированного золота под высокоориентированный графен на подложке Co(0001)/W(110). Формирование петлевых дислокаций под графеном на границе слоев Au и Co. Эффект асимметричного спинового расщепления π электронных состояний магнитно-спин-орбитального графена в противоположных \bar{K} точках зоны Бриллюэна [4; 6; 23]. Личный вклад составляет не менее 80%.
2. Ферромагнитное упорядочение на подрешетках квазисвободного графена с n -типом допирования и в нижележащем монослое золота на подложке Co(0001)/W(110). Экспериментально измеренная величина запрещенной зоны (80 ± 25 мэВ) магнитного характера в электронной структуре графена [6; 22]. Сохранение ферромагнитного упорядочения в графене на петлевых дислокациях Au/Co различного размера [7]. Личный вклад составляет не менее 80%.
3. Гигантский эффект Рашбы в графене на монослое Au [12–14; 20] и на подложке Pt(111) [15], не достижимый ранее в изолированном графене. Личный вклад составляет не менее 55%.
4. Гигантское спин-орбитальное расщепление (до 200 мэВ) по типу Рашбы π электронных состояний графена, полученное путем интеркаляции неполного монослоя платины под нулевой слой графена на SiC(0001) [10]. Личный вклад составляет не менее 80%.
5. Способы формирования высокоориентированного графена при повышенных температурах методом химического парофазного осаждения на Co(0001)/W(110) [16] и на Pt(111) [5; 15]. Личный вклад составляет не менее 80%.

6. Термическая стабильность графена на интеркалированном монослое Au при нагреве до температур 600 – 650 °C [18; 21]. Личный вклад составляет не менее 80%.
7. Гигантский двумерный фотовольтаический эффект в ближнем ИК диапазоне в топологическом изоляторе с высокой заполненностью состояний верхнего конуса Дирака и точкой Дирака, расположенной внутри фундаментальной запрещенной зоны [17]. Личный вклад составляет не менее 60%.
8. Синтез нулевого слоя графена с реконструкцией $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ + (5 \times 5)$ на Si-терминированной поверхности $6H$ -SiC(0001) путем поэтапного высокотемпературного отжига в условиях сверхвысокого вакуума до температур 1150 – 1170 °C [8; 9]. Личный вклад составляет не менее 80%.
9. Синтез графена на ультратонких слоях силицидов кобальта CoSi и CoSi₂ на SiC(0001) путем интеркаляции атомов кобальта под нулевой слой графена на SiC(0001). Более эффективная интеркаляция путем адсорбции атомов Co на поверхность нагретого образца, чем в случае адсорбции на поверхность образца, находящегося при комнатной температуре, и с последующим отжигом. Ферромагнитное упорядочение в синтезированной системе [8; 9]. Личный вклад составляет не менее 80%.
10. Синтез упорядоченного нанотонкого эпитаксиального слоя сплава Pt₅Gd под графеном. Поверхностная терминация сплава атомным слоем Pt со структурой “кагоме” [5]. Личный вклад составляет не менее 80%.
11. Спиновая поляризация поверхностных d резонансов в псевдозапрещенной зоне W(110), открываемой в результате спин-орбитального взаимодействия, их линейная дисперсия и спиновая структура, характерная для топологических поверхностных состояний, в $\bar{\Gamma}\bar{S}$ направлении поверхностной зоны Бриллюэна [2; 3]. Личный вклад составляет не менее 80%.
12. Спин-зависимые эффекты гибридизации между квантовыми электронными состояниями и интерфейсными состояниями на границе тонких слоев Al с подложкой W(110), приводящие к аномально высокому спиновому расщеплению квантовых электронных состояний, не харак-

терному для свободных слоев Al [1; 2]. Личный вклад составляет не менее 80%.

13. Магнитный характер наблюдаемой запрещенной зоны в электронной структуре магнитно-допированных полупроводников BiTeI (см. работу [19] и стр. 111, 120 – 124 работы [11]). Личный вклад составляет не менее 60%.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Аномально высокая величина спинового расщепления ($\sim 0,4$ эВ) квантовых электронных состояний в пленках Al (до 15 монослоев) на W(110) обусловлена спин-зависимым эффектом “непересечения” дисперсионных зависимостей интерфейсных и квантовых электронных состояний. Наличие на поверхности W(110) спин-поляризованных поверхностных резонансов с линейной дисперсионной зависимостью в направлении $\bar{\Gamma}\bar{S}$ поверхностной зоны Бриллюэна и спиновой структурой, характерной для топологических поверхностных состояний.
2. Гигантский двумерный фотовольтаический эффект в ближнем ИК диапазоне в магнитно-допированных топологических изоляторах, величина которого зависит от стехиометрического состава топологических изоляторов и от положения точки Дирака относительно уровня Ферми и края валентной зоны.
3. Немонотонное изменение величины энергетической запрещенной зоны в точке Крамерса и величины намагниченности насыщения в магнитно-допированных полупроводниках BiTeI с увеличением концентрации магнитных атомов свидетельствует о магнитном характере запрещенной зоны.
4. Методы синтеза высокоориентированного графена на подложках Co(0001)/W(110) и Pt(111) посредством химического парафазного осаждения из молекул пропилена при повышенных температурах (640 – 660 °C для Co(0001)/W(110) и 900 – 1050 °C для Pt(111)).
5. Методология интеркаляции атомов гадолиния под высокоориентированный графен на монокристалле Pt(111), позволяющая синтезировать нанотонкий эпитаксиальный слой сплава Pt₅Gd под графеном с контролем положения точки Дирака графена относительно уровня Ферми.
6. Методы синтеза квазисвободного графена на металлической и полупроводниковой подложках:

- метод синтеза магнитно-спин-орбитального графена с индуцированными спин-орбитальным и обменным взаимодействиями путем интеркаляции атомов золота под графен на $\text{Co}(0001)/\text{W}(110)$ с асимметричным по величине спиновым расщеплением π электронных состояний графена в окрестности точки \bar{K} зоны Бриллюэна;
 - метод синтеза графена на ультратонких слоях силицидов кобальта CoSi и CoSi_2 на $\text{SiC}(0001)$ путем интеркаляции атомов кобальта под нулевой слой графена на $\text{SiC}(0001)$, позволяющий получить в синтезированной системе ферромагнитное упорядочение с максимальным значением коэрцитивной силы 180 Э в интервале температур 2 – 300 К.
7. Гигантское спин-орбитальное расщепление типа Рашбы (до 200 мэВ) π электронных состояний графена, полученное путем интеркаляции неполного монослоя платины под нулевой слой графена на $\text{SiC}(0001)$, в окрестности точки \bar{K} зоны Бриллюэна графена связано с сокращением расстояния между атомами графена и платины для корругированного графена.
 8. Ферромагнитное упорядочение на подрешетках квазисвободного графена с n -типом допирования и в нижележащем монослое золота на подложке $\text{Co}(0001)/\text{W}(110)$ приводит к открытию запрещенной зоны магнитного характера в электронной структуре графена и формированию на границе Au – Co спин-поляризованного состояния с конической дисперсией вблизи уровня Ферми и с эффектом сильного линейного магнитного дихроизма.

Проведенные исследования и полученные результаты в виде сформулированных защищаемых положений внесли вклад в развитие направления по синтезу квазидвумерных систем с комбинацией спин-орбитального и магнитного обменного взаимодействий с использованием двух способов:

- эффект близости между упорядоченным слоем атомов легкого элемента (например, C и Al) и упорядоченными слоями атомов тяжелых (например, W, Au и Pt) и магнитных (например, Ni, Co и Gd) элементов,
- допирование монокристаллических систем с сильным спин-орбитальным взаимодействием (например, BiTeI и топологические изоляторы) атомами магнитных элементов (Mn, V).

Данное научно-техническое направление представлено первыми экспериментальными работами [106—108] с целью получения графена с комбинацией индуцированных спин-орбитального и магнитного обменного взаимодействий и является актуальным для синтеза новых материалов спинтроники - источников спин-поляризованных токов.

Глава 1. Современное состояние исследований в области синтеза и управления электронной спиновой структурой квазидвумерных систем

1.1 Спин-орбитальное взаимодействие в физике твердого тела

Спин-орбитальное взаимодействие – это релятивистский эффект, связанный со взаимодействием собственного механического момента частицы (спина) с ее орбитальным моментом движения в поле потенциала. В атомной физике спин-орбитальное взаимодействие электрона учитывается в виде члена Паули в нерелятивистском приближении уравнения Дирака [109]:

$$H_{SO} = -\frac{\hbar}{4m_0^2c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \times \nabla V, \quad (1.1)$$

где \hbar – постоянная Планка, m_0 – масса свободного электрона, c – скорость света, \mathbf{p} – оператор импульса, V – кулоновский потенциал атомного ядра, а $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ – вектор спиновых матриц Паули. В атоме спин-орбитальное взаимодействие приводит к дополнительному энергетическому расщеплению уровней электрона, к возникновению так называемой тонкой структуры спектроскопических линий атома.

В кристаллическом твердом теле электронная структура характеризуется энергетическими зонами $E_n(\mathbf{k})$ с индексом зоны n и квазиволновым вектором \mathbf{k} . Спин-орбитальное взаимодействие оказывает сильное влияние на структуру энергетической зоны $E_n(\mathbf{k})$. В первых публикациях Роджер Д. Эллиотт [110] и Джин Дрессельхаус [111] отметили влияние спин-орбитального взаимодействия на зонную структуру блоховских электронов. Р. Д. Эллиотт показал, что если кристаллическая структура обладает симметрией инверсии, то имеется двухкратное вырождение по спину энергетических зон $E_n(\mathbf{k})$ для каждого квазиволнового вектора \mathbf{k} по всей зоне Бриллюэна. Д. Дрессельхаус исследовал спин-орбитальное взаимодействие в полупроводниках с инверсионно-асимметричной структурой цинковой обманки ZnS, которая представляет

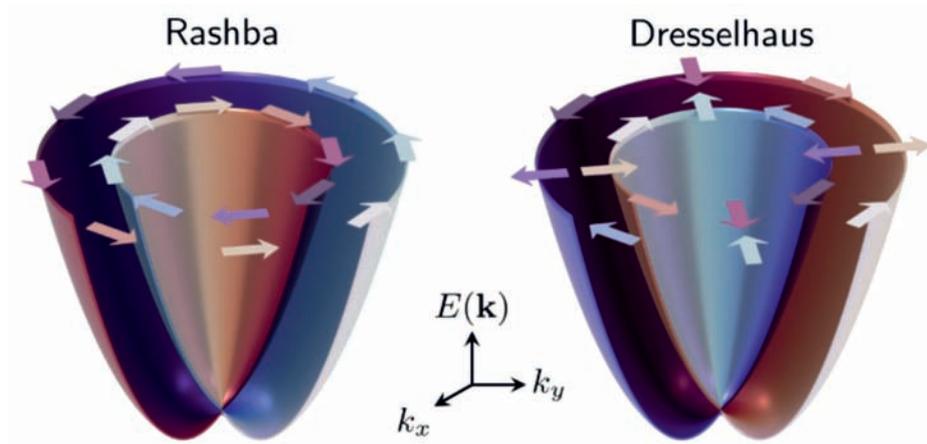


Рисунок 1.1 — Спиновые текстуры электронных зон для двумерного свободного электронного газа в случае спин-орбитального взаимодействия по типу Дрессельхауса и по типу Рашбы. Гамильтониан Рашбы $H_R = \alpha_R(\sigma_x p_y - \sigma_y p_x)$, гамильтониан Дрессельхауса $H_D = \beta_D(\sigma_x p_x - \sigma_y p_y)$. Рисунок взят из статьи [112].

собой кристаллическую структуру многих полупроводников III–V и II–VI, таких как GaAs, InSb, CdTe. Он предсказал анизотропное спиновое расщепление дисперсионной зависимости (дисперсии) $E(\mathbf{k})$, величина которого имеет кубическую зависимость от квазиволнового вектора \mathbf{k} для зон с симметрией Γ_6 и известно как “спин-орбитальное расщепление Дрессельхауса”.

Исследование спин-орбитального взаимодействия в полупроводниках с инверсионно-асимметричной структурой вюрцита (например GaN, CdS и ZnO), проведенное Э. И. Рашбой и В. И. Шека [34], показало, что спиновое расщепление дисперсии s электронов $E(\mathbf{k})$ вблизи точки Γ линейно по \mathbf{k} и изотропно для \mathbf{k} , перпендикулярных оси вюрцита c . Именно такая зависимость спинового расщепления от \mathbf{k} ассоциируется со “спин-орбитальным взаимодействием Рашбы”.

На примере полупроводников двух различных структурных типов было показано, что в результате спин-орбитального взаимодействия и нарушении симметрии инверсии в кристалле имеет место снятие спинового вырождения электронных состояний. Если рассмотреть модель двумерного электронного газа, то картины ориентации спина в \mathbf{k} пространстве будут существенно отличаться для расщепления по типу Дрессельхауса и по типу Рашбы. В случае расщепления по типу Рашбы мы имеем геликоидальную спиновую текстуру с направлением спина s всегда перпендикулярным волновому вектору \mathbf{k} (см. рис. 1.1).

В таблице 1 приведены условия, при которых наблюдается спиновое вырождение в твердом теле. Однако, возможно снятие спинового вырождения

Симметрия инверсии в пространстве: $E_{\uparrow}(\mathbf{k}) = E_{\uparrow}(-\mathbf{k})$	}	⇒	Спиновое вырождение (магнитное поле $B = 0$): $E_{\uparrow}(\mathbf{k}) = E_{\downarrow}(\mathbf{k})$
Симметрия инверсии во времени (симметрия обращения времени):			
$E_{\uparrow}(\mathbf{k}) = E_{\downarrow}(-\mathbf{k})$			

Таблица 1 — Спиновое вырождение в твердом теле в отсутствие внешнего магнитного поля, обусловленное совместным эффектом инверсионной симметрии в пространстве и времени.

путем нарушения не только симметрии инверсии в пространстве, но и во времени. Теорема Крамерса утверждает [113], что если оператор гамильтониана системы с полуцелым полным спином коммутирует с оператором обращения времени $[H, T]=0$, то для любого собственного состояния $|n\rangle$ состояние $T|n\rangle$ также будет собственным состоянием гамильтониана причем с той же энергией, т.е. $E_{\uparrow}(\mathbf{k}) = E_{\downarrow}(-\mathbf{k})$. Таким образом, нарушение вырождения Крамерса возможно путем приложения внешнего магнитного поля или с помощью допирования твердого тела атомами магнитного металла для появления собственной намагниченности в твердом теле.

1.1.1 Спин-орбитальное взаимодействие в квазидвумерных структурах

Квазидвумерные структуры - кристаллические структуры с размерным ограничением по одной из трех пространственных осей, что приводит к ограничению движения носителей заряда вдоль оси ограничения и свободному движению в других направлениях. Примером квазидвумерных структур являются гетероструктуры, квантовые ямы, сверхрешетки и поверхности монокристаллов. В связи с тем что в таких структурах имеется двумерная граница раздела между слоями различного элементного состава и строения и/или поверхность, происходит нарушение пространственной симметрии инверсии. Нарушение пространственной симметрии инверсии (на двумерной границе или поверхности) приводит к снятию спинового вырождения и расщеплению

электронных состояний. Таким образом, спин-орбитальное взаимодействие открывает новые возможности в манипулировании спином носителей заряда в квазидвумерных структурах для приложений спинтроники.

Широкое распространение метода ФЭСУР со спиновым разрешением в 2000-х годах обеспечило активное исследование на годы вперед квазидвумерных систем и поверхности твердых тел, в которых сильный градиент внутриатомного потенциала приводил к спиновому расщеплению электронных состояний. Первое исследование спин-орбитального расщепления на поверхности металлов было сделано для монокристалла Au(111) с помощью метода ФЭСУР в 1996 [114]. Авторы указывали на важность как поверхностного градиента потенциала, так и сильного кулоновского потенциала ядра. Влияние кулоновского потенциала ядра на спин-орбитальное расщепление поверхностных состояний нашло дальнейшее подтверждение в работах [115–117], в том числе по исследованию поверхностей монокристаллов W(110) и Mo(110), покрытых монослоями атомов Li, Ag и Au. Рассмотрим причины, которые лежат в основе эффекта индуцированного подложкой спин-орбитального взаимодействия в ультратонких слоях металлов.

Простейшая модель Рашбы-Бычкова [118] для двумерного электронного газа показала, что при наличии градиента потенциала перпендикулярно плоскости локализации дисперсионная зависимость в результате спин-орбитального взаимодействия расщепляется на две спиновые компоненты (см. рис. 1.7 (a)). Закон дисперсии имеет следующий вид:

$$E_{\pm}(\mathbf{k}_{\parallel}) = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}_{\parallel}|^2}{2m^*} \pm \alpha_R |\mathbf{k}_{\parallel}|, \quad (1.2)$$

где \mathbf{k}_{\parallel} – двумерный квазиволновой вектор для электронного состояния в (x, y) плоскости, m^* – эффективная масса и постоянная $\alpha_R \sim \nabla V = dV/dz$.

Если сравнить величину экспериментального спин-орбитального расщепления (~ 110 мэВ) поверхностных состояний Au(111) со значением, предсказываемым на основании модели Рашбы-Бычкова с ограничивающим поверхностным потенциалом равным работе выхода, то оказывается, что величина экспериментального расщепления намного больше величины, предсказываемой моделью ($\sim 10^{-3}$ мэВ) [116]. Это означает, что внутриатомный потенциал атомов на поверхности оказывает значительное влияние на спин-орбитальное расщепление поверхностных состояний. В работе [106] было показано, что асимметрия

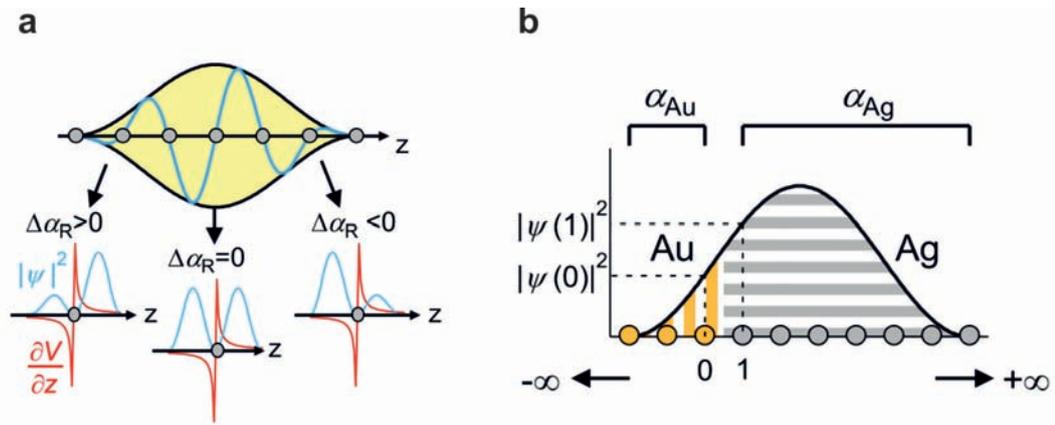


Рисунок 1.2 — (а) Схематическое изображение связи между распределением плотности заряда КЭС и эффектом Рашбы с разрешением по слоям. Синие кривые показывают распределение плотности заряда, а их огибающая показана черной кривой. Красные кривые обозначают градиент потенциала dV/dz , который увеличивается вблизи ядер. (б) Схематическое изображение разложения α_R на вклады от подложки Au и пленки Ag. Рисунок взят из статьи [120].

волновой функции интерфейсного состояния относительно поверхностных атомов Gd приводит к эффективному электрическому полю, вызывающему эффект Рашбы.

Действительно, в квазидвумерной системе постоянная Рашбы может быть рассчитана с помощью уравнения [119; 120]:

$$\alpha_R = \int \frac{1}{c^2} \frac{dV(\mathbf{r})}{dz} |\psi_{k_{\parallel}}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}, \quad (1.3)$$

где $V(\mathbf{r})$ - одноэлектронный потенциал, $\psi(\mathbf{r})$ - волновая функция, ось z перпендикулярна поверхности квазидвумерной системы, и интеграл берется по всей элементарной ячейке. Уравнение показывает, что спиновое расщепление вызвано асимметрией потенциала $V(\mathbf{r})$ и/или плотности вероятности волновой функции (плотности заряда) $|\psi_{k_{\parallel}}(\mathbf{r})|^2$. Таким образом, величину эффекта Рашбы можно контролировать с помощью таких физических параметров как градиент внутриатомного потенциала (атомный номер Z) и асимметрия волновой функции электронного состояния относительно ядра атома. На рис. 1.2 представлены различные вклады в постоянную Рашбы α_R спинового расщепления квантовых электронных состояний (КЭС) в ультратонких пленках Ag на монокристалле Au(111). На вставке (а) показан случай свободной пленки, для которого суммарная α_R будет равна нулю вследствие компенсации вкладов от левой и

правой частей пленки. Для случая пленки Ag на монокристалле Au(111) происходит проникновение волновой функции КЭС вглубь монокристалла Au(111). На рис. 1.2 (b) показаны основные вклады в постоянную Рашбы, которая может быть вычислена по следующей формуле [120]:

$$\alpha_R \propto \left\langle \left| \frac{dV}{dz} \right| \right\rangle_{Au} |\Psi_{env}(0)|^2 - \left\langle \left| \frac{dV}{dz} \right| \right\rangle_{Ag} |\Psi_{env}(1)|^2. \quad (1.4)$$

Оказалось, что эффект Рашбы в ультратонких пленках определяется плотностью заряда КЭС на интерфейсе между пленкой и подложкой и соотношением градиентов внутриатомных потенциалов атомов подложки и пленки. Для более сильного эффекта Рашбы требуется выбирать материалы пленки и подложки с наибольшим различием в атомном номере, но при этом следует учесть, что электронная структура подложки должна иметь запрещенную зону, в которой будут формироваться КЭС пленки. Именно поэтому в данной работе были синтезированы ультратонкие слои легких элементов при контакте с подложками тяжелых элементов для исследования эффекта индуцированного спин-орбитального расщепления поверхностных электронных состояний. В частности, были синтезированы ультратонкие слои Al ($Z = 13$) на монокристалле W(110) ($Z = 74$) и графен ($Z = 6$) на монослоях Au ($Z = 79$) и Pt ($Z = 78$) на различных подложках, в том числе на монокристалле Pt(111).

1.1.2 Собственное спин-орбитальное взаимодействие в графене и квантовый спиновый эффект Холла

Известно, что из-за маленького заряда ядра атомов углерода (атомного номера Z) спин-орбитальное взаимодействие оказывает незначительное влияние на его электронную структуру, расщепление не превышает 24-50 мкэВ в \bar{K} точке графена [121]. С одной стороны, это обеспечивает большую длину спиновой релаксации в графене [122–124]. Управление спин-поляризованным током было успешно реализовано в устройстве спинового транзистора С. Датта и Б. Дас на основе графена [35; 125]. С другой стороны, свободный графен не может являться источником спин-поляризованных электронов, требуется использование истока и стока из магнитных материалов и с заданной намагниченностью, что

значительно усложняет конструкцию устройства. Другим возможным решением задачи по генерации спин-поляризованных токов в графене является усиление его собственного спин-орбитального взаимодействия.

Собственное спин-орбитальное взаимодействие и спин-орбитальное взаимодействие по типу Рашбы возникают в графене из-за “смешивания” между π и σ зонами за счет атомного спин-орбитального взаимодействия в первом случае и за счет комбинации атомного спин-орбитального взаимодействия и взаимодействия Штарка во втором случае [126]. Чарльз Кейн и Юджин Меле в своих работах [46; 86] показали, что если спин-орбитальное взаимодействие по типу Рашбы меньше, чем собственное спин-орбитальное взаимодействие, то в графене возможно наблюдение квантового спинового эффекта Холла (КСЭХ) [127]. В открываемой запрещенной зоне в точке Дирака формируются краевые состояния, не чувствительные к рассеянию, поскольку их направленность однозначным образом связана с направлением спина. Авторы в рамках метода сильной связи записали гамильтониан графена, который обобщает модель Холдейна, включив в нее спин со спин-орбитальными взаимодействиями инвариантными к обращению времени (модель Холдейна и числа Черна будут рассмотрены более подробно в разделе 1.14):

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j + i\lambda_{SO} \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} v_{ij} \hat{c}_i^\dagger s^z \hat{c}_j + i\lambda_R \sum_{\langle i,j \rangle} \hat{c}_i^\dagger (\mathbf{s} \times \tilde{\mathbf{d}}_{ij})_z \hat{c}_j + \lambda_v \sum_i \xi_i \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_i, \quad (1.5)$$

где i, j обозначают узлы ближайших соседей в подрешетке A(B), фермионный оператор \hat{c}_i^\dagger (\hat{c}_i) создаёт (уничтожает) электрон в i узле, и аналогичный для узла j , t – параметр перескока, λ_{SO} – постоянная внутреннего спин-орбитального взаимодействия, $v_{ij} = (2/\sqrt{3})(\tilde{\mathbf{d}}_1 \times \tilde{\mathbf{d}}_2)_z = \pm 1$, где $\tilde{\mathbf{d}}_1$ и $\tilde{\mathbf{d}}_2$ – единичные вектора вдоль двух связей при перескоке электрона с узла j в узел i , следующий за ближайшим соседним узлом, s^z – матрица Паули, описывающая спин электрона, λ_R – постоянная спин-орбитального взаимодействия Рашбы, $\tilde{\mathbf{d}}_{ij}$ – единичный вектор решетки, указывающий из узла j в узел i , и \mathbf{s} – вектор матриц Паули.

Первый член – это обычный член перескока до ближайшего соседнего узла, который описывает формирование линейной дисперсии π состояний в \bar{K} точке. Второе слагаемое, представляющее собственное спин-орбитальное взаимодействие, связывает узлы вторых соседей со спин-зависимой амплитудой, при этом $v_{ij} = \pm 1$, если электрон делает левый (правый) поворот, чтобы добраться до второго соседа. Третий член является спин-орбитальным взаимодействием

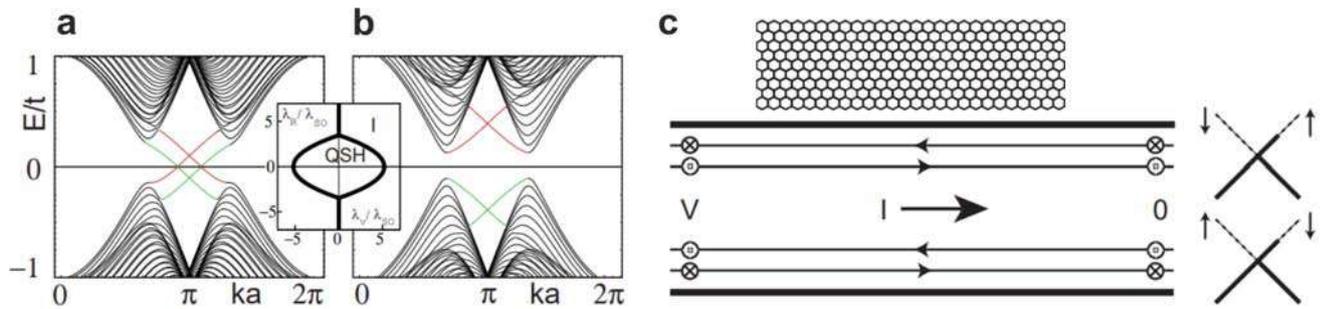


Рисунок 1.3 — Энергетические зоны для одномерной зигзагообразной полосы графена для фазы КСЭХ при $\lambda_v = 0,1t$ (a) и фазы изолятора при $\lambda_v = 0,4t$ (b). В обоих случаях $\lambda_{SO} = 0,06t$ и $\lambda_R = 0,05t$. Краевые состояния на разных границах показаны разным цветом. На вставке показана фазовая диаграмма как функция λ_v и λ_R при $0 < \lambda_{SO} < t$. (c) Схематическое изображение, показывающее двухконтактную геометрию измерения тока $I = (2e^2/h)V$, протекающего в правый контакт. Диаграммы справа показывают заселенность краевых состояний. Части рисунка взяты из статей [46; 86].

по типу Рашбы, который нарушает зеркальную симметрию $z \rightarrow -z$, и возникает за счет перпендикулярного электрического поля или взаимодействия с подложкой. Четвертый член представляет собой шахматный потенциал подрешетки ($\xi_i = \pm 1$), нарушающий симметрию двухкратного вращения в плоскости. Он был включен в модель для описания перехода между фазой КСЭХ и простым изолятором. На рис. 1.3 (a,b) показаны энергетические зоны полосы графена с зигзагообразными краями, рассчитанные методом сильной связи для КСЭХ фазы и фазы изолятора. Обе фазы имеют объемную энергетическую щель и краевые состояния, но в КСЭХ фазе краевые состояния попарно пересекают энергетическую щель. Заселенность данных состояний меняется при приложении напряжения, что обеспечивает протекание спин-поляризованных токов по краям полосы графена с противоположными направлениями спина для противоположных краев (см. рис. 1.3 (c)).

Следует отметить, что Ч. Кейн и Ю. Меле использовали две сопряженные копии модели Холдейна для электронов со спином вверх (числа Черна валентной зоны ± 1) и электронов со спином вниз (числа Черна валентной зоны ∓ 1). Поскольку полное число Черна валентной зоны оказалось нулевым, квантовый аномальный эффект Холла отсутствовал. Однако, авторы с помощью численного расчета обнаружили, что если инвариантность относительно обращения времени не нарушена, краевые состояния фактически защищены ранее нежи-

данным топологическим инвариантом \mathbb{Z}_2 , связанным с вырождением Крамерса. С их новаторских работ началось развитие нового направления в спинтронике – бездиссипативного транспорта с использованием нетривиальных топологических краевых состояний.

Одним из способов усиления собственного спин-орбитального взаимодействия, предсказанным теоретически, является размещения адатомов In и Tl [128], Os и Ir [129] в “hollow” позициях на графене (в центре гексагона). Однако, этот эффект не удалось зарегистрировать ни в транспортных измерениях, ни в ФЭСУР измерениях [130–133]. В работе [132] было высказано предположение, что это несоответствие между теорией и этими экспериментами возможно связано с маскировкой открытия запрещенной зоны уширением дираковских состояний в эксперименте ФЭСУР из-за беспорядка в графене, вносимого адатомами таллия с соответствующими вкладами рассеяния. В теоретической работе [134] по исследованию спин-орбитального взаимодействия в графене с адатомами Pb было показано, что в зависимости от положения адатомов возникают различные вклады в спин-орбитальное взаимодействие. Адатомы, расположенные в “hollow” позициях, открывают запрещенную зону в точке Дирака и индуцируют собственное спин-орбитальное взаимодействие. Однако при другом размещении адатомов, случайным образом или в соразмерной с графеном прямоугольной суперячейке со структурой адатомов $c(4 \times 2)$ по отношению к подложке, происходит усиление спин-орбитального взаимодействия по типу Рашбы без открытия запрещенной зоны. С другой стороны, в экспериментальных работах по исследованию электронной структуры графена, частично и полностью интеркалированного атомами Pb с формированием $c(4 \times 2)$ структуры на Ir(111) [135] и Pt(111) [136], соответственно, указывалось на возможное состояние КСЭХ в графене в связи с регистрацией краевых состояний и запрещенной зоны в графене. Дальнейшее экспериментальное исследование системы Gr/Pb/Ir(111) не подтвердило наличие запрещенной зоны в точке Дирака в связи с тем, что собственное спин-орбитальное взаимодействие оказалось меньше, чем спин-орбитальное взаимодействие по типу Рашбы [137].

Другими известными способами увеличения собственного спин-орбитального взаимодействия являются гидрирование [138] или фторирование [139] графена, соответствующие концентрации которых 0,05% и 0,06% приводили к увеличению собственного спин-орбитального взаимодействия до 2,5 мэВ и 9,1 мэВ. Усиление собственного спин-орбитального взаимодействия было успешно

показано для графена путем наблюдения спинового эффекта Холла даже при комнатных температурах [98; 138—140]. При этом, для наблюдения квантовой версии спинового эффекта Холла требуется синтез эпитаксиальных структур на основе графена, эквивалентность подрешеток которого будет нарушена. Данная задача пока не решена для систем на основе графена.

В недавней работе [141] с использованием метода СТМ/СТС было в первые обнаружено топологическое состояние КСЭХ в моновалентном 2D материале, германене, эпитаксиально выращенном на сплаве GePt₂. Выращенная система имеет буферный слой из атомов германия между германеном и сплавом аналогично графену на SiC с буферным слоем углерода между ними. Однако, в случае германена наблюдается гофрировка (корrugация) в виде различных вертикальных положений атомов подрешеток, что позволяет получить нетривиальную запрещенную зону вследствие нарушения симметрии подрешеток и неоднородного распределения зарядов на подрешетках [142]. Германен является аналогом графена, но был выбран авторами работы в связи с более сильным собственным спин-орбитальным взаимодействием, поскольку оно зависит от атомного номера элемента и составляет $\sim Z^4$. Теоретически показано [143], что величина спин-орбитальной запрещенной зоны в германене должна составлять $\sim 4,0$ мэВ и $\sim 23,9$ мэВ для планарного и гофрированного германена, соответственно. Следует отметить, что гофрированная структура является стабильной для германена, как и для силицена. Краевые состояния в работе [141] были измерены в режиме сканирующей туннельной спектроскопии dI/dV у края слоя германена. В эксперименте была обнаружена величина запрещенной зоны ~ 70 мэВ, которая практически полностью закрывается при приложении электрического поля. В зависимости от величины приложенного электрического поля наблюдался топологический фазовый переход от топологического состояния КСЭХ к тривиальному изолятору через закрытие запрещенной зоны (близкой к нулевому значению). Данная работа, опубликованная в 2023 г., является первым экспериментальным свидетельством существования фазы КСЭХ в моновалентном 2D материале.

Проведенные исследования графена и графеноподобных структур показывают, что для наблюдения топологической фазы КСЭХ в этих материалах требуется использование элемента с большим атомным номером в качестве адатомов или нижележащего слоя подложки и отклонения от планарной структуры слоев с нарушением эквивалентности подрешеток графена и гра-

феноподобных структур для увеличения их собственного спин-орбитального взаимодействия. Усиление спин-орбитального взаимодействия может быть достигнуто при эпитаксиальном синтезе графена путем адсорбции и интеркаляции тяжелых металлов или переносе графена на соответствующие слои с тяжелыми металлами. Однако, как будет показано далее, для интеркалированного графена атомами золота наблюдается увеличение спин-орбитального взаимодействия по типу Рашбы без открытия запрещенной зоны в связи формированием муаровой суперструктуры графен/металл размером в несколько элементарных ячеек графена.

1.1.3 Индуцированное спин-орбитальное взаимодействие по типу Рашбы и его комбинация с магнитным обменным взаимодействием

В большинстве материалов, обладающих сильным атомным спин-орбитальным взаимодействием, кристаллическое поле, нарушающее инверсию, действует как возмущение, так что результирующее спиновое расщепление по типу Рашбы составляет лишь часть спин-орбитальной энергии (см. рис. 1.4 (а)). Напротив, если мы имеем сильное кристаллическое поле, спин-орбитальное взаимодействие действует как возмущение, и, следовательно, спиновое расщепление в полной мере отражает атомное спин-орбитальное взаимодействие (см. рис. 1.4 (b)). Следовательно, оптимальный компромисс между этими двумя энергетическими масштабами приведет к максимальному расщеплению спина по типу Рашбы. Например, соединение PtCoO_2 характеризуется максимальным спиновым расщеплением по типу Рашбы ~ 60 мэВ, которое соответствует атомному спин-орбитальному расщеплению $\text{Co } 3d$ [144] и достигается при доминировании кристаллического поля [145]. Другая работа [146] предлагает иной механизм для объяснения спин-орбитального взаимодействия и рассматривает большое спиновое расщепление по типу Рашбы в объемных материалах как результат эффекта “непересечения” дисперсионных зависимостей в электронной структуре. Данное наблюдение подтверждает, что орбитальное “смешивание” является ключевым фактором для создания материалов с сильным спин-орби-

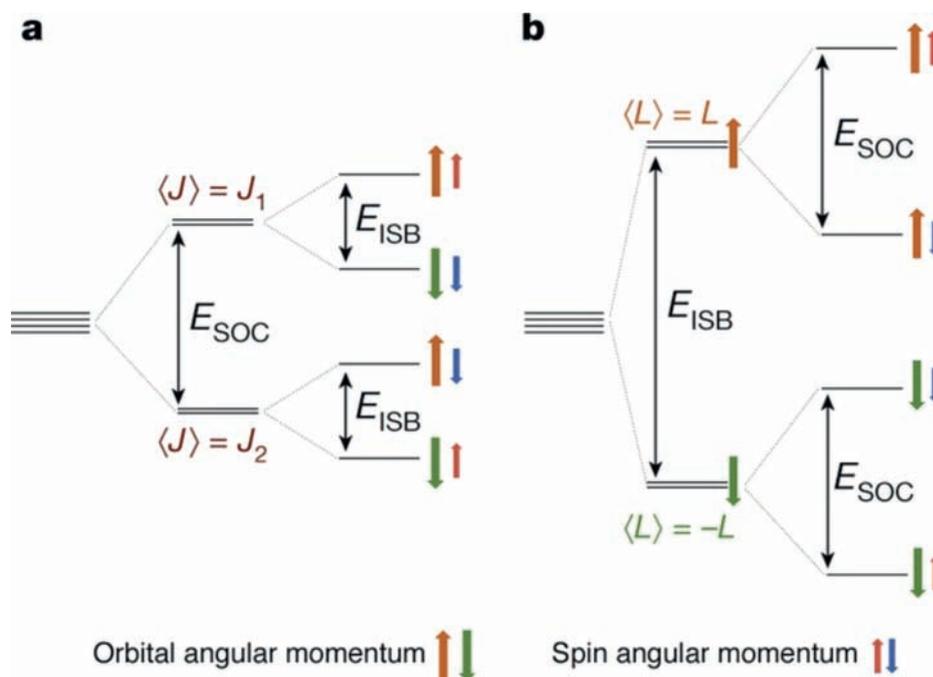


Рисунок 1.4 — Схема расщепления электронных уровней при нарушении симметрии инверсии и спин-орбитальном взаимодействии. (а) Случай доминирования спин-орбитального взаимодействия, взаимодействие орбитального и спинового угловых моментов приводит к расщеплению состояния с различным полным угловым моментом J . Включение кристаллического поля и нарушение инверсионной симметрии приводит к дальнейшему расщеплению состояний с противоположным импульсом k . (б) Случай доминирования нецентросимметричного кристаллического поля, которое снимает вырождение между орбитальными состояниями с противоположным импульсом k . Дальнейшее включение спин-орбитального взаимодействия приводит к расщеплению состояний, у которых спин s параллелен и антипараллелен орбитальному угловому моменту L . Оранжевые и зеленые стрелки обозначают орбитальный угловой момент; красные и синие стрелки обозначают спиновый угловой момент. Рисунок взят из статьи [145].

тальным взаимодействием, подобным Рашбе. Однако, общей теории с четкими рекомендациями по разработке материалов с максимальным спиновым расщеплением по типу Рашбы как в объеме, так и на границах раздела, еще не создано, и вышеприведенные работы указывают на дальнейшие направления развития исследований в области поиска материалов для спинтроники.

В Главе 3, на примере индуцированного спин-орбитального расщепления квантовых электронных состояний в ультратонких слоях алюминия мы покажем, что основным фактором аномального расщепления в такой квазидвумерной

системе является гибридизация КЭС с интерфейсными состояниями и состояниями подложки. Мы будем называть спиновое расщепление аномальным, если оно превышает атомное спин-орбитальное расщепление элементов, из которых состоит квазидвумерная система. В случае ультратонких слоев алюминия это значения большие, чем значение атомного спин-орбитального расщепления $\sim 22 - 25$ мэВ для Al $3p$ [147; 148].

Известно, что контакт графена с тяжелыми металлами может приводить к индуцированному гигантскому эффекту Рашбы в графене [12; 14; 149; 150]. При этом, главную роль в индуцированном подложкой эффекте играет гибридизация π состояний графена и d состояний тяжелого металла [14], а величина спинового расщепления по типу Рашбы остается постоянной в окрестности \bar{K} точки [12; 14]. Теоретические работы [121; 151; 152], рассматривающие спин-орбитальное взаимодействие по типу Рашбы, также подтверждают сохранение величины расщепления в окрестности \bar{K} точки, но при этом не учитывают влияние подложки. Гамильтониан графена с членом спин-орбитального взаимодействия Рашбы H_R в \bar{K} и \bar{K}' долинах и его собственные значения $E(\mathbf{k})$ определяются следующим выражением [153]:

$$H_R = \frac{\lambda_R}{2}(\tau\sigma_x s_y - \sigma_y s_x), \quad (1.6)$$

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\nu \cdot \mu}{2}(\sqrt{\lambda_R + 4(\hbar v_F k)^2} - \mu\lambda_R), \nu, \mu = \pm 1,$$

$\tau = \pm 1$ соответствует двум не эквивалентным долинам \bar{K} и \bar{K}' , $\sigma_{x,y}$ и $s_{x,y}$ - матрицы Паули, обозначающие псевдоспин (действуют на A,B подрешетки) и реальный спин, произведение $\nu \cdot \mu$ определяет электронные и дырочные подзоны. На рис. 1.5 показаны данные спин-ФЭСУР эксперимента с моделью спинового расщепления по типу Рашбы. Вне области гибридизации π состояний графена и $5d$ состояний золота величина спинового расщепления π состояний графена достигает значения ~ 100 мэВ, а само расщепление называется в работе [12] гигантским расщеплением Рашбы.

В теоретических работах [154–156], в которых рассматривалась муаровая суперструктура с подложкой, было показано значительное увеличение величины расщепления только в области гибридизации с d состояниями металла. Обнаруженное противоречие до сегодняшнего дня не было разрешено, поскольку требовало более детальных исследований структуры границы графен-металл, его отклонения от модельной структуры с плоским слоем тяжелого металла и

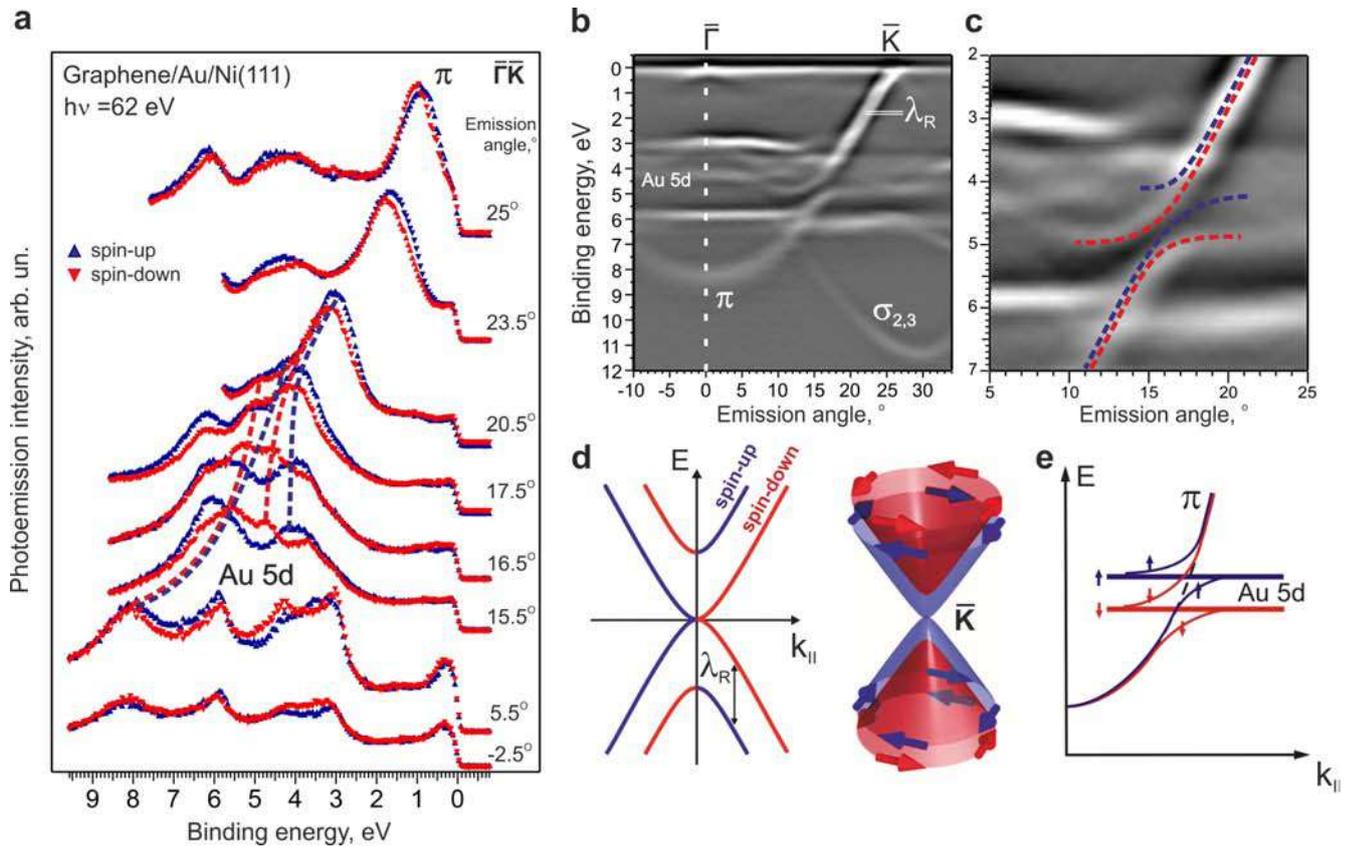


Рисунок 1.5 — (a) Серия спектров спин-ФЭСУР системы Gr/Au/Ni/W(110), измеренных при различных полярных углах относительно нормали к поверхности в направлении $\bar{\Gamma}\bar{K}$ зоны Бриллюэна графена. Карта интенсивности ФЭСУР в виде второй производной $d^2N(E, k_{\parallel})/dE^2$ в том же направлении (b), включая область гибридизации π состояний графена и $5d$ состояний золота в укрупненном масштабе (c). Модель спинового расщепления π состояний графена по типу Рашбы вне области пересечения дисперсионных зависимостей π состояний графена и $5d$ состояний золота (d) и модель спин-зависимого эффекта “непересечения” дисперсионных зависимостей состояний графена и золота (e).

разработку новых теоретических моделей. В связи с этим, в Главе 6 будут рассмотрены причины гигантского эффекта Рашбы в графене на примере системы Gr/Pt/SiC.

Несмотря на то что индуцированное спин-орбитальное взаимодействие по типу Рашбы не может привести к фазе КСЭХ, его комбинация с магнитным обменным взаимодействием может привести к уникальным характеристикам электронной структуры для создания спин-поляризованных токов в спинтронике.

Еще в 1928 г. Вернер Гейзенберг пришел к выводу, что ферромагнитный порядок должен иметь электростатическое происхождение, реализуемое на

квантовомеханическом уровне, в связи с малостью чисто магнитных взаимодействий [157]. Он обнаружил, что кулоновское отталкивание между электронами

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad (1.7)$$

в сочетании с принципом Паули дает сильное эффективное поле, согласующееся с экспериментом. Если рассмотреть систему подобную молекуле водорода, состоящую из двух электронов и их атомных орбиталей Φ_L и Φ_R , то оценка кулоновского взаимодействия $E_C = \int \Psi_{\pm}^* U \Psi_{\pm} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$, где Ψ_{\pm} - симметричные и антисимметричные комбинации волновых функций, дает энергетическое расщепление $\pm J_{ex}$:

$$J_{ex} = \int \Phi_L^*(\mathbf{r}_1) \Phi_R^*(\mathbf{r}_2) U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \Phi_R(\mathbf{r}_1) \Phi_L(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (1.8)$$

Таким образом, когда два соседних атома имеют неспаренные электроны, то параллельность/антипараллельность спинов электронов влияет на то, могут ли электроны иметь одну и ту же орбиталь в результате обменного взаимодействия. Если обменный интеграл J_{ex} положителен, то энергия ферромагнитного (FM) состояния ниже, чем энергия антиферромагнитного (AFM) состояния, что способствует выравниванию направлений спинов $\uparrow\uparrow$. Поскольку обменное взаимодействие имеет электростатическое происхождение, то оказалось, что оно имеет правильный порядок величины, чтобы объяснить ферромагнетизм.

Рассмотрим наиболее простую модель магнитных материалов – модель Стонера [158] формирования зонного магнетизма. На рис. 1.6 показано изменение плотности состояний парамагнитного металла при приложении внешнего магнитного поля B_{ext} , которое в первую очередь приводит к появлению расщепления Зеемана для состояний со спином-вверх и со спином-вниз $\Delta E = 2\mu_B B_{ext}$, где $\mu_B = e\hbar/2m_e$ – магнетон Бора. Переворот спина для некоторых состояний вблизи уровня Ферми E_F восстанавливает общую энергию Ферми для обеих спиновых подсистем, что приводит к появлению общего магнитного момента $M = N_{\uparrow} - N_{\downarrow}$. Модель предсказывает ферромагнетизм для высоких плотностей состояний на уровне Ферми (для переходных d металлов), когда парамагнитное состояние становится нестабильным, и выполняется критерий Стоунера $n(E_F) > 1/I$, где I – параметр электрон-электронного взаимодействия. В случае переходных металлов, где важны как продольные, так и поперечные магнитные флуктуации, наиболее подходящей моделью для описания магнетизма и расчета

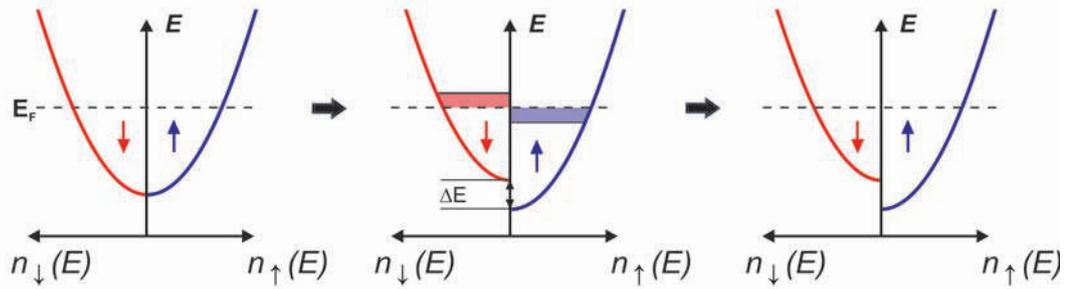


Рисунок 1.6 — Плотность состояний $n(E_F)$ с разрешением по спину для парамагнитного металла: без внешнего магнитного поля, с внешним магнитным полем и после “выравнивания” уровня Ферми в результате переворота спинов.

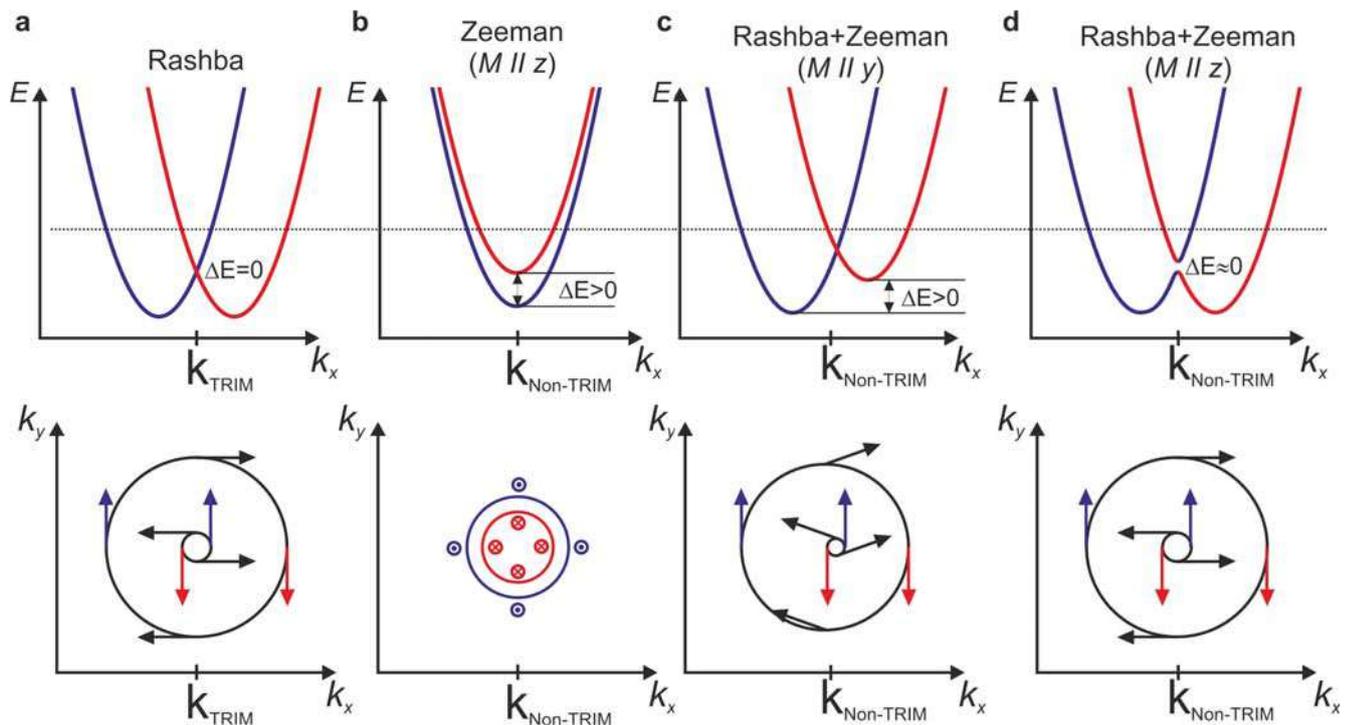


Рисунок 1.7 — Эскизы зон поверхностных состояний для k точек без нарушения (a) и с нарушением (b,c,d) симметрии обращения времени, типа Рашбы и типа Зеемана, соответственно. Красным и синим цветами показана ориентация спина в $-y$ и $+y$ направлениях для двух веток поверхностных состояний.

значения точки Кюри является модель Хаббарда. Мы рассмотрим ее на примере суператомного графена в следующем разделе.

Итак, вернемся к рассмотрению влияния комбинации спин-орбитального и магнитного обменного взаимодействий на электронную структуру твердого тела. Было показано, что симметрия обращения времени T играет существенную роль в формировании спиновой текстуры поверхностных состояний. На рис. 1.7 проиллюстрированы дисперсионные соотношения свободного электронного газа с полями Рашбы и Зеемана. Поверхностное состояние Рашбы возникает при

волновом векторе k_{TRIM} (или соответствующем импульсе $p = \hbar k_{TRIM}$), который является инвариантным относительно обращения времени (TRIM), при этом имеет место двойное вырождение в точке k_{TRIM} согласно теореме Крамерса ($\Delta E(k_{TRIM}) = 0$). Напротив, поверхностные состояния зеемановского типа [159; 160] существуют в точках с отсутствием TRIM и с $\Delta E(k_{non-TRIM}) > 0$, как показано на рис. 1.7 (b). Если поле Зеемана направлено параллельно поверхности, то в этом случае дисперсионные соотношения состояний типа Рашбы претерпевают изменения: появляется асимметричное спиновое расщепление вблизи $k_{non-TRIM}$ точки (рис. 1.7 (c)), аналогично предсказанному для π состояний графена в статье [108]. В случае поля Зеемана перпендикулярного поверхности двумерного электронного газа, спиновая текстура характерная для Рашба газа в целом сохранится, однако вблизи $k_{non-TRIM}$ точки появится компонента спина перпендикулярная поверхности, вдоль z направления. Похожие спиновые текстуры в форме “ежа” были обнаружены в Gr/Au/Fe в статье [150], в V-допированном BiTeI [161] и в Sn/SiC(0001) [162]. Спиновая текстура “ежа” позволит расширить применение графена и других квазидвумерных систем в электронике, но только при условии подстройки уровня Ферми в область запрещенной зоны, например, путем изменения концентрации Au под графеном или путем адсорбции атомов на поверхность квазидвумерной системы. Наличие электронных состояний на поверхности Ферми с определенным направлением спина обеспечит генерацию спин-поляризованных токов при приложении электрического поля [153].

Комбинация спин-орбитального и магнитного обменного взаимодействий может быть реализована при гибридизации поверхностных состояний квазидвумерной системы с состояниями подложки. Как показано на рис. 1.8, при пересечении зон спин-расщепленных состояний по типу Рашбы и обменно-расщепленных зон объемного состояния или квантового электронного состояния имеет место спин-зависимый эффект непересечения, приводящий к асимметричной зонной структуре с запрещенными зонами [163]. Формирование асимметрично расположенных запрещенных зон в результате такого взаимодействия, в свою очередь, открывает возможность для наблюдения таких транспортных эффектов, как анизотропия магнитосопротивления и индуцированная током намагниченность [163].

В заключение важно отметить, что не только спин-орбитальное и магнитное обменное взаимодействия приводят к спиновому расщеплению электронных состояний, но и нарушение симметрии инверсии в двумерных гексагональных

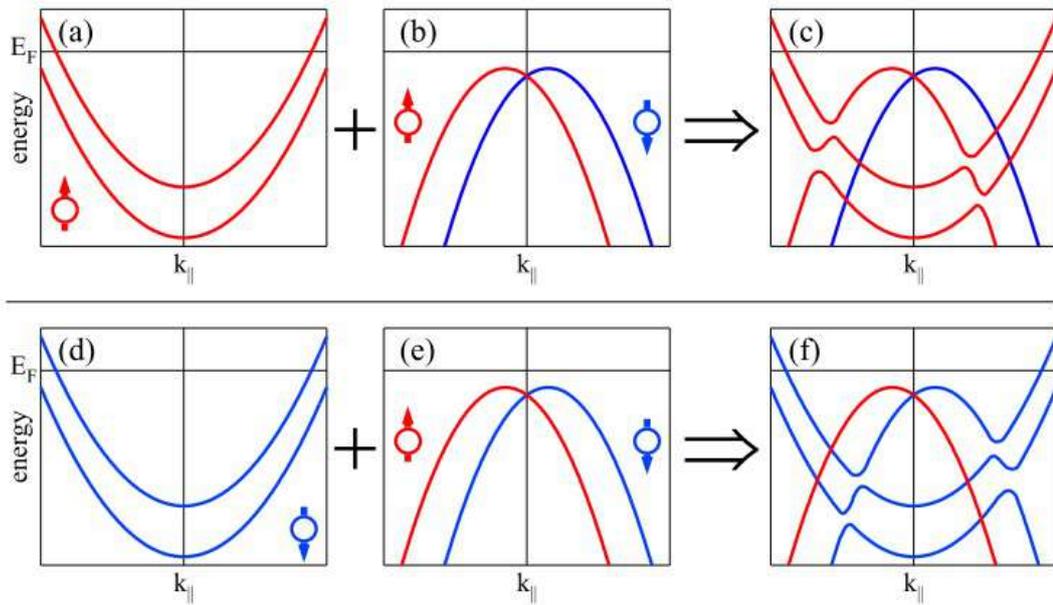


Рисунок 1.8 — Схематическое изображение взаимодействия спин-поляризованных КЭС ((a) и (d)) и спин-расщепленных поверхностных состояний по типу Рашбы ((b) и (e)). В зависимости от ориентации спина КЭС, спин-селективная гибридизация с поверхностными состояниями приводит к асимметричной $k \leftrightarrow -k$ зонной структуре на (c) и (f). Рисунок взят из [163].

структурах может приводить к аномальному долинному эффекту Холла, связанному с появлением поперечной проводимости вследствие различного поведения носителей зарядов, электронов и дырок, в зависимости от принадлежности к противоположным \bar{K} и \bar{K}' долинам. Например, графен, силицен и другие квазидвумерные структуры могут быть использованы в спиновых фильтрах на основе эффекта спин-долинного рассеяния на неэквивалентных подрешетках двумерной гексагональной структуры и неэквивалентных магнитных моментах в противоположных долинах, а также в других устройствах валлейтроники, основанных на зависимых от долины эффектах фазы Берри [164; 165]. На рис. 1.9 показан способ генерации и детектирования долинной поляризации. Приложенное электрическое поле E_y в плоскости рисунка приводит к аккумуляции электронов на противоположных краях образца с противоположными индексами долины, то есть химический потенциал имеет различные значения в противоположных долинах ($\mu_1 \neq \mu_2$). Протекающий ток $j_x \sim (\mu_1 - \mu_2)E_y$ может быть зарегистрирован в виде поперечного напряжения Холла, возникающего на краях образца. В Главе 7 будет представлена новая квазидвумерная система на основе ферромагнитного графена с нарушением инверсионной симметрии, приводящим к

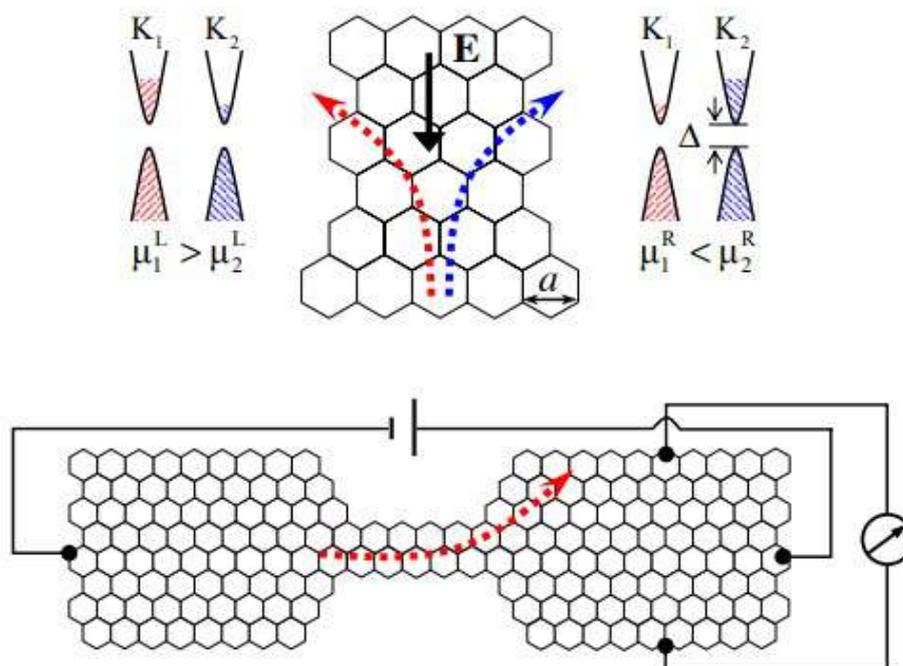


Рисунок 1.9 — Схема генерации и детектирования долиной поляризации. В нижней части рисунка показан способ детектирования тока, поляризованного по долине, в виде поперечного напряжения Холла. Рисунок взят из [164].

проявлению напряжения Холла при облучении циркулярно-поляризованным инфракрасным излучением (эффект Холла циркулярного дихроизма).

1.2 Эффект магнитной близости

Эффект магнитной близости ван-дер-ваальсовых материалов с магнитными материалами является одним из наиболее успешно применяемых для усиления обменного взаимодействия [166–169] и получения новых систем с топологическими свойствами [87; 170]. Усиление обменного взаимодействия в слое атомов немагнитного материала на магнитном металле было исследовано О. Крупиным на примере системы металл-оксидного поверхностного слоя $p(1 \times 1)\text{O}/\text{Gd}(0001)$ [106]. В работе было показано, что в приповерхностном слое формируются обменнорасщепленные интерфейсные состояния, которые являются дополнительно расщепленными вследствие спин-орбитального взаимодействия по типу Рашбы. Усиление спин-орбитального взаимодействия было связано с асимметрией волновой функции интерфейсных состояний вблизи ато-

мов Gd и, соответственно, с наличием эффективного градиента электрического поля. Предложенная в работе схема спинового расщепления для состояний почти свободных электронов при наличии как эффекта Рашбы, так и ферромагнитной намагниченности была проверена в работах [107; 108]. Однако, существенное спиновое расщепление π состояний графена обнаружено не было (менее 45 мэВ) [108], что говорит об отсутствии как гигантского расщепления Рашбы в графене, так и его намагниченности в целом (отсутствие обменного расщепления π состояний в $\bar{\Gamma}$ точке). Отсутствие эффекта близости при контакте с магнитными $3d$ металлами привело к дальнейшему поиску систем на основе графена и ферромагнитных и антиферромагнитных соединений [170; 171].

Контакт графена со слоистым антиферромагнетиком Cr_2O_3 был успешно использован в теоретическом исследовании для достижения топологической фазы в графене [93]. При этом изменение намагниченности в тонком слое антиферромагнетика, которое может быть реализовано электрическим способом, приводило к переходу между различными топологическими фазами: от фазы КАЭХ с намагниченностью перпендикулярно поверхности графена до фазы КД-ЭХ с намагниченностью вдоль поверхности через фазу квантового аномального эффекта Холла с долинной поляризацией (VP-QAHE). Такой набор топологических фаз может наблюдаться и при пересечении антиферромагнитной доменной стенки. Таким образом, было показано, что непосредственный контакт с атомами хрома приводит к усилению спин-орбитального и обменного взаимодействий в графене с возможностью получения различных топологических фаз.

Другим способом воздействия на электронную структуру графена предлагалось содопирование графена атомами магнитных $3d$ металлов и атомами бора в определенных местах, что теоретически приводило к усилению собственного спин-орбитального взаимодействия и возможности наблюдения КАЭХ фазы в графене [172]. В работах [173; 174] показано, что для низких концентраций допирования графена атомами бора (< 5 ат. %) происходит замещение атомов углерода только в одной из подрешеток графена. Указанных концентраций атомов бора достаточно для получения КАЭХ фазы в графене [172], но расположение точки Дирака существенно глубже уровня Ферми требует прикладывания напряжения затвора для смещения точки Дирака. Изготовление контакта затвора, как и отказ от монокристаллической подложки существенно затрудняет дальнейшую реализацию устройства на основе содопированного графена.

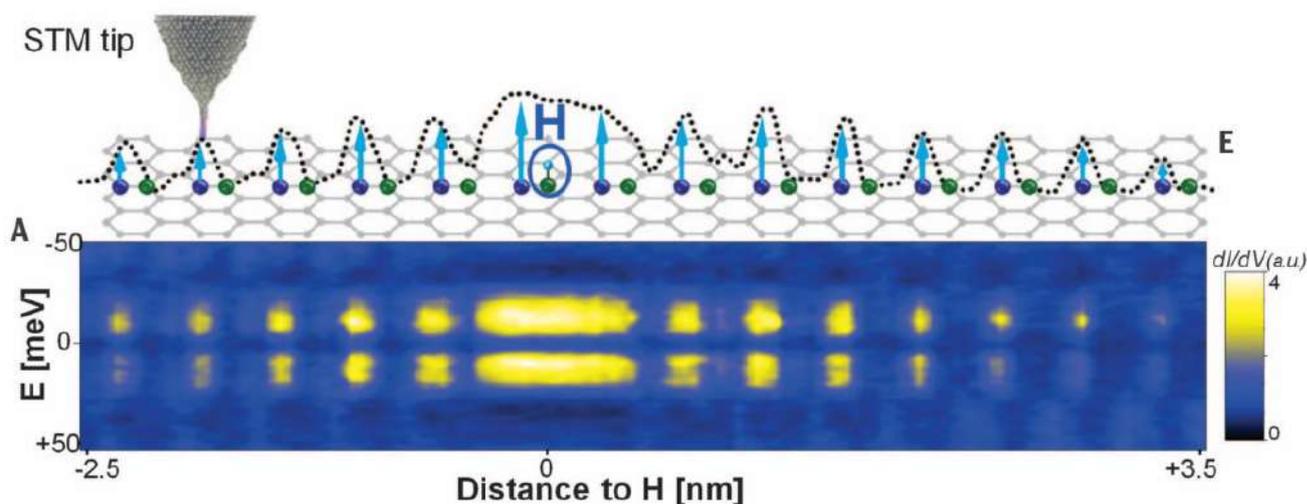


Рисунок 1.10 — Карта проводимости $dI/dV(x,E)$ вдоль прямой линии, проходящей через адсорбированный атом водорода. Спектры были получены при сопротивлении туннельного перехода 3 ГОм ($U_t = 100$ мВ, $I_t = 33$ пА). Рисунок взят из [175].

С другой стороны, намагниченность в графене может появиться при контакте с немагнитными атомами, например, при адсорбции атомов водорода на поверхность графена [138; 175] или при расположении второго слоя графена с поворотом на небольшой угол в плоскости поверхности по отношению к первому слою графена, в так называемом скрученном графене [176]. Если мы удалим одну p_z орбиталь из графеновой π зоны, то двойное заполнение π состояния двумя электронами с различными спинами будет невозможно вследствие электростатического Кулоновского расталкивания (потребуется дополнительная энергия U для заполнения состояния). Это приведет к заполнению π состояния только одним электроном и суммарному магнитному моменту [177]. Как оказалось, метод СТМ/СТС является довольно чувствительным методом для детектирования локальной плотности состояний вблизи дефектов и подтверждения магнитного момента $\sim 0,1\mu_B$ на атомах графеновой подрешетки в области адсорбированного атома Н при сравнении с теоретической кривой [175]. На рис. 1.10 представлена карта проводимости, представляющая собой набор СТС кривых, измеренных в режиме постоянного тока при сканировании вдоль прямой линии. Как на СТМ кривой, так и на карте визуализируется только одна подрешетка графена, которая согласно результатам ТФП расчета имеет однонаправленные магнитные моменты перпендикулярные поверхности. Наличие магнитных моментов на атомах углерода подтверждается регистрацией спинового расщепления ~ 20 мэВ на карте проводимости. При этом, для наблюдения

макроскопической намагниченности в графене требуется адсорбция атомов водорода на одну из подрешеток. В связи с тем, что атомы водорода могут адсорбироваться на разных подрешетках даже при низких концентрациях, получить намагниченный графен путем адсорбции весьма затруднительно. Поворот графеновых слоев относительно друг друга для получения намагниченного графена по большой площади оказался более перспективным, но был выполнен путем эксфолиации графена [176], что имеет технологические трудности в рамках промышленного производства. По этой причине в Главе 7 будет представлено всестороннее исследование ферромагнитного эпитаксиального графена на больших площадях образца $\sim 100 \times 100$ нм² и показана визуализация только одной подрешетки графена методами СТМ/СТС.

В работе [178] была предсказана возможность антиферромагнитного упорядочения на подрешетках графена на примере суператомного графена с большой элементарной ячейкой. В графене были искусственно созданы пустоты, а оборванные связи атомов углерода пассивированы атомами водорода (см. рис. 1.11 (а)). В таком материале наблюдалось состояние изолятора Мотта с формированием запрещенной зоны 0,6 эВ вследствие сильного кулоновского отталкивания (рис. 1.11 (b)), при этом атомы подрешеток суператомного графена были намагничены противоположным образом. Было показано, что кривизны Берри имеют противоположный знак для разных долин, спинов и валентной зоны/зоны проводимости. Обнаруженная уникальная хиральность по отношению к спин-вверх и спин-вниз состояниям одной долины позволила предсказать эффект Холла циркулярной поляризации (рис. 1.11 (c-d)): полярность напряжения Холла зависит от знака поляризации падающего циркулярно поляризованного излучения. Для более детального исследования зонной структуры, авторами работы был выполнен расчет гексагональной двумерной структуры методом сильной связи по модели Хаббарда [179], гамильтониан которой может быть выражен следующим образом:

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle \alpha} (\hat{c}_{i\alpha}^\dagger \hat{c}_{j\alpha} + \hat{c}_{j\alpha}^\dagger \hat{c}_{i\alpha}) + U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow}, \quad (1.9)$$

где $\hat{c}_{i\alpha}^\dagger$ ($\hat{c}_{i\alpha}$) – фермионный оператор, который создаёт (уничтожает) электрон в i узле со спином α (\uparrow, \downarrow), и аналогичный для узла j , t – параметр перескока, $\hat{n}_{i\alpha}$ – оператор спиновой плотности ($\hat{n}_{i\alpha} = \hat{c}_{i\alpha}^\dagger \hat{c}_{i\alpha}$) и U – сила отталкивания электронов в узле. Полученные результаты хорошо согласовывались с результатами,

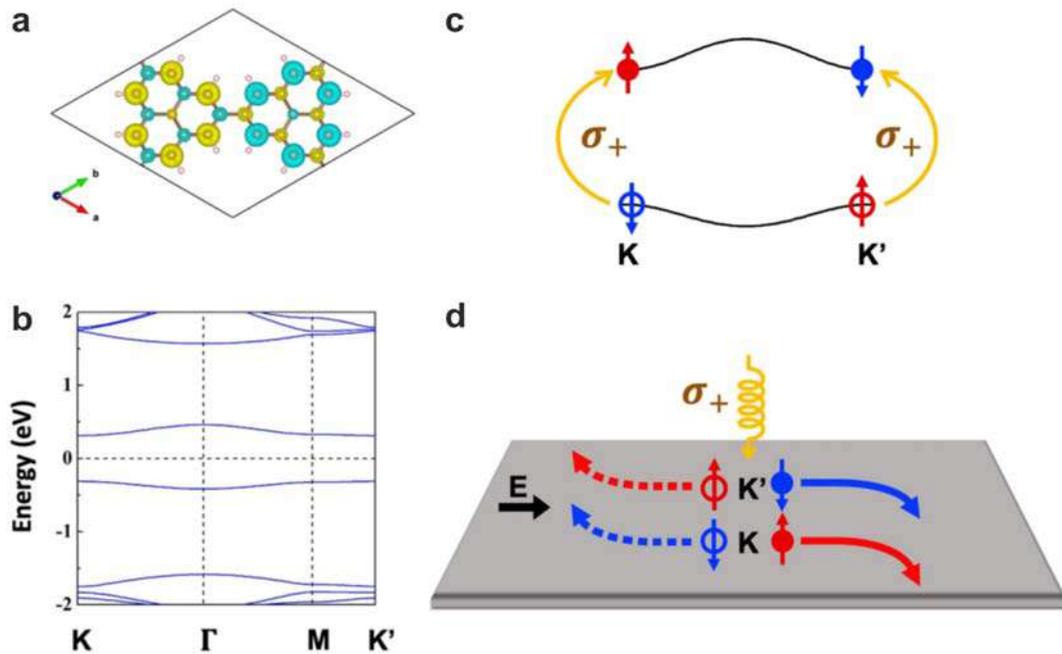


Рисунок 1.11 — (a) Атомная структура суператомного графена, где коричневые сферы представляют собой атомы углерода, а светло-розовые сферы представляют собой атомы водорода, с пространственным распределением разности спиновой плотности $(\rho_{\text{up}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{down}}(\mathbf{r}))/2$, где желтый и голубой цвета обозначают положительные и отрицательные изоповерхности. (b) Зонная структура суператомного графена. (c) Схематическая иллюстрация возбужденных электронных состояний суператомного графена циркулярно-поляризованным излучением с σ_+ поляризацией. Электрон со спином вверх/вниз возбуждается в зону проводимости в долине \bar{K}/\bar{K}' , а дырка со спином вниз/вверх остается в валентной зоне. (d) Эффект Холла циркулярного дихроизма электронов и дырок, возбужденных σ_+ излучением. Электроны со спином вверх/вниз из долины \bar{K}/\bar{K}' накапливаются на нижнем/верхнем крае образца. Рисунок взят из [178].

полученными методом ТФП, при следующих параметрах: $t = 0,1$ эВ и $U = 0,63$ эВ. Модель Хаббарда описывает переход проводник-изолятор, который определяется конкуренцией между кулоновским отталкиванием (U) и кинетической энергией (t). В случае суператомного графена критерий перехода в состояние изолятора Мотта выполнен $U/t > 4,3$ [180], что приводит к открытию запрещенной зоны в точке Дирака и антиферромагнитному упорядочению на подрешетках суператомного графена.

На основании приведенных выше результатов можно сделать вывод, что управление магнитными свойствами квазидвумерных материалов возможно с использованием эффекта магнитной близости с соединениями, включающими

себя магнитные элементы, и с адатомами водорода и других элементов. Но следует отметить, что и спин-орбитальное взаимодействие открывает новый путь к электрическому контролю магнитных свойств, например, дает возможность манипуляции намагниченностью адатомов. Поскольку орбитальным движением электрона можно управлять с помощью внешних электрических полей, то приложении перпендикулярного электрического поля к поверхности графена с адсорбированными атомами $5d$ переходных металлов приводит к повороту намагниченности адатомов из плоскости поверхности к перпендикулярному направлению вследствие магнитоэлектрического эффекта [181]. В целом, гибридная система испытывает топологический фазовый переход металл-диэлектрик. Для внеплоскостной намагниченности атомов $5d$ металлов число Черна всех занятых состояний принимает целое значение $+2$, что означает наличие двух бездиссипативных и топологически защищенных краевых состояний на каждой стороне графеновой ленты с адатомами. Данные системы являются кандидатами для проведения дальнейших транспортных измерений.

В связи с тем, что для наблюдения квантового спинового и аномального эффектов Холла в графене и графеноподобных материалах требуется индуцированное спин-орбитальное взаимодействие, а для квантового аномального эффекта Холла и намагниченность двумерного слоя, представляется важным изучение электронной структуры с целью разделения вкладов спин-орбитального и магнитного обменного взаимодействий в графене.

1.3 Квантовый аномальный эффект Холла

Эффект Холла был открыт Эдвином Гербертом Холлом в 1879 г. Данный эффект приводит к разделению протекающего тока во внешнем магнитном поле на его составляющие из положительно заряженных частиц и из отрицательно заряженных частиц и может быть измерен в виде поперечного напряжения на образце (см. рис. 1.12 (а)). Позднее аномальный эффект Холла без приложения внешнего магнитного поля наблюдался в ферромагнитных материалах самим же Холлом. Эти эффекты наблюдались на макроскопическом уровне, и спустя столетие были открыты новые разновидности эффекта Холла на микроскопическом

уровне (см. рис. 1.12 (с-h)). В 1980 г. Клаусом фон Клитцингом был открыт квантовый эффект Холла (КЭХ) в структуре кремниевого полевого транзистора металл-оксид-полупроводник [183], заключающийся в квантовании поперечного сопротивления или проводимости двумерного электронного газа при низких температурах и в сильных магнитных полях. Поперечное сопротивление растет ступенчатым образом с увеличением магнитного поля и имеет плато, когда уровень Ферми располагается между уровнями Ландау – энергетическими уровнями заряженной частицы в магнитном поле $E(n) = E_0 + \hbar\omega_c(n + 1/2)$ (циклотронная частота $\omega_c = eB/m^*$):

$$R_{xy} = \frac{V_{Hall}}{I_x} = \frac{h}{e^2\nu}, \quad (1.10)$$

где ν принимает целые или дробные значения для целочисленного КЭХ или дробного КЭХ, соответственно. Фактор заполнения ν определяется по формуле как отношение плотностей состояний на единицу площади для двумерного электронного газа и для уровней Ландау:

$$\nu = \frac{n_{2D}}{n_B} = \frac{h}{eB}n_{2D}. \quad (1.11)$$

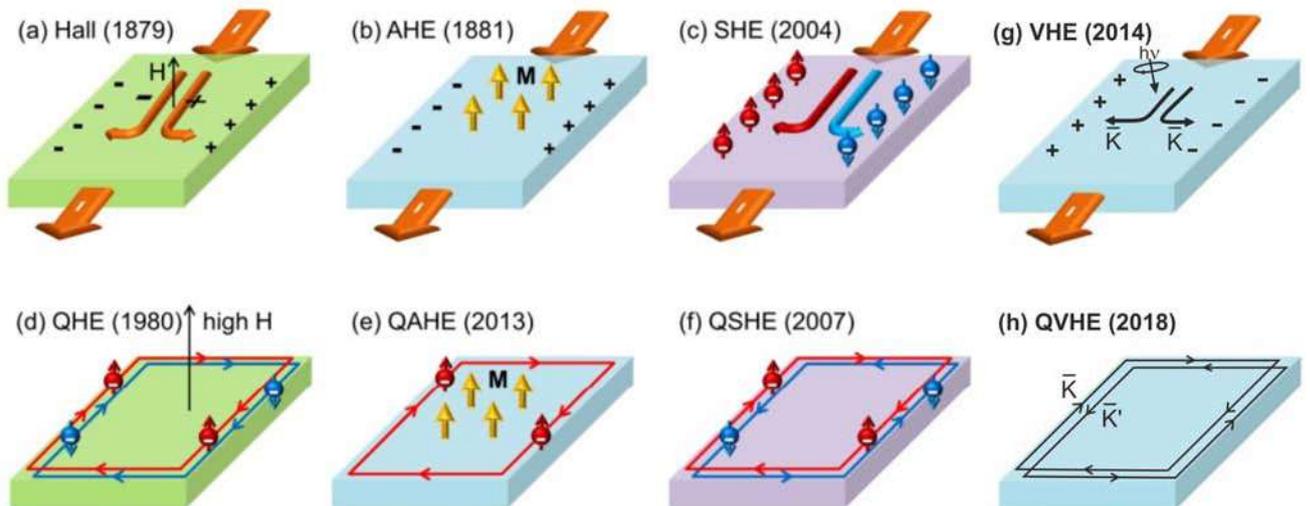


Рисунок 1.12 – Семейство эффектов Холла: эффект Холла (a), аномальный эффект Холла (b), спиновый эффект Холла (c), квантовый эффект Холла (d), квантовый аномальный эффект Холла (e), квантовый спиновый эффект Холла (f), долинный эффект Холла с использованием циркулярного излучения (или эффект Холла циркулярного дихроизма) (g) и квантовый долинный эффект Холла (h). В скобках указан год открытия, H – внешнее магнитное поле и M – внутренняя спонтанная намагниченность. Часть рисунка (a) – (f) взята из [182].

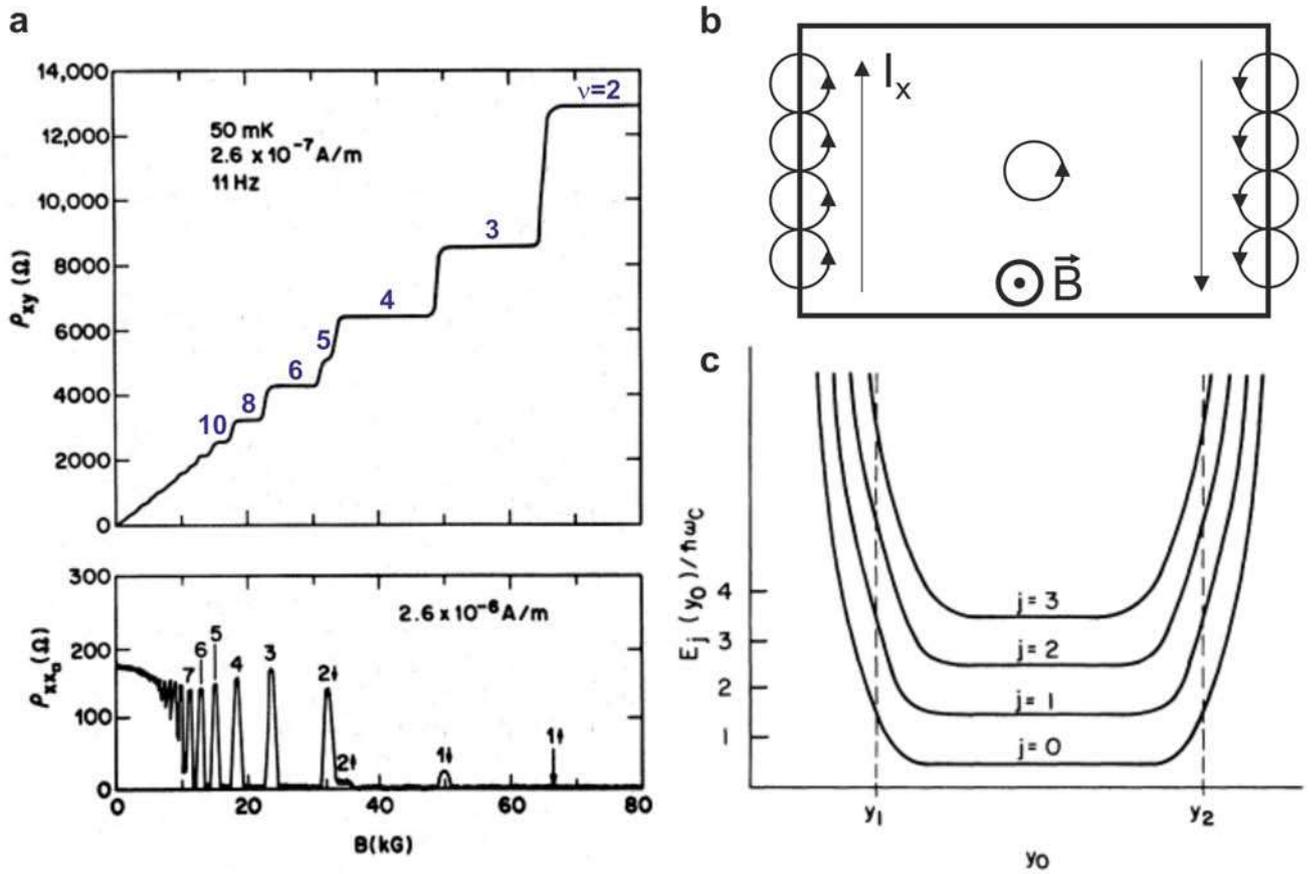


Рисунок 1.13 — Экспериментальные зависимости холловского сопротивления $R_H = \rho_{xy}$ и удельного сопротивления $\rho_{xx} \sim R_x$ гетероструктуры GaAs – Al_xGa_{1-x}As от величины магнитного поля при фиксированной плотности носителей, соответствующей напряжению на затворе $V_g = 0$ (a). Полуклассическое описание краевых состояний (b). Электроны сталкиваются с краем при движении по циклотронной орбите, что приводит к возникновению краевого тока. Поведение уровней Ландау вблизи краев образца в случае бесконечно высокой потенциальной ямы (c). Часть рисунка (a) взята из [184], (c) — из [185].

Типичные зависимости продольного и поперечного сопротивлений в целочисленном эффекте Холла показаны на рис. 1.13 (a). По мере увеличения магнитного поля уровни Ландау пересекают уровень Ферми, что приводит к резкому изменению продольного сопротивления R_x и увеличению холловского сопротивления R_H на величину h/e^2 . Продольное сопротивление становится очень малой величиной в области плато холловского сопротивления, то есть наблюдается протекание тока без рассеяния (диссипации) при низких температурах. В работе [185], было показано, что целочисленный квантовый эффект Холла может быть интерпретирован на основе модели краевых состояний. Действительно, у

краев образца циклотронные орбиты электронов разрываются (рис. 1.13 (b)), что приводит к формированию краевых состояний, которые и участвуют в продольном токе I_x . Причем при изменении полярности приложенного напряжения или направления магнитного поля ток будет протекать по противоположному краю образца. На рис. 1.13 (c) показаны уровни Ландау вблизи краев образца для модели потенциальной ямы. Ток переносимый каждым краевым состоянием I_x квантован и равен $(e/h)\Delta\mu$, где $\Delta\mu$ – разница значений электрохимического потенциала у краев образца ($eV_{Hall} = \Delta\mu$). В работах [186; 187] было обнаружено, что приобретение фазы Берри [188] частицами под воздействием магнитного поля ответственно за квантование проводимости в эффекте Холла. Квантовый эффект Холла, характеризующийся топологическим числом ν [189], стал первым примером реализации топологических свойств электронной структуры в эксперименте. Несмотря на большой потенциал бездиссипативных краевых состояний КЭХ для будущих электронных устройств, необходимость сильных магнитных полей и, как следствие, большой потребляемой мощности препятствует их дальнейшему применению.

В своей “игрушечной” модели [91] будущий нобелевский лауреат Д. Холдейн показал возможность наблюдения топологической фазы в двумерном гексагональном материале с неэквивалентными подрешетками и внешним неоднородным магнитным полем с нулевым полным потоком. Основными факторами определяющими наблюдение квантового аномального эффекта Холла стали нарушение симметрии подрешеток и симметрии обращения времени. Данная работа легла в основу понимания нового подкласса топологических изоляторов – двумерных изоляторов Черна, характеризующихся ненулевым числом Черна или хиральными краевыми состояниями на противоположных границах двумерного изолятора. При этом, аномальная проводимость Холла может быть рассчитана по формуле TKNN [93; 189]:

$$\begin{aligned} \sigma_{xy} &= \frac{e^2}{h} C = \frac{e^2}{h} \frac{1}{2\pi} \sum_n \int_{BZ} f_n \Omega^n(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = \\ &= -\frac{e^2}{h} \frac{1}{2\pi} \sum_n \int_{BZ} f_n \sum_{n' \neq n} \frac{2Im \langle \Psi_{n\mathbf{k}} | \mathbf{v}_x | \Psi_{n'\mathbf{k}} \rangle \langle \Psi_{n'\mathbf{k}} | \mathbf{v}_y | \Psi_{n\mathbf{k}} \rangle}{(\epsilon_{n'\mathbf{k}} - \epsilon_{n\mathbf{k}})^2} d\mathbf{k}, \end{aligned} \quad (1.12)$$

где h – постоянная Планка, C – число Черна всех занятых состояний, полученное интегрированием по \mathbf{k} -пространству кривизн Берри $\Omega_n(\mathbf{k})$, n – индекс зоны, f_n – функция распределения Ферми-Дирака, $\mathbf{v}_{x,y} = dH/dk_{x,y}$ – оператор скорости, $\epsilon_{n\mathbf{k}}$

и Ψ_{nk} - собственные значения и собственные функции гамильтониана в заданной точке \mathbf{k} в пределах зоны Бриллюэна.

Инвариант Черна (число Черна) можно физически объяснить в терминах геометрической фазы или фазы Берри волновых функций Ψ_{nk} . Когда мы проходим по замкнутому контуру C в пространстве \mathbf{k} векторов, накапливается калибровочно-инвариантная фаза Берри $\gamma = \oint_C i \langle \Psi_{nk} | \nabla_{\mathbf{k}} | \Psi_{nk} \rangle d\mathbf{k}$, где аргумент интеграла $A_n = i \langle \Psi_{nk} | \nabla_{\mathbf{k}} | \Psi_{nk} \rangle$ - связность Берри. Используя теорему Стокса, фазу Берри γ можно выразить как поверхностный интеграл еще одной величины Ω^n , которая является кривизной Берри (или полем Берри) и определяется как ротор связности Берри ($\Omega^n = \nabla \times A_n$). Таким образом, инвариант Черна - это целое число, учитывающее полный поток поля Берри в зоне Бриллюэна, а сама формула проводимости 1.12 является упрощенным выражением формулы Кубо для квазидвумерной периодической системы, определяющей линейную реакцию наблюдаемой величины на зависящее от времени возмущение [190].

Квантовый аномальный эффект Холла был открыт в 2013 г. в тонких пленках Cr-допированного магнитного топологического изолятора $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ [47]. При нулевом магнитном поле аномальное сопротивление Холла в зависимости от напряжения затвора достигает предсказанного квантованного значения h/e^2 (~ 25.8 кОм), что сопровождается значительным падением продольного сопротивления (см. рис. 1.14 (b)). Таким образом, существование краевых токов подтверждается практически нулевым продольным сопротивлением для намагниченного образца. В сильном магнитном поле продольное сопротивление исчезает, тогда как сопротивление Холла остается на квантованном значении (см. рис. 1.14 (e-f)). Данное поведение доказывает, что система находится в одном и том же состоянии квантового эффекта Холла в магнитных полях до ~ 18 Тл, что и при нулевом поле.

Было обнаружено, что допирование атомами магнитных элементов других 3D топологических изоляторов, включая исследуемые в Главе 4 магнитно-допированные ТИ [182; 191; 192], также индуцирует магнетизм и нарушает T симметрию, т. е. в результате допирования образуется изолятор Черна. Трехмерные топологические изоляторы характеризуются дираковскими поверхностными состояниями, которые формируются в запрещенной зоне ТИ (рис. 1.15). Допирование атомами магнитных элементов приводит к появлению намагниченности и открытию запрещенной зоны для поверхностных состояний, в которой формируется краевое одномерное состояние, участвующее в проводимости Холла.

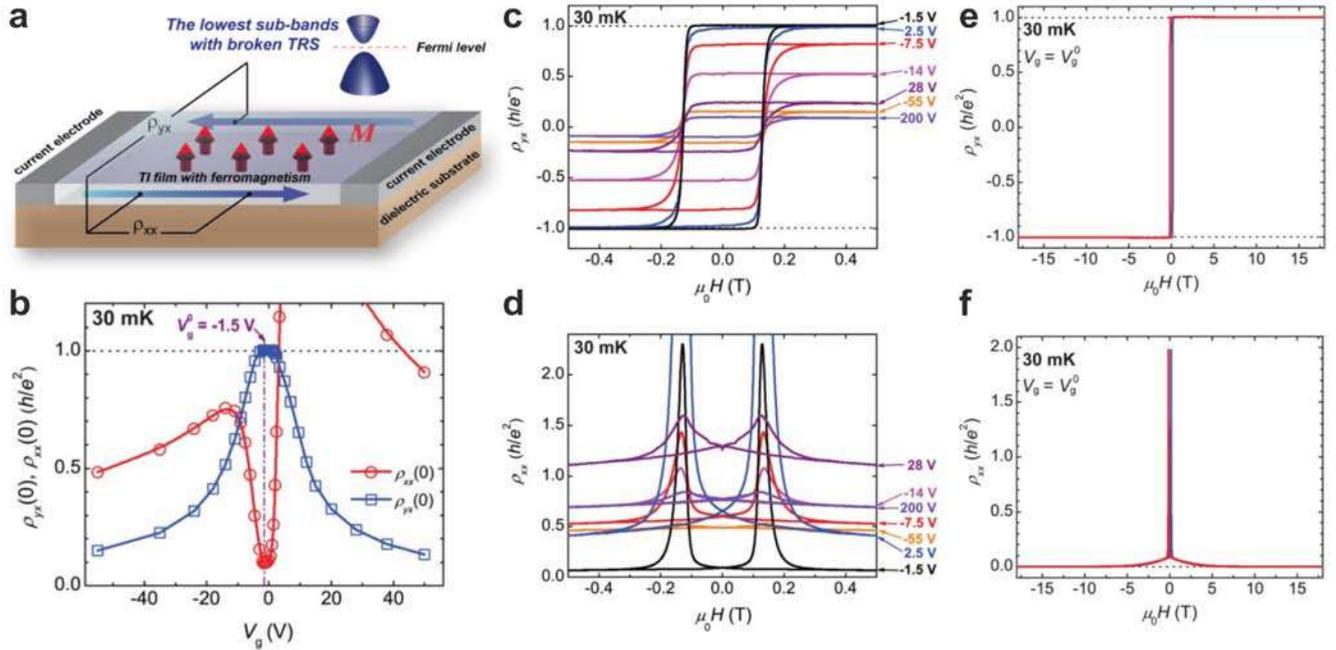


Рисунок 1.14 — Схематическое изображение (а), иллюстрирующее эффект КАЭХ в тонкой пленке Cr-допированного ТИ $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$. Направление намагничивания (M) показано красными стрелками. Химический потенциал пленки контролировался с помощью напряжения затвора, приложенного к обратной стороне диэлектрической подложки. Зависимость продольного и поперечного удельных сопротивлений $\rho_{xx}(0)$ (красные окружности) и $\rho_{yx}(0)$ (синие квадраты) от напряжения затвора V_g (b). Зависимость $\rho_{yx}(0)$ (c) и $\rho_{xx}(0)$ (d) от магнитного поля при различных V_g . Зависимость $\rho_{yx}(0)$ (e) и $\rho_{xx}(0)$ (f) от магнитного поля, включая область сильных магнитных полей, при постоянной V_g^0 , соответствующей нейтральному заряду образца. Рисунок взят из [47].

Классическая версия аномального эффекта Холла была обнаружена в графене при контакте с адсорбированными атомами Eu [193] или тонкими слоями EuO [194]. Данные эксперименты подтверждают возможность намагничивания графена ферромагнитным образом в результате эффекта близости. Для наблюдения квантовой версии аномального эффекта Холла требуется хорошее эпитаксиальное соответствие слоев и определенное соотношение спин-орбитального и обменного взаимодействий в графене. В публикации [195] был предсказан квантовый аномальный эффект Холла в графене путем расчета чисел Черна для эталонных систем. Учет обменного поля в виде шахматного порядка выявил квантовый аномальный эффект Холла в плоском графене с числом Черна $S = 1$, с одним спиновым краевым состоянием на границе нанополоски графена. Примечательно, что сочетание внутренней спин-орбитального взаимодействия и

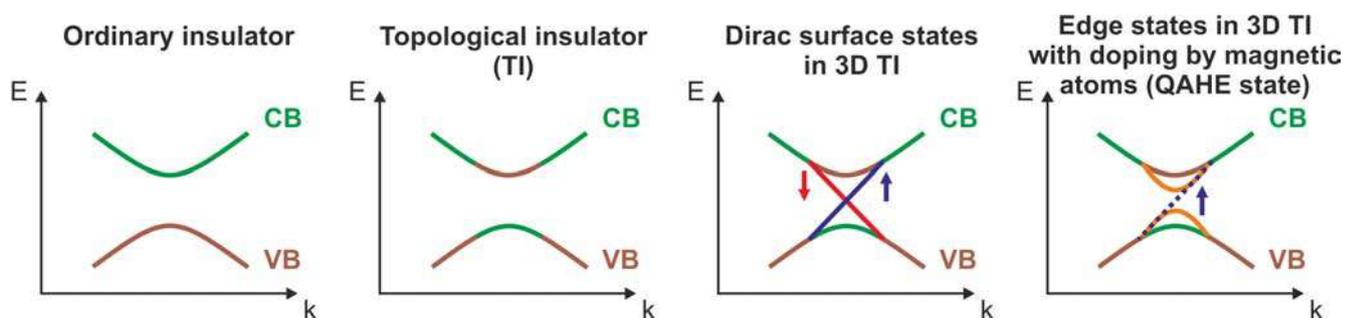


Рисунок 1.15 — Сравнение электронной структуры тривиального изолятора и топологических изоляторов. Коричневым и зеленым цветами показаны валентная зона и зона проводимости. В топологическом изоляторе происходит инверсия между этими зонами в результате сильного спин-орбитального взаимодействия. Красными и синими сплошными линиями показаны квазидвумерные поверхностные состояния фермионов Дирака, а пунктирной линией – краевое одномерное состояние.

однородного обменного взаимодействия дает топологически защищенные геликоидальные состояния, спин которых противоположный на противоположных зигзагообразных краях. Поворот намагниченности из перпендикулярного направления к плоскости в плоскость делает систему тривиальной, таким образом позволяя управлять топологическими фазовыми переходами. Авторы работы показали, что в графене на изинговском антиферромагнетике MnPSe_3 реализуется модель шахматного обменного взаимодействия даже в случае несоразмерности гексагональной решетки атомов Mn и графена. В дальнейшем, в экспериментальной работе [196] был обнаружен квантовый аномальный эффект Холла в графене при контакте с антиферромагнетиком CrPS_4 вплоть до комнатной температуры.

Интерес к квазидвумерным системам, в которых реализуется КАЭХ эффект, связан не только с возможностью создания новых энергоэффективных и быстродействующих устройств электроники, но и возможностью создания кубитов топологического квантового компьютера на основе энионов, двумерных квазичастиц, обладающих промежуточными статистическими свойствами между бозонами и фермионами [197]. В недавних публикациях дробный квантовый аномальный эффект Холла был обнаружен в сверхрешетках на основе скрученных слоев MoTe_2 и пятислойного ромбоэдрического графена и гексагонального нитрида бора [198; 199]. Существование плоских зон с высоким числом Черна указывает на возможность более экзотических состояний дробного аномального

эффекта Холла с неабелевыми энионами, на основе которых могут быть реализованы топологические квантовые вычисления [200].

Обобщая рассмотренные результаты исследований в области синтеза и управления электронной спиновой структурой квазидвумерных систем, можно сделать вывод, что основные усилия мирового сообщества направлены на поиск квазидвумерных систем и реализацию устройств на их основе с использованием эффектов квантования электронной структуры и квантовых эффектов Холла. Однако в этих работах квазидвумерные слои, полученные эксфолиацией или методом химического парофазного осаждения (ХПО), переносились на диэлектрическую подложку, и дальнейшее конструирование устройств не предполагало эпитаксиальности используемых слоев. В связи с этим, первоначально были измерены аномальный (индуцированный светом) и спиновый эффекты Холла, но их квантовые версии не были обнаружены. Для наблюдения квантовых эффектов Холла требуется высокая упорядоченность и эпитаксиальность слоев для того, чтобы общая электронная структура системы обладала строго определенными топологическими свойствами. Значительная часть опубликованных работ выполнена с использованием механически отщепленных слоев методом эксфолиации, что несовместимо с промышленным производством в масштабе целой монокристаллической пластины – подложки. Одним из кандидатов для конструирования устройств является полупроводниковая подложка SiC, которая позволяет получать графен путем интеркаляции нулевого слоя графена. Эпитаксиальный синтез слоистых наносистем на основе графена и подложки SiC будет рассмотрен в Главах 5 и 6.

Необходимость синтеза новых эпитаксиальных квазидвумерных материалов, включая слоистые наноструктуры, которые, благодаря своим уникальным свойствам, будут использоваться в компьютерных технологиях, системах хранения данных и квантовых вычислениях и определило основной вектор исследований данной работы.

Глава 2. Методы

2.1 Основные экспериментальные методы исследования

Для решения задач, поставленных в рамках данной диссертации, использовался современный комплекс методов исследования поверхности твердых тел. Основными методами исследования являлись:

- рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС);
- ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (ФЭСУР), в том числе спин-разрешенная (спин-ФЭСУР) и время-разрешенная спектроскопии;
- дифракция медленных электронов (ДМЭ);
- сканирующие туннельные микроскопия (СТМ) и спектроскопия (СТС), в том числе с охлаждением до 1 К;
- сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ);
- измерение магнитных свойств материалов в широком диапазоне магнитных полей и температур с использованием сверхпроводящего квантового интерферометра (СКВИД);
- метод теории функционала плотности (ТФП) для расчета зонной электронной структуры.

Значительная часть исследований, представленных в данной диссертации, выполнена с использованием уникальной научной установки “Нанолаб” (УНУ Нанолаб) и установки фотоэлектронной спектроскопии “Универ-М” ресурсного центра “Физические методы исследования поверхности” (Научный парк СПбГУ). УНУ Нанолаб проектировалась, изготавливалась и вводилась в эксплуатацию примерно 4 года (см. рис. 2.1). После завершающего этапа ввода в эксплуатацию в 2013 году с ее помощью было получено множество уникальных научных результатов и защищено несколько кандидатских и докторских диссертаций. Уникальность комплекса Нанолаб обусловлена набором инструментов для разработки и реализации методик создания твердотельных низкоразмерных систем и новых композитных наноматериалов, перспективных для использо-

вания в современном высокотехнологическом производстве, а также методов исследования их электронной энергетической и кристаллической структуры, таких как фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС и спин-ФЭСУР), сканирующая зондовая микроскопия атомного и субатомного разрешения (СТМ/СТС и АСМ), ДМЭ и оже-электронная спектроскопия. Главная особенность УНУ Нанолаб состоит в том, что в ней реализована комбинация методов сканирующей зондовой микроскопии и фотоэлектронной спектроскопии с угловым и спиновым разрешением. Это две основные группы методов, позволяющие получать наиболее полную информацию об электронной структуре твёрдых тел, а также на атомном уровне визуализировать строение поверхности и нанобъектов. В то же время, модули фотоэлектронной спектроскопии и зондовой микроскопии имеют собственные камеры загрузки и подготовки образцов, позволяющие проведение синтеза образцов и их исследование *in situ* без нарушения сверхвысоковакуумных условий (базовое давление $\sim 2 \times 10^{-10}$ мбар).

Для проведения исследований использовалось и другое оборудования Научного Парка СПбГУ: сканирующие электронные микроскопы Zeiss Auriga Laser и Zeiss Merlin, просвечивающий электронный микроскоп Zeiss Libra 200FE в междисциплинарном ресурсном центре “Нанотехнологии”, установка ионно-лучевого травления Oxford IonFab 300 в ресурсном центре “Наноконструирование фотоактивных материалов “(Нанофотоника)”, СКВИД-магнитометр Quantum Design MPMS SQUID VSM в ресурсном центре “Диагностика функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники”, фотоэлектронный спектрометр Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi в ресурсном центре “Физические методы исследования поверхности”.

Часть исследований методом фотоэлектронной спектроскопии была выполнена в центрах синхротронного излучения третьего поколения:

- на каналах вывода излучения RGBL, UE112_PGM-1, UE112_PGM-2b-1³, UE56-2_PGM-2, U125-2_SGM и U125_PGM (RGBL2) синхротрона BESSY II (Гельмгольц-центр Берлин, Германия) с использованием полусферических энергоанализаторов SPECS Phoibos 150 и VG Scienta R4000 со спиновыми детекторами Мотта, работающими при энергии 26 и 25 кВ, соответственно, в части исследований систем W(110), Al/W(110), Gr/Pt(111), магнитодопированный BiTeI, Au/Co(0001) и Gr/Au/Co(0001)/W(110);

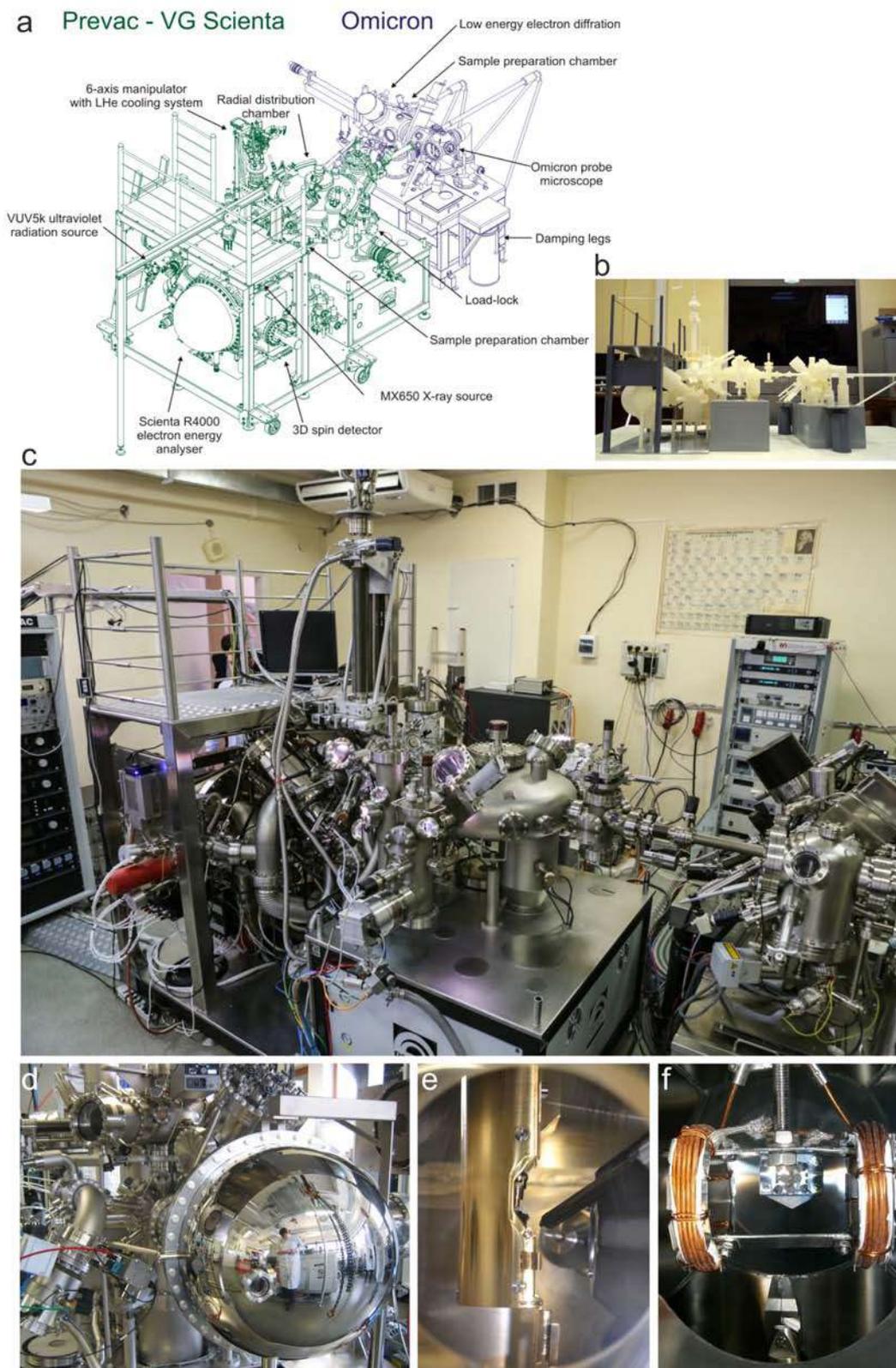


Рисунок 2.1 — (a) 3D чертеж УНУ Нанолаб, (b) 3D модель, напечатанная на принтере, (c) общий вид установки в лабораторном помещении, (d) вид на полусферический анализатор VG Scienta R4000 при приемочных испытаниях на заводе, (e) вид на шестиосевой криогенный манипулятор и линзы анализатора в аналитической камере, (f) катушки Гельмгольца для намагничивания образцов.

- на канале вывода излучения BaDElPh синхротрона Elettra (Триест, Италия), в части исследований систем магнитодопированный BiTeI и Gr/Au/Co(0001)/W(110);
- на установке сканирующего туннельного микроскопа SPECS SPM 150 AARHUS в совместной лаборатории микроскопии OSMOS CNR-Elettra, в части исследования систем Gt/Pt_xGd/Pt(111);
- на каналах вывода излучения BL-1 и BL-9 синхротрона HiSOR (Хиросима, Япония), в части исследований систем магнитодопированный BiTeI, Gt/Pt_xGd/Pt(111) и Gr/Au/Co(0001)/W(110);
- на установке лазерного ФЭСУР и спин-ФЭСУР на синхротроне HiSOR, в части исследования систем Gr/Au/Co(0001)/W(110).

Исследования магнитодопированных топологических изоляторов методом двухфотонной ФЭСУР с временным разрешением были выполнены в центре лазерных и синхротронных исследований LASOR Института физики твердого тела Токийского университета. На рис. 2.2 представлена схема установки, состоящая из импульсного лазерного источника, линий импульсов накачки и зондирования, а также полусферического энергоанализатора. Угол падения лазерного луча составлял 45° относительно нормали к поверхности. Соответствующие карты дисперсии ФЭСУР измерялись в направлении, перпендикулярном плоскости падения лазерного луча. Импульс зондирования был линейно *p*-поляризован и имел энергию фотонов 5,9 эВ. Импульс накачки был *s*-поляризован с $h\nu = 1,48$ эВ. Длительность каждого отдельного импульса составляла всего 170 фс. Импульсы повторялись каждые 4 мкс. Временная задержка между импульсами накачки и зондирующего импульса для измерений с временным разрешением варьировалась от -4 пс до генерации импульса накачки до 822 пс после генерации импульса накачки (см. рис. 2.3). Для измерения фотовольтаического эффекта анализировались сдвиг карты дисперсии ФЭСУР, генерируемый импульсом накачки, и модификация дисперсии при изменении мощности импульса накачки от 2 до 20 мВт. Временная задержка между импульсами накачки и зондирующего импульса для этого эксперимента была выбрана равной (4 мкс – 4 пс), то есть непосредственно перед генерацией следующего импульса накачки. Все измерения проводились при температуре образца $T = 11$ К. Подробное описание установки и геометрия эксперимента опубликованы в статьях [201–203].

Для проведения измерений методом СТС системы Gr/Au/Co(0001)/W(110) был использован сканирующий туннельный микроскоп JT-STM SPECS в центре

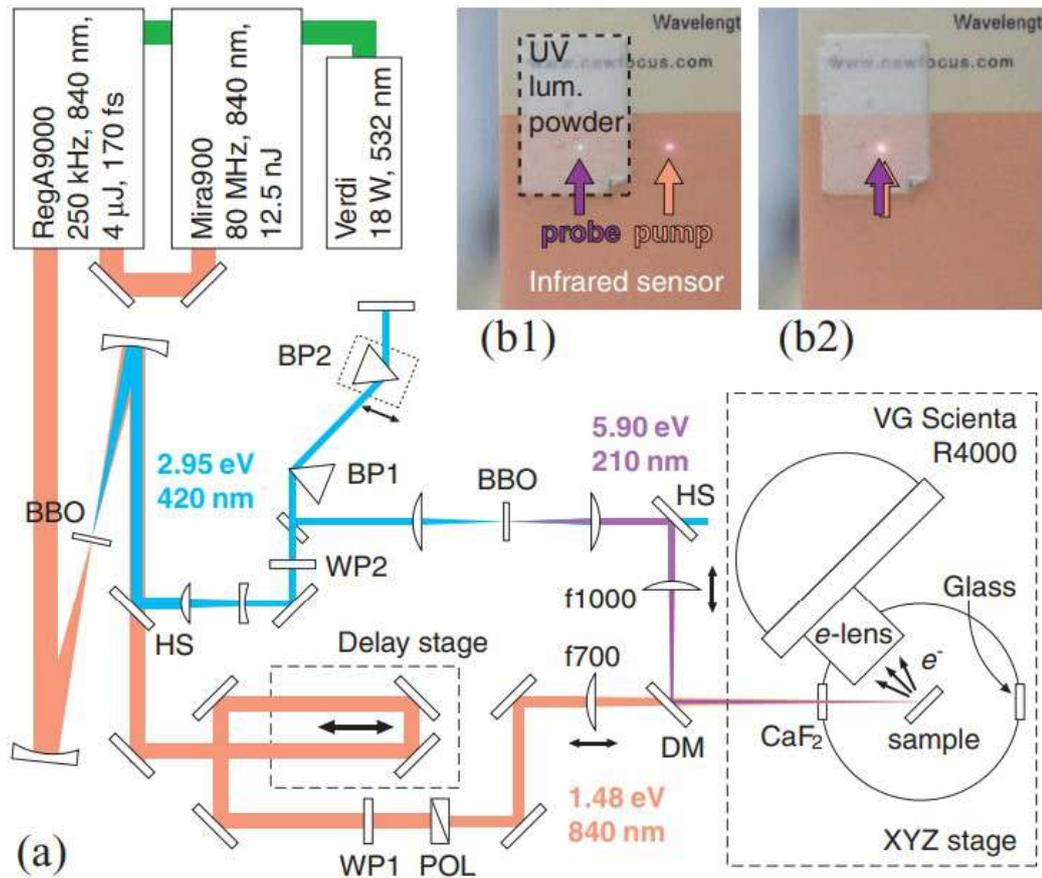


Рисунок 2.2 — (a) Схема установки двухфотонной ФЭСУР с линией временной задержки, (b) сенсорное устройство для визуализация инфракрасного луча накачки и ультрафиолетового луча зондирования. Снимки сделаны до (b1) и после (b2) совмещения лучей. Рисунок взят из [201].

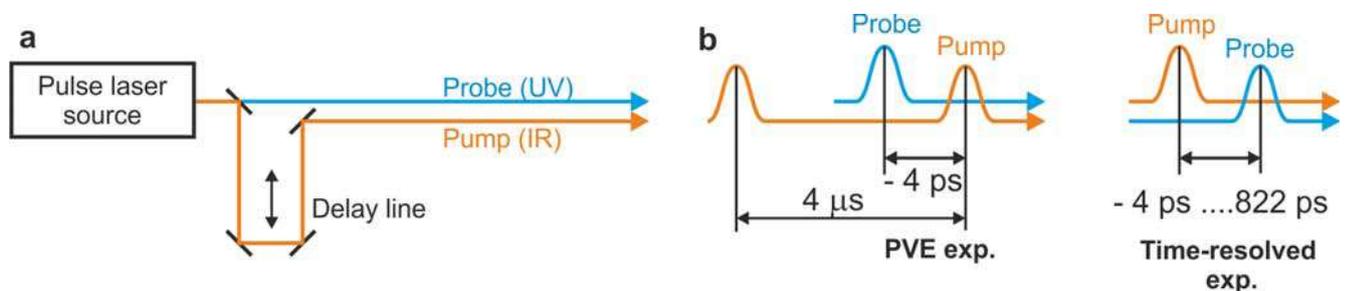


Рисунок 2.3 — (a) Схематическое представление эксперимента “накачка-зондирование”. Временная задержка, используемая в различных экспериментах показана на вкладке (b).

перспективных методов мезофизики и нанотехнологий МФТИ. Установка имеет трехкамерную конфигурацию для загрузки образцов, подготовки и проведения измерения. Измерительная камера включает в себя криостат с резервуарами для жидкого азота и жидкого гелия. Уникальность микроскопа заключается в возможности охлаждения образца до температуры 1 К с использованием эффекта Джоуля-Томсона и управления магнитного поля до 3 Тл во время эксперимента.

Следует отметить, что во всех экспериментальных установках базовое давление поддерживалось на уровне не более, чем 2×10^{-10} мбар, что обеспечивало высокую чистоту поверхности от адсорбированных молекул остаточных газов в течение эксперимента.

2.2 Метод фотоэлектронной спектроскопии

Метод фотоэлектронной спектроскопии является одним из современных методов исследования заполненных электронных состояний в твердом теле. Данный метод основан на явлении фотоэффекта и заключается в регистрации фотоэлектронов, вылетающих из твердого тела при поглощении фотонов и переходе электронов из основного состояния в возбужденное состояние. Когда энергия $h\nu$ падающего фотона на поверхность твердого тела превышает сумму энергии связи E_{bin} и работы выхода из твердого тела Φ , некоторые электроны покидают твердое тело и регистрируются при кинетической энергии E_{kin} , определяемой выражением:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{bin}} - \Phi, \quad (2.1)$$

при этом E_{kin} отсчитывается от уровня вакуума, а E_{bin} отсчитываются от уровня Ферми. Таким образом, без учета эффектов рассеяния электронов, энергетическое распределение вылетевших фотоэлектронов напрямую отражает энергетическую структуру твердого тела.

Наиболее часто используемой моделью для объяснения фотоэлектронных спектров является трехступенчатая модель [204], которая разделяет процесс фотоэлектронной эмиссии на три независимых друг от друга этапа. На первом этапе происходит фотовозбуждение электрона. Поскольку фотон в ультрафиолетовом диапазоне энергий имеет пренебрежимо малый импульс (включая область

энергий 5 – 70 эВ, которая используется в данной работе), то квазиволновой вектор \vec{k}_i основного состояния сохраняется с точностью до вектора обратной решётки \vec{G} :

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{G}, \quad (2.2)$$

где индексы i и k соответствуют основному и возбужденному состояниям электрона. Закон сохранения энергии записывается в следующем виде:

$$E(\vec{k}_f) = E(\vec{k}_i) + h\nu, \quad (2.3)$$

Таким образом, переход при фотовозбуждении будет прямым в приведенной зоне Бриллюэна (см. рис. 2.4) и сможет произойти только в том случае, когда разница энергий между основным и возбужденным состояниями равна энергии фотона. В рамках теории возмущений вероятность такого перехода P_{if} описывается золотым правилом Ферми [204; 205]:

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_i | H' | \psi_f \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu), \quad (2.4)$$

где $H' = \frac{e}{2mc}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}) + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A} \cdot \mathbf{A}$ - член гамильтониана, описывающий взаимодействие между электроном и электромагнитным полем с векторным потенциалом \mathbf{A} (скалярный потенциал $\varphi = 0$). В дипольном приближении справедливом для излучения в ультрафиолетовом диапазоне (импульс фотона мал, т. е. длина волны больше, чем область локализации электронных орбиталей) матричный элемент перехода можно записать следующим образом [204]:

$$M_{if} \propto |\langle \psi_i | \mathbf{r} | \psi_f \rangle| = \int \psi_i \mathbf{r} \psi_f d\mathbf{r}. \quad (2.5)$$

Следовательно, если матричный элемент для какого-либо перехода равен нулю, то переход является запрещенным в дипольном приближении.

Следующим этапом трехступенчатой модели является транспорт возбужденного электрона к поверхности твердого тела. Число электронов, которые могут без рассеяния покинуть твердое тело и выйти в вакуум, экспоненциально зависит от глубины выхода d (толщины слоя, через который осуществляется транспорт):

$$N = N_0 e^{-\frac{d}{\lambda}}, \quad (2.6)$$

где λ – средняя длина свободного пробега по отношению к неупругому рассеянию, которая для элементов определяется эмпирической формулой [206]:

$$\lambda = \frac{538}{E^2} + 0,41\sqrt{aE} \quad (\text{монослой}), \quad (2.7)$$

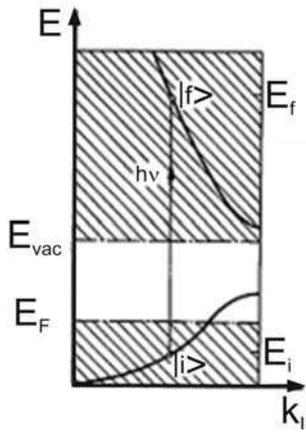


Рисунок 2.4 — Энергетическая диаграмма фотовозбуждения при прямом переходе.

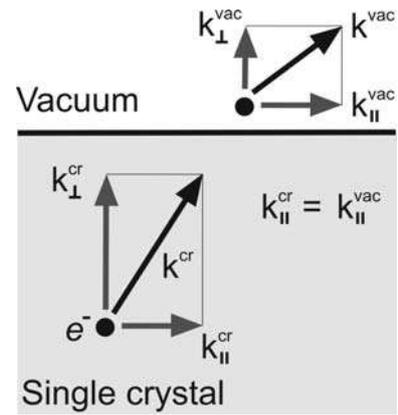


Рисунок 2.5 — Прохождение электроном потенциального барьера поверхности.

где E – кинетическая энергия электронов в электрон-вольтах, a – толщина монослоя в нм. Рассматривая уравнение 2.7 для кинетических энергий 10 – 300 эВ, получаем, что средняя длина свободного пробега соответствует первым нескольким атомным слоям поверхности твердого тела. Фотоэлектронная спектроскопия валентной зоны при использовании соответствующих энергий фотонов является поверхностно-чувствительной методикой.

И последним этапом трехступенчатой модели является выход фотоэлектрона в вакуум через поверхностный потенциальный барьер. Понимание этого процесса является необходимым при определении дисперсионной зависимости начального состояния $E(\vec{k}_i)$. Квазиволновой вектор электрона в кристалле может быть разложен на параллельную и перпендикулярную поверхности компоненты (см. рис. 2.5):

$$\vec{k}^{\text{cr}} = \vec{k}_{\perp}^{\text{cr}} + \vec{k}_{\parallel}^{\text{cr}} \quad (2.8)$$

Как показано на рис. 2.5, при прохождении фотоэлектроном поверхностного потенциального барьера сохраняется только составляющая квазиволнового вектора параллельная поверхности, хотя она может измениться на вектор поверхностной обратной решётки \vec{g} , то есть:

$$\vec{k}_{\parallel}^{\text{vac}} = \vec{k}_{\parallel}^{\text{cr}} + \vec{g} \quad (2.9)$$

В результате преломления при выходе в вакуум электрон будет двигаться в новом направлении, определяемом углом эмиссии θ . Так как энергия свободного электрона выражается как $E_{\text{kin}} = \frac{\hbar|\vec{k}|^2}{2m}$ и $|\vec{k}_{\parallel}| = |\vec{k}| \cdot \sin \theta$, то получаем для компоненты волнового вектора параллельной поверхности соотношение, которое

является основным для фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением:

$$|\vec{k}_{\parallel}^{\text{vac}}| = |\vec{k}_{\parallel}^{\text{cr}}| = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{\text{kin}}} \cdot \sin \theta \approx 0.52 \sqrt{E_{\text{kin}}(\text{эВ})} \cdot \sin \theta \quad (2.10)$$

Если регистрировать фотоэлектроны, вылетающие под некоторым углом θ , и измерять их кинетическую энергию, то компонента волнового вектора $|\vec{k}_{\parallel}^{\text{cr}}|$ может быть легко получена из уравнения 2.10. Таким образом, энергетическое распределение электронов, измеренное для каждого полярного угла θ , дает нам информацию о зонной структуре $E(\vec{k}_{\parallel})$ начальных состояний в монокристалле (при использовании энергии фотонов выше 50 эВ конечное состояние при фотовозбуждении описывается не блоховской волной, а плоской волной, практически не модулированной кристаллическим потенциалом). Ситуация с перпендикулярной поверхности компонентой волнового вектора несколько сложнее вследствие того, что при переходе через поверхность она уменьшается из-за различия в уровнях энергии внутри кристалла и в вакууме. Она может быть определена, используя формулу:

$$|\vec{k}_{\perp}^{\text{cr}}| = \sqrt{|\vec{k}_{\perp}^{\text{vac}}|^2 + \frac{2mV_0}{\hbar^2}}, \quad (2.11)$$

где V_0 - внутренний потенциал кристалла, определяющий разность энергий внутри кристалла и в вакууме. Если измерять фотоэлектронную эмиссию в направлении нормальном поверхности монокристалла ($k_{\parallel} = 0$) в зависимости от энергии фотонов, дисперсионная зависимость начального состояния $E(\vec{k}_{\perp})$ может быть легко получена при условии, что известна дисперсия конечного состояния (при $h\nu > 50$ эВ конечное состояние можно рассматривать как плоскую волну).

Хотя трехступенчатая модель делает процесс фотоэлектронной эмиссии понятным и простым для обсуждения, она является довольно сложной для интерпретации экспериментальных результатов и, как правило, вместо нее используют одноступенчатую модель. Основная идея одноступенчатой модели заключается в описании реального процесса возбуждения, переноса фотоэлектрона к поверхности кристалла, а также выхода в вакуум как единого квантово-механического процесса, включающего все события многократного рассеяния. В рамках этой модели в уравнении 2.4 в качестве волновой функции конечного состояния используется так называемая обратная во времени волновая функция состояния дифракции медленных электронов. В методе ДМЭ

падающий монохроматический пучок электронов упруго рассеивается атомами в кристалле, рассеянные волны суммируются, формируя дифракционную картину. Теперь, если изменить направление входящего пучка, то получим монохроматическую электронную волну, которая исходит от поверхностных слоев кристалла (затухает вглубь кристалла), аналогичную электронной волне, создаваемой процессом фотоэлектронной эмиссии. Использование обратной волновой функции ДМЭ в качестве волновой функции конечного состояния оказалось успешным для теоретического моделирования спектров фотоэлектронной эмиссии [207].

Метод фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением широко применяется для измерения дисперсионных зависимостей и симметрии энергетических зон твердого тела. Изначально фотоэлектронная спектроскопия охватывала две сравнительно узкие области энергии, реализуемые в лабораторных условиях: первая область обеспечивается наличием газоразрядных источников ($h\nu \approx 10 - 48$ эВ), а вторая область связана с широко распространённым источником фотонов - рентгеновскими трубками, использующими излучение K_α линий некоторых элементов (в основном это Mg и Al, энергия фотонов 1486,6 и 1253,6 эВ, соответственно). Широкий энергетический промежуток между этими двумя диапазонами привел к естественному разделению на ультрафиолетовую фотоэлектронную спектроскопию (УФЭС), которая находит применение при анализе валентных уровней, и на рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), которая исследует как валентную зону, так и основные уровни атомов твердых тел. Под фотоэлектронной спектроскопией с угловым разрешением (ФЭСУР) принято понимать УФЭС с угловым разрешением. В последнее время все большее практическое применение находит использование источника фотонов непрерывного спектра, которым является синхротронное излучение, получаемое при ультрарелятивистском движении заряженных частиц в накопительном кольце. С помощью монохроматоров в этом случае можно получить монохроматическое излучение, которое к тому же можно перестраивать по энергии от мягкого ультрафиолета до жесткого рентгеновского излучения. Использование синхротрона позволяет получать монохроматическое излучение с высоким энергетическим разрешением и высокой интенсивности, что является крайне важным при измерении спиновой поляризации вылетающих фотоэлектронов.

2.2.1 РФЭС с угловым разрешением для анализа глубины залегания слоев и их толщины

Закон Бугера–Ламберта–Бера определяет ослабление монохроматического пучка света при распространении в поглощающей среде, но является справедливым и при прямолинейном движении электронов в твердом теле:

$$I = I_0 e^{-d/\lambda}, \quad (2.12)$$

где I_0 – интенсивность электронного пучка до ослабления, λ – средняя длина свободного пробега по отношению к неупругому рассеянию, и I – интенсивность после прохождения слоя толщиной d в перпендикулярном направлении. Если электроны выходят из твердого тела под углом θ относительно нормали к поверхности, то их путь, а следовательно, и ослабление интенсивности увеличиваются:

$$I = I_0 e^{-d/(\lambda \cos\theta)}. \quad (2.13)$$

Если вычислить логарифм отношения интенсивностей РФЭС пиков для некоторого угла θ и для нормальной эмиссии, то его значение будет пропорционально средней глубине залегания элемента данного пика. Таким образом, построение отношений интенсивностей пиков элементов позволяет определить очередность их расположения от поверхности в глубину твердого тела.

В данной работе рассматриваются квазидвумерные системы, которые состоят из нескольких слоев различных элементов, но могут включать в себя элемент подложки, например, при образовании поверхностного силицида. В этом случае делается разложение РФЭС пика элемента на компоненты при различных энергиях, соответствующих химическому окружению элемента, и определяется интенсивность каждой компоненты. Зная интенсивность РФЭС пиков элементов и глубину их залегания, возможно оценить толщину каждого из слоев.

Наиболее простой способ расчета интенсивности фотоэлектронной эмиссии – это суммирование интенсивности от каждого слоя [208; 209]:

$$I = \sigma \phi AT \sum_{i=0}^{\infty} n e^{-i \cdot d/(\lambda \cos\theta)}, \quad (2.14)$$

где σ – сечение фотоионизации атомной подоболочки при энергии возбуждения $h\nu$, φ – поток падающих фотонов, A – область анализа, T – эффективность детектирования фотоэлектронов (функция пропускания энергоанализатора), n – концентрация атомов в слое, d – межслоевое расстояние, λ – средняя длина свободного пробега электронов, и θ – угол эмиссии.

Используя разложение в ряд Тейлора, для полубесконечного однородного кристалла получаем:

$$I_{\infty} = \sigma\varphi ATn_{bulk} \frac{1}{1 - e^{-d_{bulk}/(\lambda\cos\theta)}} \quad (2.15)$$

А интенсивность слоя толщиной d можно выразить следующим образом:

$$I = I_{\infty} \cdot (1 - e^{-d/(\lambda\cos\theta)}) \quad (2.16)$$

Рассмотрим систему, состоящую из слоя элемента А на подложке элемента В. Используя уравнения 2.15 и 2.16, получаем отношение интенсивностей пиков элементов:

$$\frac{I^A}{I^B} = \frac{I_{\infty}^A \cdot (1 - e^{-d/(\lambda^{A,A}\cos\theta)})}{I_{\infty}^B \cdot e^{-d/(\lambda^{B,A}\cos\theta)}} \approx \frac{\sigma^A n_{bulk}^A (1 - e^{-d_{bulk}^B/(\lambda^{B,B}\cos\theta)}) \cdot (1 - e^{-d/(\lambda^{A,A}\cos\theta)})}{\sigma^B n_{bulk}^B (1 - e^{-d_{bulk}^A/(\lambda^{A,A}\cos\theta)}) \cdot e^{-d/(\lambda^{B,A}\cos\theta)}} \quad (2.17)$$

где $\lambda^{B,A}$ – средняя длина свободного пробега для электронов, движущихся с энергией пика В в материале А. Используя известные значения сечения ионизации, концентрации атомов, межслоевых расстояний и измеренное соотношение интенсивностей РФЭС пиков элементов А и В, получаем оценку толщины слоя d . Аналогичным образом возможно оценить толщину каждого из слоев для системы с несколькими слоями. Следует отметить, что в основе данного анализа сделаны следующие предположения: слои и подложка однородны по составу и концентрации атомов, имеют плоские поверхности, слои однородны по толщине, эффекты фотоэлектронной дифракции и упругого рассеяния не оказывает значительного влияния на оценку толщины.

2.2.2 Геометрия эксперимента ФЭСУР

Метод фотоэлектронной спектроскопии с угловым и спиновым разрешением основывается на измерении интенсивности фотоэлектронного пучка для

некоторого угла эмиссии и энергии фотоэлектронов (рис. 2.6). Использование шестиосевого манипулятора позволяет выбрать любую точку (направление) в поверхностной зоне Бриллюэна образца. В качестве детектора могут выступать набор каналтронов (фотоэлектронных умножителей) или микроканальная пластина. Преимуществом использования микроканальной пластины является возможность одновременной регистрации диапазона углов эмиссии ($\pm 15^\circ$). В используемых энергоанализаторах с микроканальными пластинами выходная щель анализатора была ориентирована параллельно оси манипулятора R_1 , как показано на рис. 2.6. При этом регистрируемый диапазон углов микроканальной пластины соответствует углу R_3 , что дополнительно расширяет ограниченный диапазон углов манипулятора по R_3 , как правило, от -5° до 10° . По этой же причине дисперсионную зависимость π состояний графена измеряют путем вращения образца вокруг оси R_1 с более широким диапазоном доступных углов, вплоть до 60° от нормали к поверхности образца (для УНУ Нанолаб). В данной работе использовалась линейная (s и p) и естественная поляризация излучения. Для измерения спиновой поляризации пучка фотоэлектронов его необходимо физически разделить на два пучка и направить с помощью электронных линз в два мотт-детектора. Один из мотт-детекторов будет регистрировать S_x и S_z поляризацию фотоэлектронного пучка, второй - S_y и S_z поляризацию. S_z поляризацию называют внеплоскостной компонентой в случае нормальной эмиссии, а S_y поляризацию - компонентой Рашбы в случае измерений для углов по R_1 оси. Следует отметить, что измеренные дисперсионные зависимости со спиновым разрешением отражают спиновую поляризацию начальных состояний только в том случае, если спиновая поляризация конечного состояния и эффекты поворота и переворота спина в зависимости от поляризации излучения не вносят значительный вклад в результирующую спиновую текстуру в процессе фотоэлектронной эмиссии [210–212].

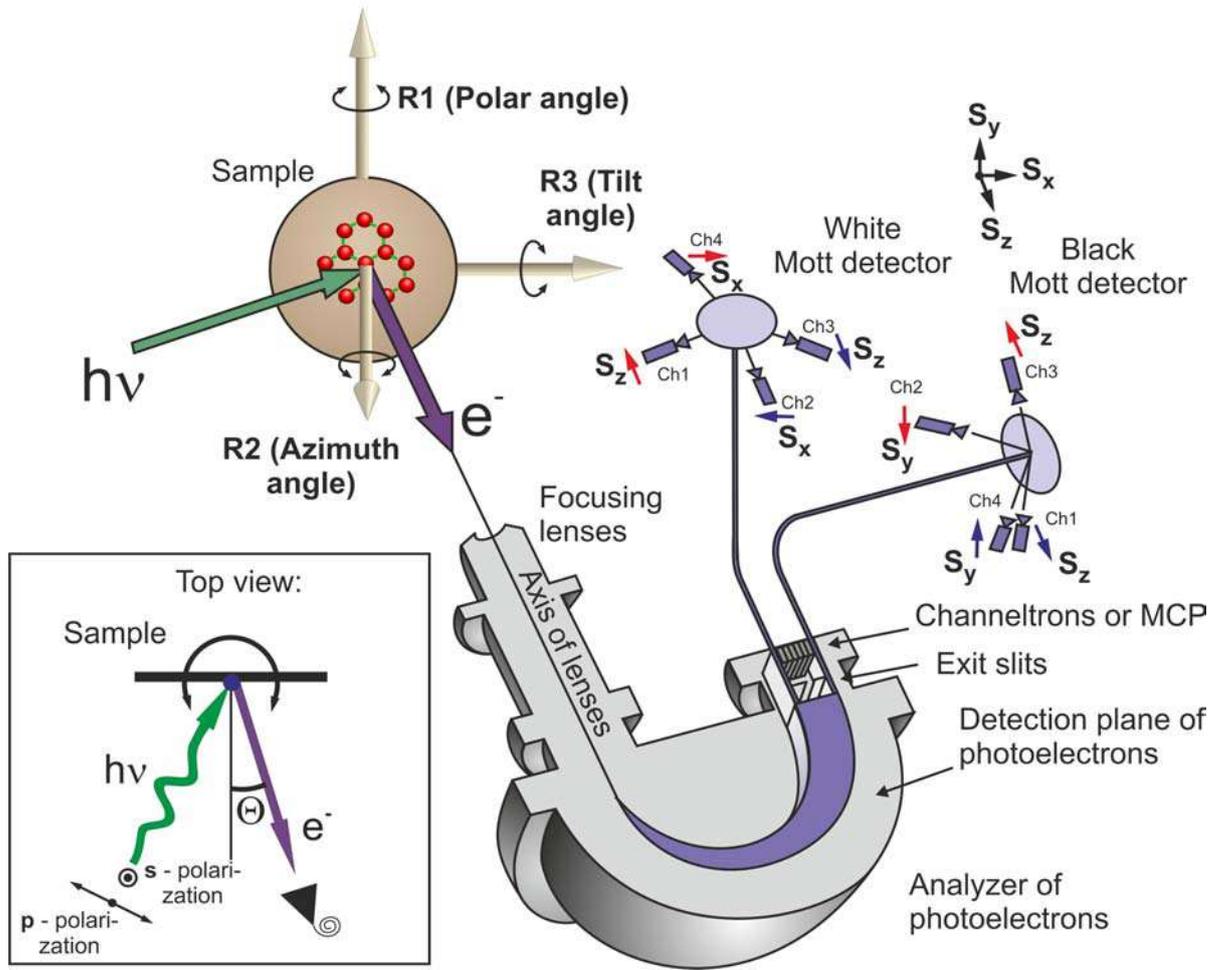


Рисунок 2.6 — Схематическое представление эксперимента по фотоэлектронной спектроскопии.

2.2.3 Процедура обработки данных ФЭСУР со спиновым разрешением

Начнем с расчета спиновой поляризации, она может быть получена следующим образом:

$$P = \frac{1}{S} \times \frac{I_L - I_R}{I_L + I_R}, \quad (2.18)$$

где I_L и I_R — интенсивности рассеянных фотоэлектронов, собранных левым и правым каналами детектора Мотта, соответственно; S — функция Шермана, равная 0,14 для детектора УНУ Нанолаб.

Интенсивности спин-вверх и спин-вниз рассчитывались следующим образом:

$$I_{up} = \frac{1 + P}{2} \times (I_L + I_R), \quad I_{down} = \frac{1 - P}{2} \times (I_L + I_R), \quad (2.19)$$

где I_{up} и I_{down} — интенсивность состояний с проекциями спин-вверх и спин-вниз на заданную ось.

Статистическая ошибка спиновой поляризации может быть рассчитана по формуле [213]:

$$\Delta P = \frac{1}{S\sqrt{I_L + I_R}}. \quad (2.20)$$

Для уменьшения статистической ошибки может быть применено усреднение по N точкам как самих измеренных данных, так и поляризационной кривой. Как правило, это сопровождается уменьшением энергетического шага спиновых спектров в N раз, что увеличивает неопределенность по энергии, но уменьшает статистическую ошибку интенсивности.

Усреднение поляризационной кривой может быть выражено по формуле [214]:

$$P_{aver} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N P_i, \quad (2.21)$$

со статистической ошибкой

$$\Delta P_{aver} = \frac{\Delta P}{\sqrt{N}} = \frac{1}{S\sqrt{N \cdot (I_L + I_R)}}. \quad (2.22)$$

Соответственно, ошибка $\Delta I_{up,down}$ на основе уравнения 2.19 может быть рассчитана как

$$\Delta I_{up,down} = \frac{1}{2} \sqrt{I_L + I_R} \sqrt{1 \pm 2P + P^2 + \frac{1}{S^2 N}}. \quad (2.23)$$

Таким образом, усреднение по N точкам уменьшает статистическую ошибку измерений. Однако следует избегать усреднения по избыточному количеству точек, чтобы не потерять энергетическое разрешение экспериментальных пиков интенсивности.

2.3 Синтез и подготовка образцов

2.3.1 Описание методик и исследуемых образцов

Для синтеза образцов и подготовки поверхности к измерениям использовались следующие методики, написанные в соавторстве с соискателем:

- методика очистки поверхности монокристаллов тугоплавких и переходных металлов до атомарной чистоты при выполнении НИР (аттестована в СПбГУ); описывает операции по очистке монокристаллов тугоплавких металлов методом кратковременного высокотемпературного прогрева и монокристаллов переходных металлов с использованием ионного травления в сверхвысоковакуумных условиях; подробности очистки подложек также изложены в работах [1; 117; 215; 216];
- методика перманентного напыления различных металлов с непрерывным контролем толщин напыляемых слоев при выполнении НИР (аттестована в СПбГУ); основана на экспериментальной регистрации с использованием метода ФЭСУР проявления квантово-размерных эффектов в тонких слоях металлов на поверхности монокристаллов непрерывно в течение увеличения толщины напыляемой пленки, начиная с субмонослойных толщин. Толщина пленки может быть оценена с точностью до десятых долей монослоя и контролируется, исходя из наблюдаемого спектра квантовых электронных состояний по их энергии и количеству. Данная методика может быть использована при производстве прецизионных квантовых устройств наноэлектроники и новых наноструктурированных материалов;
- методика тестирования кристаллической структуры поверхностей монокристаллов и их ориентации для исследования методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением по высоко разрешенным деталям картин ДМЭ при выполнении НИР (аттестована в СПбГУ); используется для правильной ориентации монокристаллической системы в нужном кристаллографическом направлении для дальнейшего исследования методом ФЭСУР дисперсии энергетических зон вдоль

- выделенных направлений поверхностной зоны Бриллюэна с высокой симметрией;
- методика измерения дисперсии энергетических зон и структуры заполненных и незаполненных состояний по фотоэлектронным спектрам с высоким угловым и энергетическим разрешением при выполнении НИР (аттестована в СПбГУ); используется для изучения особенностей электронной структуры и дисперсий электронных состояний в требуемых направлениях зоны Бриллюэна;
 - методика элементного и химического анализа поверхностей твердых тел методом фотоэлектронной спектроскопии остовных уровней; содержит описание основных требуемых технологических операций для определения наличия элементов в образце и их химического состояния с использованием фотоэлектронного спектрометра Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi;
 - методика изготовления и подготовки игл сверхвысоковакуумного сканирующего зондового микроскопа для получения высокого разрешения; описывает условия подготовки игл методом электрохимического травления и высокотемпературного отжига в вакуумных условиях.

Монокристаллические образцы магнитодопированных топологических изоляторов и полупроводников BiTeI с различными концентрациями магнитных примесей были синтезированы в Новосибирском государственном университете методом Бриджмена – Стокбаргера. Допирование примесями выражено в атомных процентах, где магнитные атомы $\text{V}(\text{Mn})$ в основном замещают атомы Bi . Уровень допирования $\text{V}(\text{Mn})$ $x\%$ в магнитодопированных BiTeI соответствует стехиометрии $\text{Bi}_{(1-x/100)}\text{V}(\text{Mn})_{(x/100)}\text{TeI}$, а в случае магнитодопированных топологических изоляторов $\text{Bi}_{2-x/100}\text{V}_{x/100}\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ и $\text{Bi}_{1.34-x/100}\text{V}_{x/100}\text{Sb}_{0.66}\text{Te}_3$. Чистые поверхности образцов были получены методом скола в условиях сверхвысокого вакуума.

В работе помимо монокристаллических подложек $\text{W}(110)$ и $\text{Pt}(111)$ использовались Si-терминированные пластины $6H\text{-SiC}(0001)$, N -типа и полуизолирующие (каталожные номера W26N0P-CPF и W26S0P-CPF , соответственно), приобретенные у TankeBlue Semiconductor Co. Ltd. (Пекин, Китай). Влияние на условия синтеза нулевого слоя графена и дальнейшей интеркаляции в зависимости от типа подложки выявлено не было.

Количество напыляемых слоев металлов Al, Co, Au, Pt и Gd методом физического парофазного осаждения контролировалось с помощью кварцевых микровесов и варьировалось в диапазоне от единиц до нескольких десятков Å. Температура отжига образцов при очистке поверхности и дальнейшем синтезе определялась с помощью пирометров Keller CellaTemp PA 20 AF 2/С и PA 29 AF 22/С. При синтезе нулевого слоя графена на 6H-SiC(0001) температуру образца определяли с помощью пирометра Keller CellaTemp PA 20 AF 2/С с коэффициентом светимости 0,6 для угла измерения 60° от нормали к поверхности. Использование одного и то же пирометра и одинаковых условий измерения обеспечивало высокую воспроизводимость температуры синтеза с точностью до 20 °С, так как в противном случае получались бы различные реконструкции на поверхности.

Графен синтезировался методом химического осаждения из газовой фазы пропилена (C₃H₆). Для тонких слоев Co(0001) и монокристалла Pt(111) обнаружены ранее неизвестные условия синтеза однодоменного, хорошо ориентированного графена, которые будут приведены в соответствующих главах работы.

Пленка Co намагничивалась импульсом тока через катушки, расположенные вблизи образца (см. рис. 2.1 (f)). Пиковое значение приложенного магнитного поля в положении образца и время затухания составляли 0,3 Тл и ~ 0,2 мс, соответственно.

2.3.2 Процедура очистки монокристалла Pt(111)

Для очистки монокристалла Pt(111) была разработана отдельная процедура в связи с увеличением количества углеродного загрязнения в кристалле после многократных синтезов графена на его поверхности методом крекинга пропилена. Подготовка чистой и атомарно-плоской поверхности монокристалла Pt(111) важна для последующего синтеза графена методом химического осаждения из газовой фазы. В публикациях [217–222] сообщалось об использовании повышенных температур в диапазоне 900 – 1230 К для синтеза графена с доминирующими 30° вращательными доменами относительно подложки платины.

Столь большая разница в температурах синтеза и в соотношении площадей вращательных доменов 30° к другим доменам может зависеть от истории использования монокристалла в качестве подложки для синтеза графена. Обнаружено, что после нескольких повторных синтезов графена с последующей очисткой монокристалла доля разориентированных доменов по отношению к 30° доменам графена увеличивается. Возможная причина такого поведения – недостаточная очистка монокристалла Pt от растворенного в приповерхностном слое углерода после применения традиционных процедур очистки, описанных в других источниках [15; 217–219; 221; 222]. Более того, сообщалось, что домен 30° графена может быть синтезирован путем сегрегации углерода при повышенной температуре 1600°C [223]. После очистки РФЭС с угловым разрешением, измеренный под скользящим углом к поверхности (для увеличения поверхностной чувствительности), и СТМ использовались для обнаружения возможного присутствия углеродсодержащих нанокластеров. Чтобы избежать образования кластеров, процедура приготовления чистой поверхности монокристалла Pt(111), использованная в работе [15], была изменена:

1. предварительное ионное травление поверхности Ar^+ на установке Oxford IonFab 300 в течение 10 мин при угле падения ионов 60° , энергии $0,5\text{ кэВ}$ и плотности тока 12 мкА/мм^2 ,
2. передача в установку подготовки и анализа и отжиг образца при 450°C ,
3. ионное травление поверхности Ar^+ с энергией ионов $1,5\text{ кэВ}$ и $0,6\text{ кэВ}$ и плотности тока $0,4\text{ мкА/мм}^2$ в течение 2 часов для каждой энергии ионов,
4. кратковременный отжиг в течение 15 с при 850°C ,
5. повторные циклы обработки O_2 в течение 1 часа (при 750°C и парциальном давлении кислорода $2,6 \times 10^{-7}$ мбар) и кратковременный отжиг в течение 15 с (при 850°C) до получения чистой поверхности согласно данным ДМЭ, РФЭС с угловым разрешением и СТМ.

После получения чистой поверхности Pt(111) графен был синтезирован путем крекинга пропилена (C_3H_6) при давлении $1,4 \times 10^{-7}$ мбар и температуре образца 1050°C в течение 25 мин.

2.4 Метод теории функционала плотности

В течение последних 30 лет теория функционала плотности являлась основным методом квантово-механического моделирования периодических систем. Данный метод в формализме Кона – Шэма вместо трудноразрешимой задачи, описывающей несколько взаимодействующих электронов в поле атомных ядер, рассматривает более простую задачу с независимыми электронами, которые движутся в некотором эффективном потенциале [224]. Этот эффективный потенциал включает в себя статический потенциал атомных ядер, кулоновское отталкивание, обменное взаимодействие и электронную корреляцию. Точные свойства обменно-корреляционного потенциала продолжают играть центральную роль в построении приближений. В последние годы часто используются приближения локальной плотности (LDA) и обобщенного градиента (GGA), но при этом они не учитывают некоторые особенности потенциала, такие как пики и ступеньки, которые имеют решающее значение для прогнозирования статической электрической поляризуемости и ширины запрещенной зоны, а также для описания разрыва связей и сильно коррелированных систем [225]. Следует отметить, что метод теории функционала плотности в сочетании со структурной оптимизацией проявил себя как достаточно точный и эффективный для получения результатов в разумные сроки. Использование метода ТФП со структурной оптимизацией совместно с нейронными сетями и машинным обучением зарекомендовало себя как эффективный способ поиска новых соединений [226; 227].

Электронная структура систем, исследуемых в данной работе, рассчитывалась в программных пакетах OpenMX, VASP и WIEN2k. Системы моделировались в виде суперячеек в приближении периодических кристаллических пластин. Данные расчеты помогли правильно интерпретировать полученные экспериментальные результаты и более полным образом охарактеризовать синтезированные системы. Непосредственную работу в соответствующих программных пакетах выполняли М. М. Отроков и А. В. Тарасов. Часть расчетов была выполнена в ресурсном центре “Вычислительный центр” Научного парка СПбГУ.

Теоретические расчеты из первых принципов интерфейсов Gr/Pt, ZLG/SiC(0001) и Gr/CoSi/CoSi₂ были выполнены с использованием пакета

OpenMX, который обеспечивает полностью релятивистскую реализацию ТФП с локализованными псевдоатомными орбиталями [228; 229] и сохраняющими норму псевдопотенциалами [230]. Была использована обменно-корреляционная энергия в версии Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) обобщенного градиентного приближения (GGA) [231; 232]. Более подробная информация относительно выбранных базисных функций, размера k-сетки, критерия сходимости по полной энергии и др. параметров может быть найдена в опубликованных статьях [8; 10].

Теоретический расчет Gr/Au был выполнен с использованием метода проекционно-присоединенных волн (PAW) [233], реализованного в программном коде VASP [234; 235]. Обменно-корреляционная энергия рассматривалась с использованием обобщенного градиентного приближения GGA [232]. Гамильтониан содержал скалярно-релятивистские поправки, а спин-орбитальная связь учитывалась вторым вариационным методом [236]. Для описания взаимодействий Ван-дер-Ваальса использовался подход DFT-D3 [237; 238]. Дополнительная информация о параметрах расчета опубликована в статье [4].

Теоретические расчеты интерфейсов Gr/Pt_xGd, Au/Co(0001), Gr/Au/Co(0001) были выполнены методом полного потенциала присоединенных плоских волн + локальных орбиталей [239], реализованного в программном коде WIEN2k [240], вместе с обобщенным градиентным приближением GGA в PBE-версии [232]. Спин-орбитальное взаимодействие учитывалось по методу второй вариации со скалярно-релятивистскими орбиталями в качестве базисных функций [236]. Развертка зонной структуры суперячейки проводилась по методике, описанной в работе О. Рубеля и др. [241]. Дополнительная информация о параметрах расчета опубликована в статьях [5–7].

2.5 Вспомогательное программное обеспечение

Чертежи элементарных ячеек были созданы и представлены с помощью программного обеспечения VESTA [242]. Обработка данных СТМ проводилась с помощью программного обеспечения Gwyddion [243] с использованием функций выравнивания основания и двумерной фильтрации быстрого преобразования Фурье. На базе контроллера Arduino был создан и использовался в

работе блок удаленного управления источником ультрафиолетового излучения VUV5k установки фотоэлектронной спектроскопии “Универ-М”.

Глава 3. Индуцированное спин-орбитальное взаимодействие в тонких слоях металлов

Поиск новых материалов для спиновых фильтров (вентилей), основной задачей которых является генерация управляемого спин-поляризованного тока, привлекла большой интерес к спиновой структуре поверхности монокристаллов. В отсутствие магнитных полей спиновая поляризация поверхности обусловлена спин-орбитальным взаимодействием, что для квазидвумерных поверхностных или интерфейсных состояний приводит к их энергетическому расщеплению и спиновой поляризации. Для монокристалла с симметрией инверсии в объеме наблюдается энергетическое расщепление по спину поверхностных состояний по модели Рашбы-Бычкова (см. параграф 1.1.1) вследствие градиента потенциала, перпендикулярного поверхности. Новаторский эксперимент С. Лашелл и др. обнаружил спин-орбитальное расщепление Рашбы для поверхностного состояния Au(111) [114; 244]. Ситуация становится более сложной в диэлектриках, проводящие двумерные состояния в запрещенной зоне делятся на два топологически различных класса в зависимости от симметрии объемной зонной структуры: тривиальные (например, расщепленные состояния Рашбы) и топологические состояния, защищенные симметрией обращения времени. В первом случае существует четное число пересечений поверхностными (краевыми) состояниями уровня Ферми между двумя инвариантными к обращению времени точками двумерной зоны Бриллюэна, а во втором случае это число нечетное [245]. Возникает естественный вопрос, как ведут себя в этом отношении электронные состояния на поверхности тяжелых металлов, обладающих сильным спин-орбитальным взаимодействием. Помимо поверхностного состояния Au(111), были обнаружены более сложные состояния “топологического металла” на поверхностях Bi(114) [246] и Sb(111) [247], которые связывали с топологическими поверхностными состояниями топологических изоляторов [245; 248].

3.1 Электронные состояния чистой поверхности монокристалла W(110) и с тонкими слоями Al

Валентные электронные состояния $5d$ характера чистой поверхности W(110) и модифицированной адсорбцией монослоя Al были исследованы с помощью метода ФЭСУР со спиновым разрешением (спин-ФЭСУР). Известно, что двумерные состояния, формируемые в тонких пленках металла на W(110), находятся под сильным влиянием спин-орбитального взаимодействия в подложке [115; 117; 215; 216; 249]. Впервые это было установлено для Li/W(110) [115], а спиновая поляризация состояний измерена для H/W(110) [249]. Адсорбированные слои благородных металлов [117; 215; 216] также характеризуются большим спин-орбитальным расщеплением, вызванным подложкой и нехарактерным для элементов слоя, поскольку на Mo(110) оно оказалось намного меньше, чем на W(110) [115; 117].

Классический эффект Рашбы приводит к сдвигу квазидвумерных состояний противоположного спина в противоположных k_{\parallel} направлениях, см. рис. 3.1 (а). В работах [250; 251] было показано, что поверхностная спиновая поляризация в зависимости от k_{\parallel} может наблюдаться и для объемных зон. Хотя вырождение Крамерса объемных состояний не снимается (рис. 3.1 (с)),

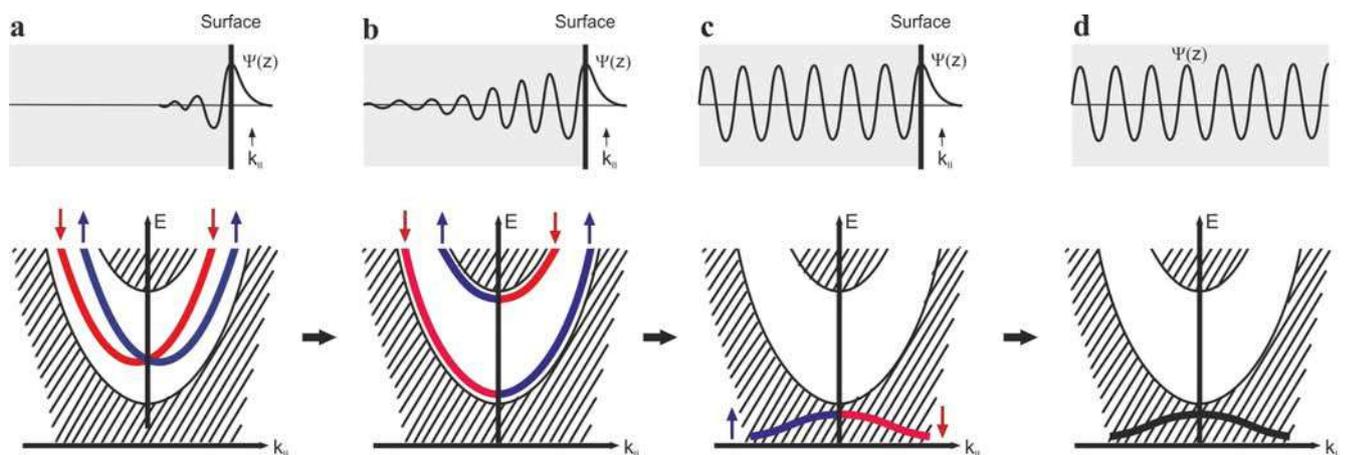


Рисунок 3.1 — Спиновая структура электронных состояний для различной локализации волновой функции: поверхностное состояние (а), поверхностные резонансы (б), объемные состояния при наличии поверхности (с) и для бесконечного кристалла (д). Спин- \uparrow и спин- \downarrow состояния обозначены синими и красными линиями, соответственно.

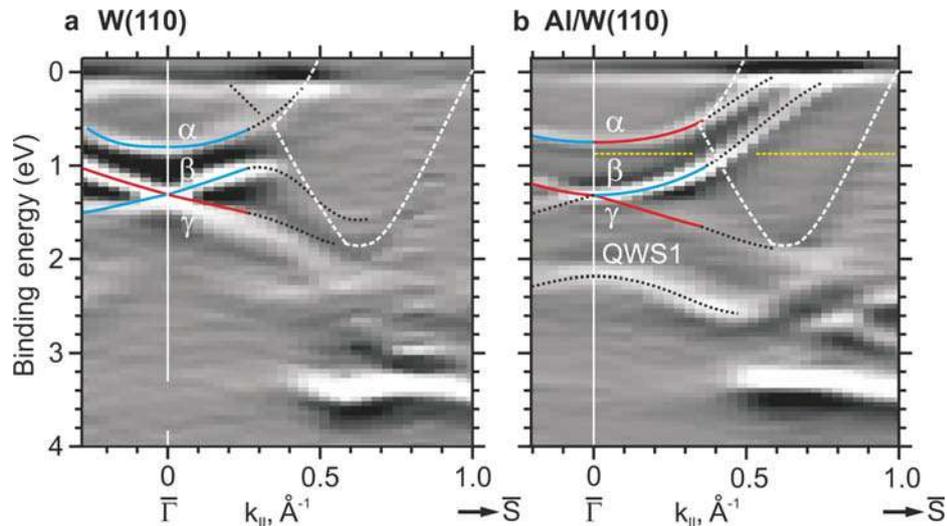


Рисунок 3.2 — Измерения ФЭСУР для чистого W(110) (a) и для Al/W(110) (b) в виде второй производной интенсивности по энергии. Распределение спиновой компоненты Рашбы на графиках (a) и (b) в виде синей и красной линий построено на основе спин-разрешенных спектров, представленных на рис. 3.3. Черные пунктирные линии показывают дисперсию максимумов интенсивности ФЭСУР в областях, где измерения со спиновым разрешением были недоступны из-за недостаточной интенсивности/статистики. Белой пунктирной линией отмечена объемная проецированная запрещенная зона k_{\parallel} . Метка QWS1 на графике (b) обозначает квантовое электронное состояние в Al.

на поверхности возникает поляризация из-за спин-зависимого отражения блоховских волн от поверхности. В поверхностно-чувствительном эксперименте с использованием метода спин-ФЭСУР оказывается возможным зарегистрировать биения спиновой плотности объемных состояний у поверхности [250]. В этом случае наблюдается асимметричная спиновая структура в окрестности $\bar{\Gamma}$ точки (рис. 3.1 (c)). В рамках проведенных исследований были обнаружены спин-поляризованные поверхностные резонансы W(110) с дисперсией, подобной конусу Дирака, и спиновой структурой, качественно отличающейся от классической картины Рашбы и напоминающей топологические поверхностные состояния (рис. 3.1 (b,c)).

Измеренные дисперсионные зависимости $E(k_{\parallel})$ интенсивности фотоэлектронной эмиссии вдоль $\bar{\Gamma}\bar{S}$ направления показаны на рис. 3.2 (a) для чистой поверхности W(110) и на рис. 3.2 (b) для поверхности, покрытой 1 монослоем Al. Отнесение спектральных максимумов к состоянию спин- \uparrow (синие линии) и состоянию спин- \downarrow (красные линии) на рис. 3.2 сделано на основе спектров спин-ФЭСУР, показанных на рис. 3.3. Дисперсионные зависимости W(110) хорошо

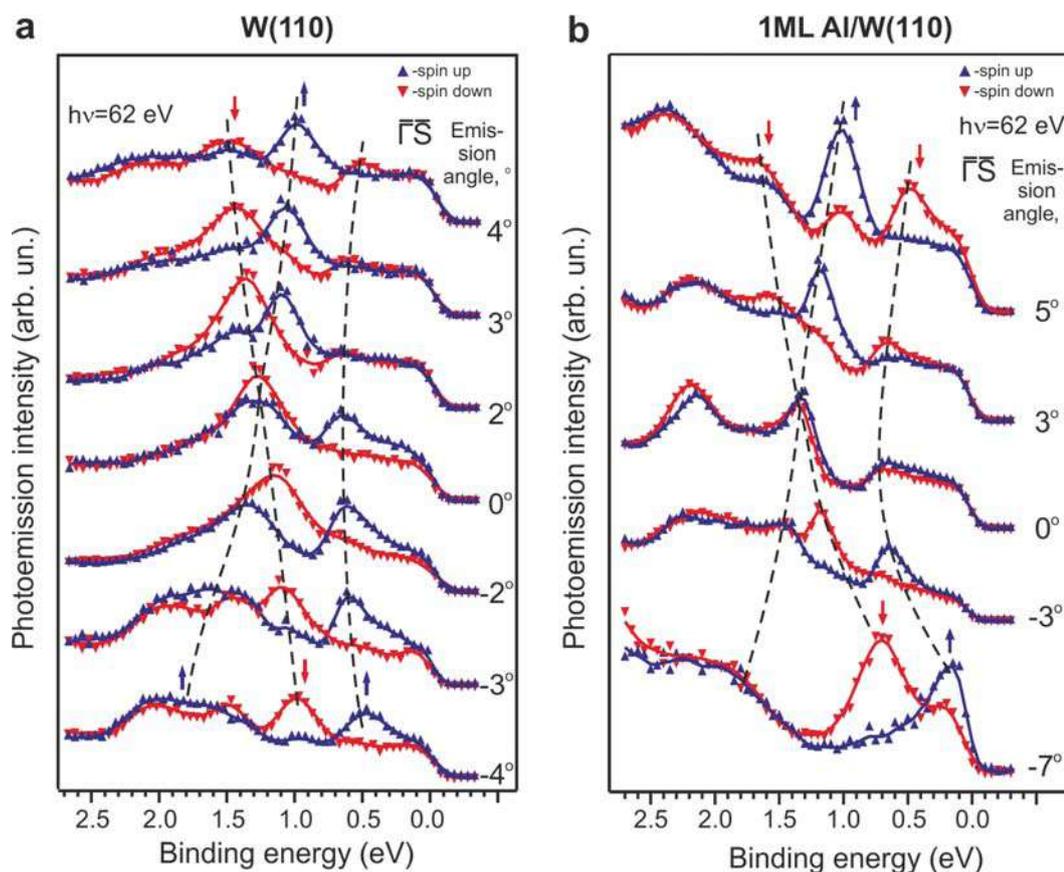


Рисунок 3.3 — Дисперсионные зависимости с разрешением по спину и углу для чистого W(110) (a) и для Al/W(110) (b). Фотоэлектронная интенсивность со спином- \uparrow показана синими треугольниками, направленными вверх, а спин- \downarrow — красными треугольниками, направленными вниз. Представлена проекция спина на ось, лежащую в плоскости образца и перпендикулярную импульсу k_{\parallel} (компонента Рашбы).

согласуются с более ранними измерениями [115; 252; 253]. При фотоэлектронной эмиссии нормальной к поверхности монокристалла в спектрах наиболее выражен поверхностный резонанс при энергии связи 1,3 эВ, расположенный в спин-орбитальной псевдозапрещенной зоне [252] (между Γ_{7+} и Γ_{8+} состояниями [254]), к которому сходятся дисперсионные ветви β и γ на рис. 3.2 (a). Дисперсионная ветвь состояния α находится вблизи края псевдозапрещенной зоны (в $\bar{\Gamma}$ точке при энергии связи 0,8 эВ). Измеренная ветвь γ с поляризацией спин- \downarrow диспергирует от 1,3 эВ в $\bar{\Gamma}$ точке до 2,3 эВ при $k_{\parallel} = 0,6 \text{ \AA}^{-1}$, там, где она сливается с краем $\bar{\Gamma}\bar{S}$ проецированной запрещенной зоны. Противоположно поляризованная ветвь β поднимается и достигает края запрещенной зоны при $0,4 \text{ \AA}^{-1}$. Следует отметить, что состояние α не имеет второй спин-расщепленной компоненты, и что несколько удивительно, ее поляризация не меняет знак в

точке $\bar{\Gamma}$. Также в Al/W(110) мы наблюдаем обособленное состояние α (рис. 3.2 (b)), и здесь его спиновая поляризация явно антисимметрична, т. е. спин- \downarrow для $+k_{\parallel}$ и спин- \uparrow для $-k_{\parallel}$. В системе Al/W(110) состояние β также ярко выражено и поляризовано противоположно состоянию α . Состояние γ в Al/W(110) гораздо менее интенсивно, чем в чистом W(110), но хорошо различимо на второй производной от интенсивности по энергии, особенно при больших углах, см. рис. 3.2 (b). Это свидетельствует о том, что дисперсионные ветви нечетное число раз пересекают линию постоянной энергии между точками $\bar{\Gamma}$ и \bar{S} и для заданного энергетического интервала между нижним краем ветви α и нижней краем ветви β (см. желтую пунктирную линию на рис. 3.2 (b)), что означает поведение, топологически отличное от простой модели Рашбы-Бычкова.

Чтобы объяснить необычную спиновую структуру электронных состояний исследуемых квазидвумерных систем, было проведено сравнение с теоретическим распределением спиновой плотности, представленным на рис. 3.4 и 3.5. Расчеты *ab initio* проводились в повторяющейся геометрии пластины (29 атомных слоев) с использованием самосогласованного (в приближении локальной плотности) полнопотенциального метода линеаризованных присоединенных плоских волн (LAPW) [255]. Релятивистские эффекты были учтены в рамках двухкомпонентного приближения [256]. Полная проецированная плотность состояний (DOS) показана на рис. 3.4 (a) и (d) для W(110) и Al/W(110), соответственно. Она определяется как сумма по всем (дискретным) состояниям λ с энергией E и вектором Блоха \mathbf{k}_{\parallel} : $N(E, \mathbf{k}_{\parallel}) = \sum_{\lambda} \delta(E_{\lambda \mathbf{k}_{\parallel}} - E)$, с δ функцией, замененной гауссовой функцией с полной шириной 0,2 эВ на половине высоты. Локальная DOS, проецированная по \mathbf{k}_{\parallel} , с разрешением по глубине представляет собой сумму плотностей спина σ , проинтегрированную по параллельной поверхности плоскости $z = const$, с $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_{\parallel}, z)$: $\rho_{\mathbf{k}_{\parallel}}^{\sigma}(z, E) = \int d\mathbf{r}_{\parallel} \sum_{\lambda} |\psi_{\lambda \mathbf{k}_{\parallel}}^{\sigma}(\mathbf{r})|^2 \delta(E_{\lambda \mathbf{k}_{\parallel}} - E)$.

Спектральная плотность суммарного спина $S(E, \mathbf{k}_{\parallel})$ (рис. 3.4 (b,e)) представляет собой интеграл плотности спина $\rho_{\mathbf{k}_{\parallel}} = \rho_{\mathbf{k}_{\parallel}}^{\uparrow} - \rho_{\mathbf{k}_{\parallel}}^{\downarrow}$ на интервале z от середины слэба до середины вакуумной области. Реальное пространственное распределение $S(E, \mathbf{k}_{\parallel})$ раскрывается с помощью частичной DOS ΔS с разрешением по слоям (рис. 3.5 (a,b) для W(110) и рис. 3.5 (e,f) для Al/W(110)), где интегрирование в обоих случаях происходит по половине пространства справа от самого верхнего слоя W, т. е. только для области вакуума для W(110) и для монослоя Al и вакуума для Al/W(110). На рис. 3.5 (c,d) для W(110) и на

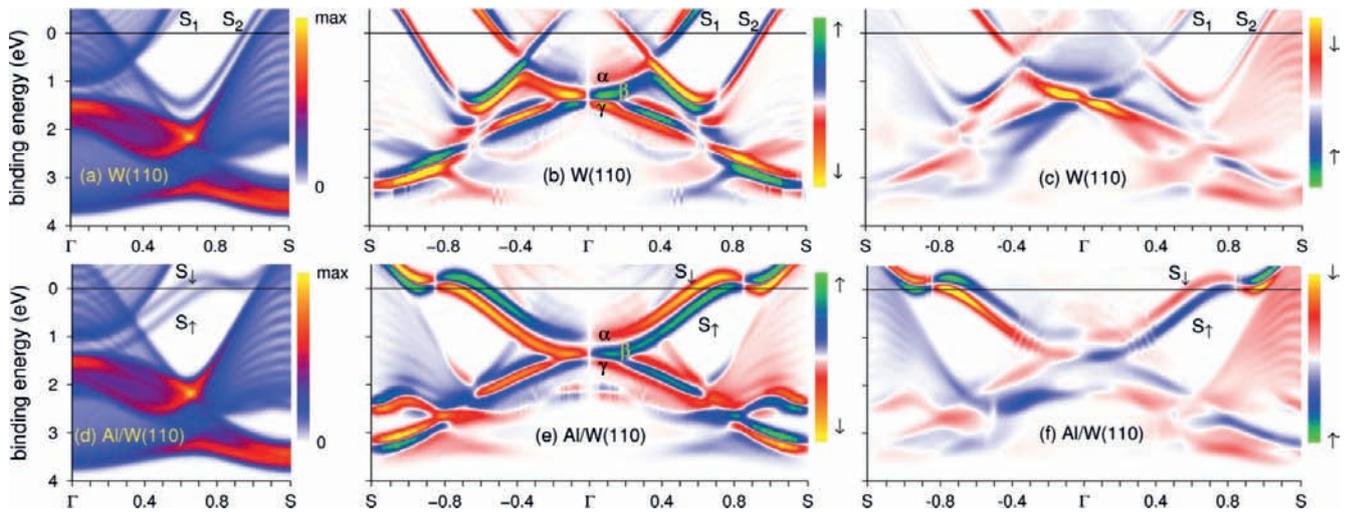


Рисунок 3.4 — Рассчитанные плотность состояний DOS и карты интенсивности спин-ФЭСУР для W(110) (верхний ряд) и Al/W(110) (нижний ряд). Проецированная DOS $N(E, k_{||})$ вдоль $\bar{\Gamma}\bar{S}$: полный DOS (a) и (d); суммарная по спину спектральная плотность $S(E, k_{||})$, (b) и (e); карты интенсивности спин-ФЭСУР, (c) и (f). Рисунок взят из работы [3], расчет выполнен Е.Е. Красовским.

рис. 3.5 (g,h) для Al/W(110) показано распределение заряда и спиновой плотности по энергии и глубине для $k_{||} = 0,1 \text{ \AA}^{-1}$, что свидетельствует о том, что электронные состояния в области крайних атомных слоев спин-поляризованы, а в глубине кристалла сохраняются слабые колебания $p_{k_{||}}(z)$ с периодичностью решетки [251].

Для чистой поверхности W(110) наблюдаются два поверхностных состояния S_1 и S_2 , оба из которых расщеплены по спину. Структура спиновой DOS имеет четкое соответствие дисперсионным ветвям интенсивности ФЭСУР на рис. 3.2 (a). Как показывает рис. 3.4 (b), дисперсионные ветви состояний S_{\downarrow} и S_{\uparrow} соединяются в точке $k_{||} = +0,3 \text{ \AA}^{-1}$ с ветвями состояний α и β , соответственно. Состояние β имеет более высокую спиновую плотность и сильнее проникает в вакуум, чем α (см. рис. 3.5 (b-d)). Состояние γ является спин-орбитальной компонентой состояния β с противоположным спином: они пересекаются в точке $\bar{\Gamma}$ с линейной дисперсионной зависимостью. Представленные рис. 3.5 (a-d) показывают, что при $k < 0,3 \text{ \AA}^{-1}$, спин-поляризованные особенности имеют объемное происхождение. С другой стороны, они имеют максимальную интенсивность при энергии фотонов $\sim 62 \text{ эВ}$, и их энергетическое положение не меняется с изменением энергии фотонов, что указывает на их квазидвумерное происхождение (см. рис. 3.6). Интенсивность данных состояний имеет резонансный характер в зависимости от энергии фотонов, что характерно

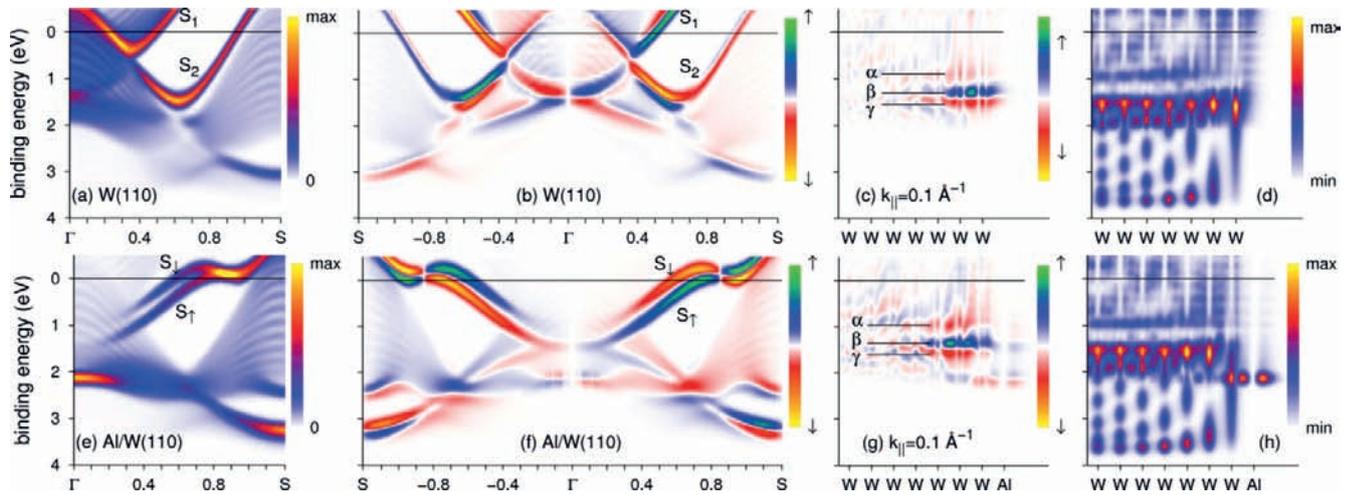


Рисунок 3.5 — Пространственное распределение полной и суммарной по спину спектральной плотности для W(110) (верхний ряд) и Al/W(110) (нижний ряд). Частичная DOS от верхнего слоя W и вакуума (a) и от верхнего слоя W, слоя Al и вакуума (e), и суммарная по спину DOS ΔS , (b) и (f), см. текст. Проецированная локальная плотность суммарного спина с разрешением по глубине $\rho(z, E)$, (c) и (g), и полная DOS $\rho(z, E)$, (d) и (h) для $k_{\parallel} = 0,1 \text{ \AA}^{-1}$. Показана половина пластины, справа вакуум. Засечки на горизонтальной оси обозначают атомные слои. Рисунок взят из работы [3], расчет выполнен Е.Е. Красовским.

для поверхностных состояний с появлением дополнительных пиков интенсивности в случае поверхностных непрямых переходов в конечное состояние [257]. Таким образом, обобщая результаты анализа экспериментальных и теоретических данных, можно сделать вывод, что состояния являются поверхностными резонансами вблизи $\bar{\Gamma}$ точки, локализованными в том числе в более глубоких слоях вольфрама, чем поверхностные состояния.

Наблюдаемая спиновая структура электронных состояний характерна для топологических изоляторов, но обнаружена на металлической поверхности. Эта аналогия поднимает вопрос о том, сохраняется ли линейная дисперсионная зависимость при поверхностном возмущении. Ответ дает сравнение с системой Al/W(110), для которой внутри континуума объемных состояний сохраняются состояния α и β , но сильно меняется их поляризация, особенно суммарная спиновая плотность S состояния α вблизи $\bar{\Gamma}$ усиливается (рис. 3.4 (e)). Интересно, что в отличие от чистой поверхности W(110) состояния β и γ не имеют линейной дисперсионной зависимости в окрестности точки $\bar{\Gamma}$, а проходят через точку поворота. При этом поверхностные состояния кардинальным образом меняются: вместо двух слабонерасщепленных пар S_1 и S_2 формируются два сильно

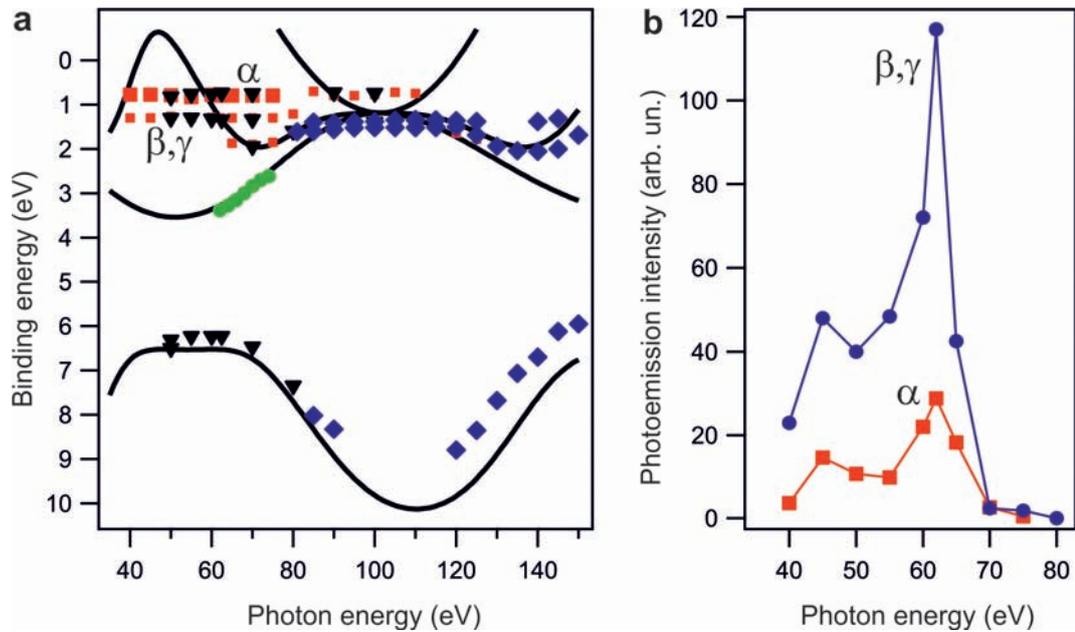


Рисунок 3.6 — (а) Энергетические положения максимумов фотоэлектронных пиков в валентной зоне чистой поверхности W(110) при нормальной эмиссии в зависимости от энергии фотонов. Символами различной формы и цвета обозначены данные разных экспериментов. Линиями показана теоретическая зависимость, построенная на основе расчета в $\bar{\Gamma}\bar{N}$ направлении без учета спин-орбитального взаимодействия [258]. (б) Зависимость интенсивности поверхностных резонансов вольфрама от энергии фотонов.

поляризованных состояний S_{\downarrow} и S_{\uparrow} , которые соединяются с дисперсионными ветвями состояний α и β , соответственно. Здесь мы сталкиваемся с поведением “топологического металла”: на значительном интервале энергий присутствует только состояние β , переходящее в состояние S_{\uparrow} при увеличении величины квазиволнового вектора.

Чтобы связать измеренную спиновую поляризацию фотоэлектронного тока со спиновой структурой начальных состояний, была применена *ab initio* одноступенчатая теория фотоэлектронной эмиссии, описанная в работе [250]. Конечные состояния представляют собой обращенные во времени состояния дифракции медленных электронов, полученные в скалярно-релятивистском приближении с помощью обратного метода линеаризованных присоединенных плоских волн, как объяснено в работе [259].

В расчетах, представленных на рис. 3.4 (с) и 3.4 (f), угол падения света зафиксирован при 55° относительно нормали к поверхности, поэтому лево-правая асимметрия теоретического распределения энергии от квазиволнового вектора суммарного спинового фотоэлектронного тока является исключительно эффек-

том конечного состояния. Эксперимент с использованием фотоэлектронной спектроскопии нарушает симметрию системы, поэтому спиновая поляризация регистрируемого тока не соответствует спиновой поляризации исходных состояний: полная интенсивность (спиновая поляризация) не симметрична (антисимметрична) относительно точки $\bar{\Gamma}$. Этот эффект конечного состояния, в частности, виден для спектра при $\theta = 0^\circ$ на рис. 3.3 (а) и рассчитанного спектра при $k_{\parallel} = 0$ на рис. 3.4 (с), на которых показаны как α -пик, поляризованный по спине- \uparrow , так и β -пик, поляризованный по спине- \downarrow , в то время как результирующая спиновая плотность на рис. 3.4 (b) исчезает вследствие инвариантности системы относительно обращения времени. Более того, как измеренный, так и рассчитанный фотоэлектронный ток гораздо сильнее поляризован по спине- \downarrow при $-k_{\parallel}$, чем поляризован по спине- \uparrow при $+k_{\parallel}$. Это объясняет также спин- \uparrow поляризацию ветви α как для $-k_{\parallel}$, так и для $+k_{\parallel}$, которая сильнее при $-k_{\parallel}$, что согласуется с экспериментом.

И в конце, отметим интересное поведение состояний S_{\downarrow} и S_{\uparrow} на Al/W(110) на уровне Ферми и выше, который находится за пределами измеряемого энергетического диапазона (рис. 3.4 (е)). При увеличении квазиволнового вектора k_{\parallel} в область положительных значений дисперсионные ветви пересекаются и проходят точку перегиба (с уменьшением энергии связи состояния S_{\downarrow} и с увеличением энергии связи состояния S_{\uparrow}). Это означает, что, подстраивая энергию связи точки пересечения относительно уровня E_F (например, путем поверхностного допирования), можно управлять рассеивающими свойствами поверхностных состояний, поскольку количество падающих и отраженных волн быстро меняется с изменением энергии. Такая необычная дисперсионная зависимость вблизи уровня Ферми интересна для применения в спинтронике, поскольку открывает возможность манипулирования поверхностными спиновыми токами через одномерную границу [260].

Подводя итог, можно сделать вывод, что спин-расщепленные поверхностные состояния на W(110) и Al/W(110) распространяются в объемный континуум, образуя с состояниями в объемной проецированной зоне непрерывные дисперсионные линии на больших k_{\parallel} интервалах. Это позволяет характеризовать спиновую структуру металлических поверхностей с точки зрения топологии этих линий. Анализ электронной плотности с разрешением по спине дает важную информацию о происхождении и характере поверхностных состояний/резонансов. И в W(110), и в Al/W(110) обнаружена топология, сильно

отличающаяся как от случая спин-расщепленных поверхностных состояний Рашбы, так и от конуса Дирака в топологических изоляторах: изменение знака спиновой поляризации одного отдельного состояния α в окрестности точки $\bar{\Gamma}$. В то же время в $W(110)$ наблюдаются дисперсионные ветви с линейной зависимостью в окрестности точки $\bar{\Gamma}$ (состояния β и γ), которая при осаждении монослоя Al становится параболической вследствие их трехмерного происхождения.

Результаты данной работы были впервые представлены на семинаре WE-Heraeus-Seminar “Эффект Рашбы и связанные с ним спин-орбитальные эффекты в металлах” [105] и опубликованы в статьях [1–3]. Дискуссия о топологии спин-поляризованных состояний в окрестности $\bar{\Gamma}$ точки $W(110)$ продолжается до сих пор. Несмотря на экспериментальные свидетельства тривиальной природы электронных состояний вблизи $\bar{\Gamma}$ точки [261; 262], теоретическая работа [263] показывает важность поверхностной релаксации $W(110)$ и возможность существования металлических топологических состояний. Ненулевая деформация сжатия открывает инвертированную запрещенную зону в точке H объемной зоны Бриллюэна вольфрама. При этом, зеркальное число Черна оказывается ненулевым, что подтверждает топологический характер формируемых поверхностных состояний, которые защищены зеркальной симметрией, как и в кристаллических топологических изоляторах.

3.2 Эффект “непересечения” дисперсионных зависимостей квантовых электронных состояний и состояний подложки

Квантово-размерные эффекты могут сильно модифицировать электронную структуру и свойства металлических слоев (пленок) и многослойных систем [24; 264]. Толщина слоя является основным, но не единственным важным параметром для квантования. Электронная зонная структура материала слоя и материала барьера также оказывает существенное влияние на электронную структуру квантовой системы. В простом случае квантовой пленки барьерами являются границы раздела с вакуумом и с подложкой. Интуитивно понятно, что только абсолютная объемная проецированная запрещенная зона в подложке обеспечивает удержание электронов в квантовой пленке. Однако как показывает опыт,

локальная (относительная) запрещенная зона, которая существует только для определенного диапазона энергии и волнового вектора электрона, или запрещенная зона для определенной симметрии волновой функции (например, s , p и d характера), которая появляется при изменении атомного номера на границе раздела слой/подложка, приводит к ограничению электронов и квантовым электронным состояниям (КЭС). Объяснение этих разных случаев в рамках одной системы удалось сделать с помощью модели накопления фаз, в которой рассчитываются фазы электронных состояний, накопленные при отражении от барьеров (интерфейсов) квантовой пленки [24; 265–268]. Фазы отраженной волны зависят от энергии и ширины запрещенной зоны в подложке. Зависимость КЭС от электронной структуры подложки сначала исследовалась в зависимости от толщины пленки, т. е. от ширины квантовой ямы [267–270]. В этих исследованиях двумерный квазиволновой вектор электрона k_{\parallel} в плоскости пленки сохранялся нулевым, что соответствовало центру двумерной поверхностной зоны Бриллюэна, а в фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением – эмиссии в направлении нормальном поверхности пленки. Влияние ширины запрещенной зоны подложки было изучено методом ФЭСУР для пленок Ag на Cu(111) [267] и Ni(111) [269], а также для Au на W(110) [270]. При определенных значениях k_{\parallel} вне нормальной эмиссии влияние электронной структуры подложки может проявиться в изменении эффективной массы электронов, приводящем к изменению кривизны дисперсии КЭС $E(k_{\parallel})$ [271; 272].

Было обнаружено, что в тонких квантовых пленках эффективная масса сильно увеличивается [271; 272]. Более того, вдали от центра зоны Бриллюэна дисперсии КЭС испытывают изломы там, где они входят в запрещенную зону подложки в Al/Si(111) [273] и Ag/Ge(111) [274–277]. Подобные изломы и расщепления вблизи границ запрещенной зоны подложки наблюдались в Ag/Si(100) [278], Mg/W(110) [279–281] и Cu/Co(100) [282]. Было отмечено, что эффект пересечения состояний между КЭС и состояниями подложки играет существенную роль и может привести к эволюции КЭС определенного квантового числа в КЭС с другим квантовым числом [282]. Замена границы раздела с вакуумом границей с другим материалом также приводит к сильным изменениям в фазах КЭС [283; 284] и аналогичным эффектам модификации дисперсионных зависимостей КЭС, что и вызванными подложкой, включая изломы (например, для слоев Ag(111), покрытых одной третью монослоя Bi [285; 286]). Расщепление пика КЭС на границе запрещенной зоны подложки наблюдалось

для Ag/Ge(111) и было интерпретировано как многоэлектронный эффект [287]. С другой стороны, метод ФЭСУР тесно связан с регистрацией эффектов конечного состояния в процессе фотоэлектронной эмиссии. Однако, если изучать поведение КЭС в нанесенном слое интересующего материала вместо прямых переходов для объемного монокристалла, влияния эффектов конечного состояния можно избежать [269; 273]. Таким образом, состояния подложки с положением запрещенных зон можно восстановить путем анализа дисперсии КЭС, что особенно интересно при высокой электронной корреляции, например, в полупроводниках [273] и коррелированных *d* металлов [269]. Для слоя Ag на W(110) толщиной 1 монослой (МС) (2 МС по ссылке [270]) было продемонстрировано, что взаимодействие КЭС с подложкой посредством эффекта предотвращения пересечения (эффекта “непересечения”) дисперсионных зависимостей позволяет распознать четность состояний подложки [288].

Подложка влияет и на спиновую электронную структуру адсорбированной пленки и может привести к индуцированной спиновой поляризации КЭС. В частности, появление индуцированной спиновой поляризации КЭС на уровне Ферми вследствие обменного взаимодействия в слоях благородных металлов, расположенными между ферромагнитными слоями, является основной причиной дальнедействующего осциллирующего магнитного взаимодействия в спиновых вентилях с гигантским магнитосопротивлением [24–28]. Влияние подложки на спиновую поляризацию КЭС было выявлено и при исследовании материалов с сильным спин-орбитальным взаимодействием [37; 38; 40; 289]. Индуцированное подложкой спин-орбитальное расщепление было обнаружено для интерфейсных и КЭС состояний в монослоях и ультратонких пленках благородных металлов (Cu, Ag и Au) на тяжелом металле W(110) [37; 38; 40; 289]. Если сильным спин-орбитальным взаимодействием обладает только материал квантовой пленки, а не подложки, это также приводит к спин-орбитальному расщеплению КЭС, что и наблюдалось для Pb/Si(111) [39]. Обнаруженное энергетическое расщепление КЭС в пленках легкого металла Mg [279; 281] легло в основу проекта по исследованию квантовых пленок Al на W(110). Основные вопросы, требующие ответа при проведении исследований, были сформулированы следующим образом: каким образом КЭС в слое Al взаимодействуют с состояниями подложки и как влияет толщина пленки; как параболические дисперсии КЭС изменяются при пересечении зон подложки в отличие от поведения квазисвободного электронного состояния; как спиновая структура КЭС модифи-

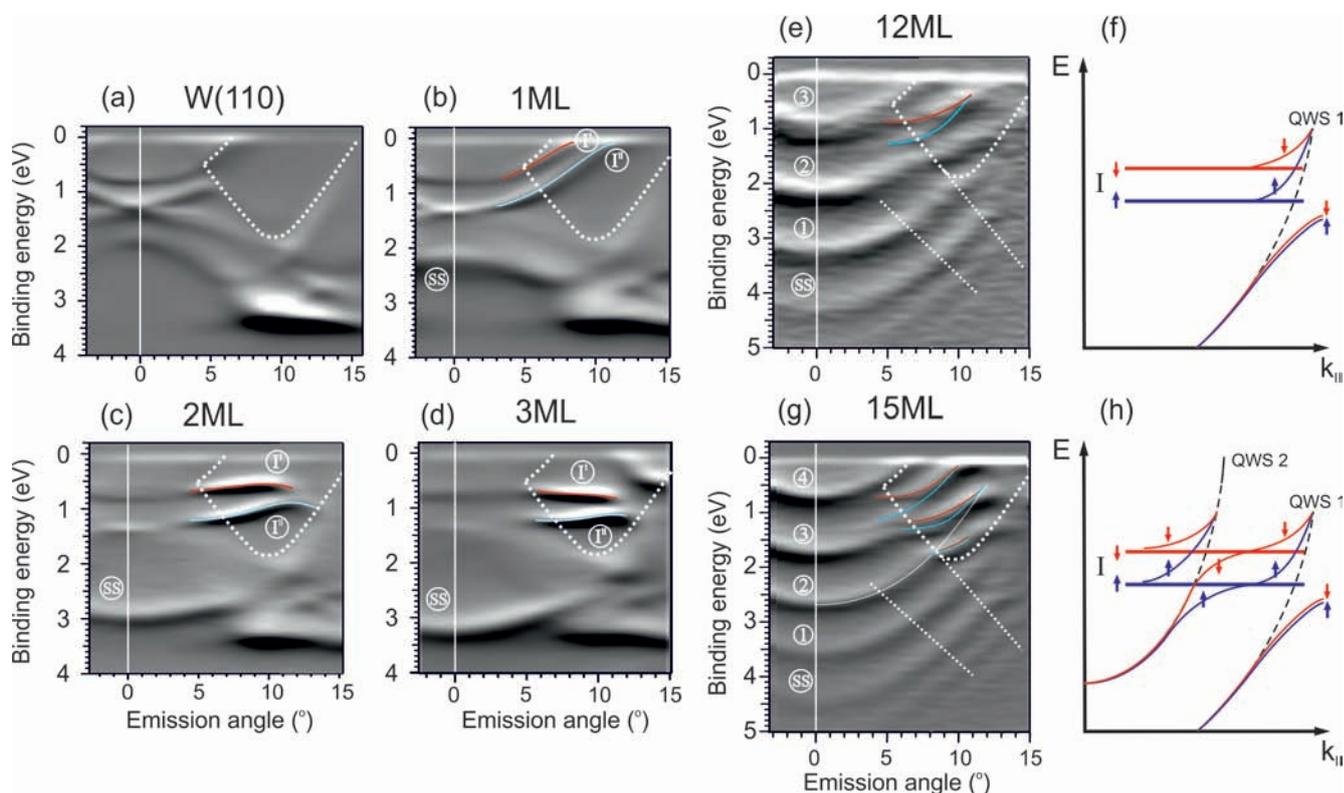


Рисунок 3.7 — Карты интенсивности ФЭСУР, измеренные для чистой поверхности W(110) при энергии фотонов $h\nu = 65$ эВ (a) и для 1 – 15 МС Al на W(110) энергии фотонов $h\nu = 62$ эВ (b–e,g). Метки Γ и Γ' обозначают интерфейсные состояния, образующиеся при толщинах 1, 2 и 3 МС. Метка SS соответствует поверхностному состоянию Al(111), а метки от 1 до 4 соответствуют КЭС. Данные представлены в виде первой производной интенсивности от энергии связи. Границы проецируемой на поверхность запрещенной зоны W отмечены пунктирными линиями, а края зоны состояний W $6p$ характера отмечены двумя прямыми пунктирными линиями. Взаимодействие КЭС и интерфейсных состояний показано линиями синего цвета для спина-вверх и красного цвета для спина-вниз, согласно измерениям спин-ФЭСУР. Эскизы на (f) и (h) показывают пересечение спин-расщепленных интерфейсных состояний одним (f) и двумя (h) КЭС.

цируется подложкой по сравнению с КЭС свободной пленки, и как это можно объяснить с точки зрения эффекта “непересечения”?

На рис. 3.7 представлены дисперсионные зависимости $E(k_{||})$ интерфейсных и квантовых электронных состояний, образующихся при синтезе ультратонких пленок Al на W(110), измеренные в $\bar{\Gamma}\bar{S}$ направлении поверхностной зоны Бриллюэна для различных толщин Al. На рис. 3.7 (a) для сравнения показаны соответствующие дисперсионные зависимости для чистой поверхно-

сти монокристалла W(110). Края объемной проецированной запрещенной зоны W(110) отмечены пунктирными линиями [258]. Характерными особенностями электронной структуры атомарно чистой поверхности W(110) являются поверхностные резонансы $5d$ характера [252], расположенные при нормальной эмиссии (угол эмиссии 0°) при энергиях связи около 0,8 и 1,3 эВ, дисперсионные ветви которых простираются вплоть до границы локальной запрещенной зоны W. Как было показано в предыдущем параграфе, в области энергии связи 1,3 эВ и вблизи $\bar{\Gamma}$ точки пересекаются две дисперсионные ветви с линейной зависимостью вдоль направления $\bar{\Gamma}\bar{S}$. После осаждения от 1 до 3 монослоев Al эти состояния трансформируются в состояния интерфейса Al-W, которые уже распространяются в область запрещенной зоны W (см. синюю и красные линии на рис. 3.7 (b)).

Результирующие состояния интерфейса, отмеченные как I' и I'', имеют максимальную интенсивность в центре запрещенной зоны. Состояния практически становятся бездисперсионными, сохраняя свое расщепление внутри всей запрещенной зоны. Кроме того, при толщине 2 МС Al формируется КЭС с $n = 0$ (отмечено на рис. 3.7 как SS). При увеличении толщины пленки Al это состояние переходит в поверхностное состояние Al(111). Оно расположено при энергии связи около 3 эВ при нормальной эмиссии и имеет параболическую дисперсию с изломами в местах пересечения с краем проецированной зоны W состояний $6p$ характера.

Увеличение толщины слоя Al с 2 МС (рис. 3.7 (c)) до 3 МС (рис. 3.7 (d)) не приводит к сильной модификации дисперсионных зависимостей интерфейсных и квантовых электронных состояний. Они очень похожи на наблюдаемые при 2 МС Al, однако, с некоторым энергетическим сдвигом SS состояния (до энергии связи $\sim 3,2$ эВ) и незначительной модификацией интерфейсных состояний в запрещенной зоне, обусловленной W.

Интерфейсные состояния для 3 МС Al хорошо видны и отмечены красными и синими линиями (I' и I'') для сравнения с другими дисперсионными зависимостями, представленными на рис. 3.7. Как отмечалось выше, эти состояния образуются за счет гибридизации между электронными состояниями поверхности W и нанесенного слоя Al и локализованы на интерфейсе. При толщине 3 МС пересечения дисперсионных ветвей интерфейсных (I' и I'') и SS состояний не происходит, и они не влияют друг на друга. Состояния интерфейса модифицируются при нанесении второго и третьего атомных слоев Al. После завершения формирования 3-х монослоев эти состояния стабилизируют-

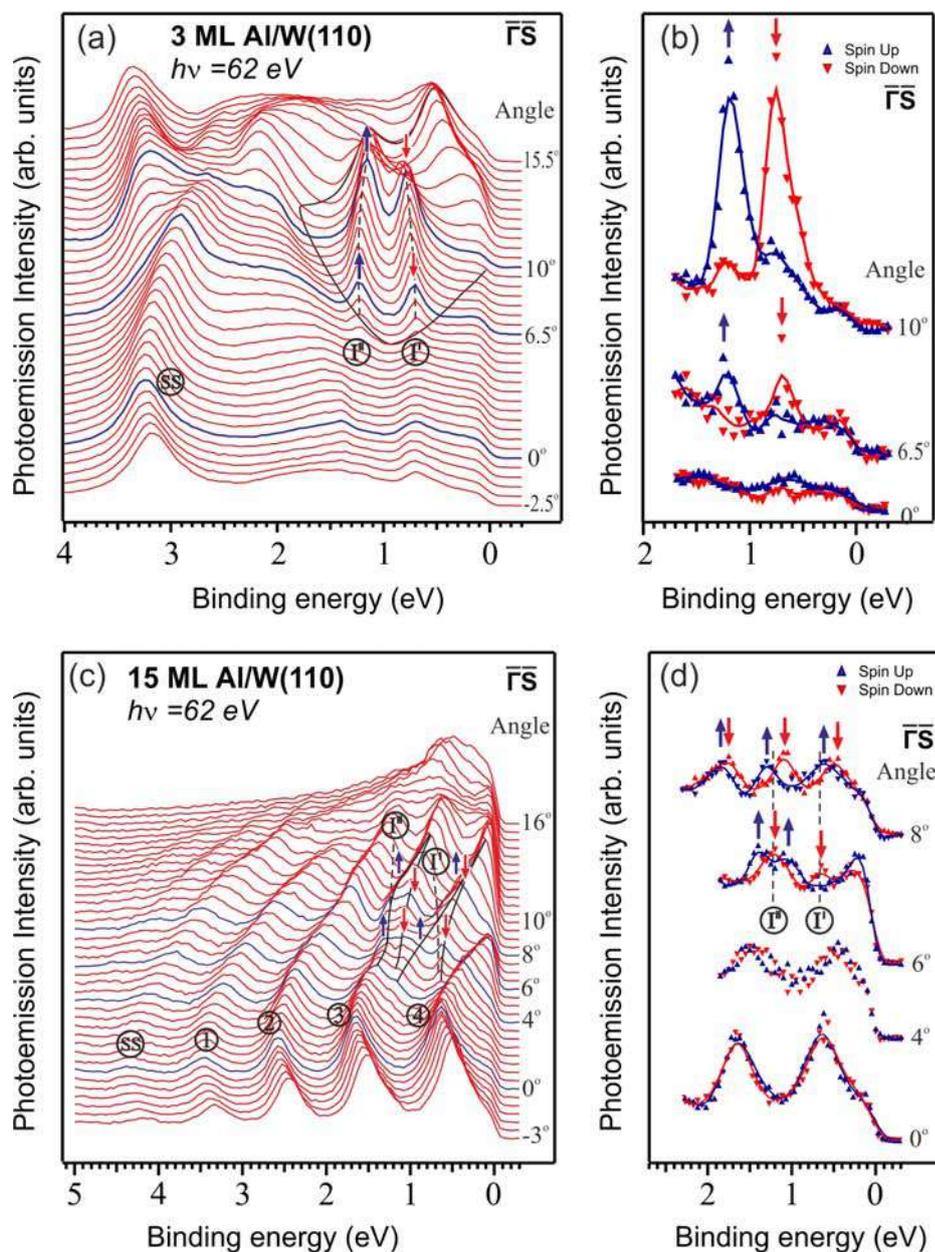


Рисунок 3.8 — Серия спин-интегрированных и спин-разрешенных спектров ФЭСУР для различных полярных углов для 3 МС Al (a,b) и 15 МС Al (c,d) на поверхности W(110). Состояния с различной проекцией спина отмечены синими и красными символами и соответствующими стрелками. Метки I^I и I^{II} обозначают интерфейсные состояния, а SS - поверхностное состояние Al(111). Синие линии на (a,c) соответствуют полярным углам, для которых были измерены спин-разрешенные спектры и представлены на вставках (b,d), соответственно. Тонкая черная линия показывает границы объемной проецированной запрещенной зоны W(110).

ся, и дальнейшее осаждение Al не приводит к принципиальным изменениям их энергии и расщепления.

Для анализа спиновой структуры расщепленных интерфейсных состояний были измерены соответствующие спин-разрешенные спектры для 3 МС Al и более толстых слоев. На рис. 3.8 (a) и (b) соответствующие серии спин-интегрированных и спин-разрешенных спектров ФЭСУР показаны для различных полярных углов относительно нормали к поверхности. Значения полярных углов показаны в правой части представленных спектров. Спектры спин-интегрированной фотоэлектронной эмиссии (рис. 3.8 (a)), соответствующие спин-разрешенным спектрам на рис. 3.8 (b), отмечены синими линиями. На рисунке 3.8 (b) показано, что интерфейсные состояния Γ' и Γ'' практически полностью поляризованы по спину. Соответствующие ориентации спинов соответствуют модели Рашбы и показаны на рис. 3.8 (a) и (b) красными и синими символами и соответствующими стрелками. Область запрещенной зоны, обусловленной W , показана тонкими черными линиями. Представленные спин-разрешенные спектры указывают на спиновую поляризацию интерфейсных состояний и позволяют точно определить их энергии.

Для толщины 12 МС Al (рис. 3.7 (e)), область спин-поляризованных интерфейсных состояний в k_{\parallel} -пространстве пересекает дисперсионная ветвь квантового электронного состояния с $n = 2$, при этом происходит ее существенная модификация. КЭС вследствие эффекта Рашбы расщеплено на две части с противоположными направлениями спина. Следовательно, каждая часть КЭС взаимодействует с состояниями интерфейса с той же проекцией спина. В области предполагаемого пересечения КЭС и спин-поляризованных интерфейсных состояний имеет место эффект “непересечения”, который нарушает параболическую дисперсионную зависимость КЭС. Эскиз такого спин-зависимого эффекта “непересечения” дисперсионных ветвей представлен на рис. 3.7 (f). Как показано на этой схеме, в предполагаемом месте пересечения имеет место значительное спиновое расщепление. В областях, удаленных от этого пересечения, спиновое расщепление значительно меньше, и дисперсия КЭС в этих областях не зависит от эффекта “непересечения”. Таким образом, в результате эффекта “непересечения” образуется “разветвление” гибридных спин-расщепленных состояний. При этом, для полярных углов $< 10^\circ$ наблюдается ярко выраженное спиновое расщепление при пересечении КЭС с $n = 2$ и

интерфейсных состояний и существенно меньшее спиновое расщепление вдали от пересечения (для полярных углов $> 10^\circ$).

При толщине 15 МС Al две дисперсионные ветви КЭС пересекают интерфейсные состояния (рис. 3.7 (g)). В результате, в фотоэлектронных спектрах наблюдается образование как минимум трех ярко выраженных искривленных дисперсионных ветвей (рис. 3.8 (c)) и четырех спин-поляризованных ветвей в области запрещенной зоны W (рис. 3.8 (d)). Эта ситуация представлена в виде эскиза на рис. 3.7 (h). При пересечении КЭС с W бр состояниями (края зоны показаны на рис. 3.7 пунктирными линиями в области энергий между 2 и 4 эВ) также наблюдается некоторый изгиб ветвей КЭС. Однако в этом случае их модификация менее существенна. Более того, большой спиновой поляризации КЭС в этой области не наблюдается. Наблюдается лишь некоторое уширение пиков и искривление дисперсионных ветвей в области пересечения. Наблюдаемые изменения в электронной структуре наиболее близки к таковым, описанным для систем Al/Si(111) [273], Ag/Si(100) [278] и Ag/Ge(111) [275; 277; 287].

Таким образом, мы наблюдаем сильные изменения в дисперсионных зависимостях КЭС, обусловленных *sp* зоной Al, в пленках Al(111) на W(110). Некоторые из них имеют большое спин-орбитальное расщепление, неожиданное для Al с его небольшим зарядом ядра ($Z = 13$). Путем детальных исследований различных толщин мы смогли различить диапазон малых толщин (1–3 МС) и диапазон больших толщин (4 – 15 МС). Диапазон малых толщин позволяет наблюдать с использованием ФЭСУР метода состояния с аномально большим ($\sim 0,5$ эВ) спин-орбитальным расщеплением, не зависящим от k_{\parallel} . Они появляются внутри объемной проецированной запрещенной зоны W(110) и относятся к состояниям интерфейса Al-W, природа которых связана с электронной структурой поверхности W(110). В диапазоне больших толщин, КЭС находятся как за пределами объемной проецированной запрещенной зоны W(110), так и внутри нее с более высокой двумерной локализацией и интенсивностью фотоэлектронной эмиссии. Когда дисперсионные ветви $E(k_{\parallel})$ этих КЭС пересекают соответствующие ветви интерфейсных состояний, они взаимодействуют в области пересечения. Взаимодействие приводит к образованию гибридных связывающих и разрыхляющих состояний, расположенных при более высоких и более низких энергиях связи, чем ожидаемое пересечение, и открытию соответствующей локальной энергетической запрещенной зоны. Обнаружено, что каждое состояние взаимодействует с состоянием того же спина. Поскольку вза-

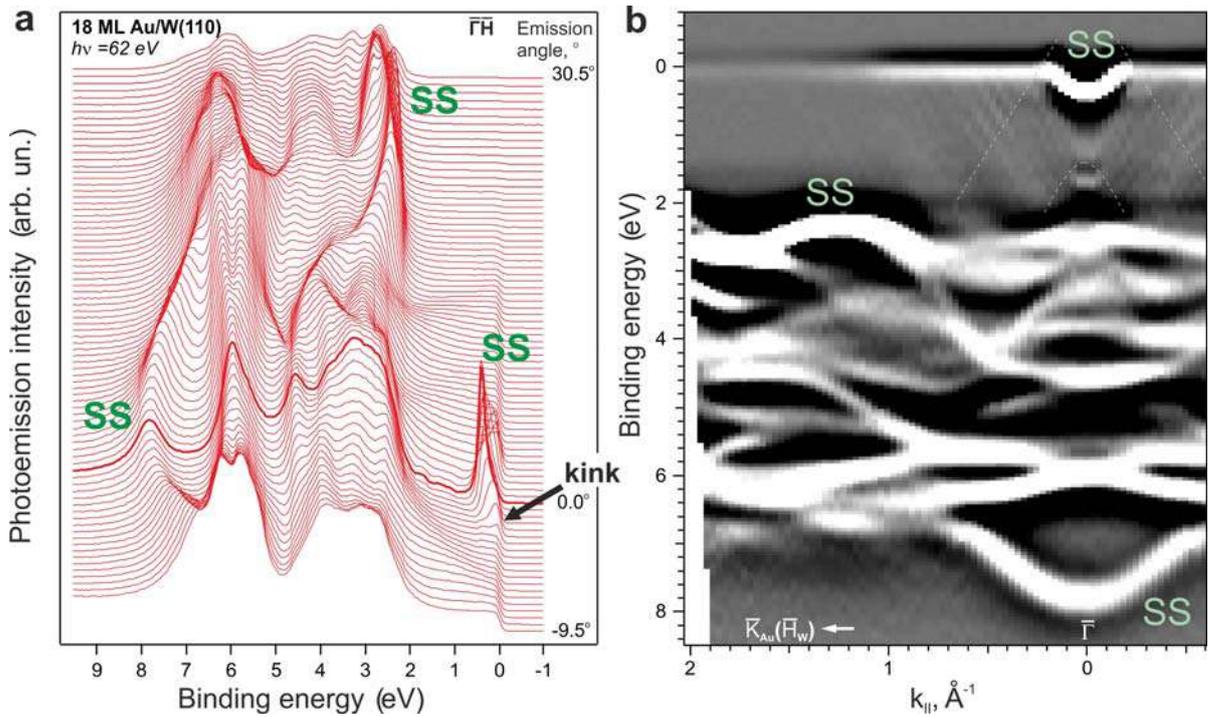


Рисунок 3.9 — (a) Серия спин-интегрированных спектров ФЭСУР для различных полярных углов для 18 МС Au. (b) Карта интенсивности ФЭСУР в виде второй производной по энергии. Пунктирными линиями отмечены края зоны W бр состояний. Энергия фотонов $h\nu$ равна 62 эВ.

имодельствующие состояния интерфейса изначально поляризованы по спину с большим спин-орбитальным расщеплением, результирующие связывающие и разрыхляющие состояния различаются для каждой ориентации спина. Там, где две ветви КЭС пересекают интерфейсные состояния, спин-зависимый эффект “непересечения” приводит к образованию характерной “петли” спин-расщепленных гибридных состояний.

Наблюдаемый спин-зависимый эффект “непересечения” имеет общий характер справедливый для любой системы, в которой состояния с выраженным спиновым расщеплением пересекаются с состояниями с более слабым расщеплением. Таким образом, большое спин-орбитальное расщепление наблюдается для электронных состояний, локализованных на атомах легкого элемента, такого как Al, даже когда эти атомы находятся в квантовой пленке на расстоянии нескольких межатомных расстояний от тяжелого элемента.

Эффекты гибридизации КЭС и sp состояний подложки имеют общий характер и могут быть также продемонстрированы на примере пленки Au(111) толщиной 18 МС на W(110). На рис. 3.9 показаны данные ФЭСУР в направлении $\bar{\Gamma}\bar{H}$ поверхностной зоны Бриллюэна W(110), что соответствует $\bar{\Gamma}\bar{K}$ направлению

для Au(111). Расчеты электронной структуры монокристалла золота Au(111), представленные в работе [290], прекрасно согласуются с измеренными дисперсионными зависимостями. Некоторые интенсивные поверхностные состояния отмечены на рисунке как “SS”. Параболические дисперсионные ветви КЭС в слое Au испытывают изломы в области локализации состояний подложки *sp* характера, отмеченной пунктирными линиями на рис. 3.9 (b). Изломы являются свидетельством изменения эффективной массы почти свободных КЭС при гибридизации с объемными состояниями подложки, т. е. происходит более глубокое проникновение КЭС в подложку. Аналогично параболическая дисперсионная зависимость поверхностного состояния Au(111) при приближении к области локализации *sp* зоны Au(111) и соответствующих КЭС испытывает излом вследствие их гибридизации и более глубокого проникновения поверхностного состояния в слой Au(111). Данный излом показан на рис. 3.9 (b) стрелкой. В работе [291] методом ФЭСУР с временным разрешением было показано поведение дисперсионной зависимости поверхностного состояния более детально, в том числе выше уровня Ферми.

В данном разделе мы показали на примере ультратонких слоев Al и Au на поверхности монокристалла W(110), что формируемые в тонких слоях КЭС могут гибридизоваться с интерфейсными состояниями на границе монокристалла, с объемными состояниями подложки и с поверхностными состояниями слоя металла. Гибридизация наблюдается в виде эффектов “непересечения” и изгибов дисперсионных зависимостей. При этом, исследование методом ФЭСУР электронных состояний в тонких слоях позволяет получать информацию не только о структуре поверхности, но и о структуре интерфейса между слоем металла и подложкой и о структуре самой подложки. Таким образом, анализируя поведение дисперсионных зависимостей, возможно получить информацию о локализованных электронных состояниях в глубине выращенной эпитаксиальной системы, недоступных для прямого измерения вследствие поверхностной чувствительности метода ФЭСУР.

3.3 Выводы

Исследована спиновая поляризация электронных состояний поверхностей $W(110)$ и $Al/W(110)$ методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым и спиновым разрешением. На обеих поверхностях обнаружены спин-поляризованные поверхностные резонансы с дисперсией $E(k_{\parallel})$, подобной конусу Дирака, и спиновой структурой, качественно отличной от классической картины Рашбы-Бычкова и напоминающей топологические поверхностные состояния. Установлено, что процесс фотоэлектронной эмиссии влияет на спиновую поляризацию интенсивности, в частности, он вызывает поляризацию спектров при нормальной эмиссии. Тем не менее, измеренная спиновая поляризация электронных состояний является свойством основного состояния и является аналогом спиновой поляризации объемных состояний на поверхности по типу Рашбы.

Несмотря на низкий атомный номер, электронные состояния в пленках Al характеризуются большим спин-орбитальным расщеплением при эпитаксиальном росте на $W(110)$. Эксперимент спин-ФЭСУР выявил два типа спин-расщепленных состояний в результате спин-орбитального взаимодействия: квантовые электронные состояния с расщеплением по типу Рашбы, пропорциональным волновому вектору электрона k_{\parallel} в плоскости пленки (параметр Рашбы $\alpha_R \sim 7 \times 10^{-2}$ эВ·Å), и интерфейсные состояния на границе подложки с большим расщеплением ($\sim 0,5$ эВ). Дисперсионные зависимости $E(k_{\parallel})$ этой пары интерфейсных состояний меняются незначительно при увеличении толщины слоя до трех монослоев Al . Для более толстых слоев наблюдается ярко выраженный спин-зависимый эффект “непересечения” дисперсионных ветвей квантовых электронных состояний с интерфейсными состояниями, который приводит к их усиленному спин-орбитальному расщеплению в слоях Al толщиной вплоть до 15 монослоев.

Глава 4. Исследование магнитно-допированных систем с сильным спин-орбитальным взаимодействием

Топологические изоляторы (ТИ) — это новые материалы, которые имеют объемную запрещенную зону, как и обычные изоляторы, но не могут быть адиабатически связаны с ними плавным изменением параметров гамильтониана и имеют топологически защищенные проводящие состояния на своем крае или поверхности [245]. Эти состояния возможны благодаря комбинации спин-орбитального взаимодействия и симметрии обращения времени. В двумерных (2D) топологических изоляторах (изоляторах Черна) наблюдается квантовый спиновый эффект Холла, который является близким родственником целочисленного квантового эффекта Холла. Трехмерный (3D) топологический изолятор характеризуется спин-поляризованными двумерными дираковскими фермионами на своей поверхности и соответствующим \mathbb{Z}_2 топологическим инвариантом.

Поверхностные спин-поляризованные токи в 3D ТИ, создаваемые приложенным вдоль поверхности электрическим полем, в том числе при комнатной температуре [292], могут быть эффективно использованы для перемагничивания контактирующих ферромагнитных нанообъектов за счет эффекта спин-орбитального крутящего момента [54—56]. Спин-поляризованные токи также можно создать, используя лазерное излучение с круговой поляризацией в магнитно-допированных ТИ [293] и в системах Рашбы с геликоидальной спиновой текстурой (BiTeI) [294]. Возможность эффективной генерации спин-поляризованного тока в ТИ с помощью циркулярно- и линейно-поляризованного лазерного и синхротронного излучения показана в работах [293—303].

Другим важным эффектом, который может быть использован в спинтронике, является фотовольтаический эффект (ФВЭ), связанный с генерируемым лазером поверхностным фото-ЭДС в ТИ [202; 203; 304—312]. В последнее время для изучения этого эффекта обычно используют лазерный эксперимент накачки-зондирования с временным разрешением [202; 203; 305—309; 311; 312]. ФВЭ в таких экспериментах проявляется как сверхбыстрое фотодопирование электронной структуры ТИ лазерными импульсами [202; 305—309] и предлагается к использованию в качестве источника генерации импульсных спин-поляризо-

ванных токов [295—298; 310; 313] и инструмента для сверхбыстрого управления ими [202; 305—312; 314]. Ожидается, что в магнитно-допированных ТИ такие лазерные импульсы, генерирующие спин-поляризованные токи, будут сопровождаться соответствующим наведенным намагничиванием.

К сожалению, до сих пор не совсем ясно, является ли лазер-генерируемый ФВЭ в ТИ преимущественно объемным или поверхностным эффектом? Это отдельный эффект, связанный с выбором конкретного материала, или общее явление для подобных систем? Как ФВЭ может приводить к генерации поверхностного спин-поляризованного тока? Ранее ФВЭ наблюдался в GaAs, Si, графене [315—318] и в некоторых видах ТИ [319; 320] со значительным изменением генерируемой фотоэдс от нескольких мэВ до 100 мэВ [202; 306—309; 312] в зависимости от положения точки Дирака относительно зоны проводимости и валентной зоны. В настоящее время известно несколько видов ФВЭ [315], в том числе генерируемых за счет объемного разделения электронов и дырок или за счет сдвига электрохимического потенциала по сравнению с потенциалом в основном состоянии. Последнее связано со сверхбыстрым накоплением фотовозбужденных электронов на незанятых состояниях [202; 305—309]. Однако, вопрос зависимости ФВЭ от положения точки Дирака относительно фундаментальной запрещенной зоны и уровня Ферми требует проведения дополнительных исследований.

4.1 Гигантский двумерный лазер-индуцированный фотовольтаический эффект в магнитно-допированных топологических изоляторах

В данном разделе мы рассмотрим двумерный фотовольтаический эффект, обнаруженный впервые на поверхности магнитно-допированного ТИ. Будет показано, что данный эффект связан с поверхностным накоплением фотовозбужденных электронов и сопровождается спин-поляризованными токами с нулевым смещением, текущими по поверхности за пределы локализации лазерного пятна. Проведенные исследования ФВЭ различных ТИ позволяют определить зави-

симось силы эффекта от электронной структуры (положения точки Дирака и степени заполненности верхнего дираковского конуса).

Для эксперимента были использованы допированные ванадием ТИ со стехиометрией $\text{Bi}_{1.97}\text{V}_{0.03}\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ и $\text{Bi}_{1.31}\text{V}_{0.03}\text{Sb}_{0.66}\text{Te}_3$ и существенно отличающимся положением уровня Ферми и точкой Дирака относительно краев зоны проводимости и валентной зоны. Исследованные ТИ характеризуются объемной температурой Кюри, равной примерно 2,5 К (что характерно для магнитно-допированных ТИ с аналогичной концентрацией магнитной примеси [321–328]) и существенно более высокой поверхностной температурой Кюри [329]. Об этом может свидетельствовать открытие запрещенной зоны в точке Дирака в спектрах поверхностно-чувствительной фотоэмиссии (см., например, [322; 323]). Таким образом, исследованные ТИ при температуре 11 К можно рассматривать как материалы с парамагнитным объемом и двумерным поверхностным магнитным слоем. Дополнительно для сравнения в тех же экспериментальных условиях был исследован чистый ТИ со стехиометрией $\text{Bi}_{1.4}\text{Sb}_{0.6}\text{Te}_{1.8}\text{Se}_{1.2}$, аналогичный представленным в литературе по исследованию ФВЭ.

Результаты ФВЭ эксперимента с использованием метода “накачка-зондирование” показаны на рис. 4.1 для упомянутых выше ТИ, чистого и допированных ванадием ($\text{Bi}_{1.97}\text{V}_{0.03}\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ – (a), $\text{Bi}_{1.31}\text{V}_{0.03}\text{Sb}_{0.66}\text{Te}_3$ – (b) и $\text{Bi}_{1.4}\text{Sb}_{0.6}\text{Te}_{1.8}\text{Se}_{1.2}$ – (c)). Представленные карты интенсивности ФЭСУР показывают энергетические сдвиги в электронной структуре ТИ, вызванные импульсом накачки. Чтобы более наглядно показать измеренную величину ФВЭ, на рис. 4.1 представлены карты интенсивности ФЭСУР, измеренные при возбуждении зондирующим импульсом (так называемые спектры “без накачки”) и при возбуждении импульсами накачки-зондирования с максимальной мощностью импульса накачки (20 мВт). Для $\text{Bi}_{1.97}\text{V}_{0.03}\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ для сравнения также показана карта интенсивности ФЭСУР, измеренная при мощности импульса накачки 2 мВт. Подробные зависимости энергетического сдвига положения точки Дирака и уровня Ферми, оцененные по измеренным дисперсионным зависимостям на картах интенсивности ФЭСУР для всех значений мощности импульса накачки от 2 мВт до 20 мВт, показаны на рис. 4.2 для исследованных ТИ.

Из анализа дисперсионных зависимостей на картах интенсивности ФЭСУР (спектры “без накачки”) видно, что топологические поверхностные состояния (ТПС) для $\text{Bi}_{1.97}\text{V}_{0.03}\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ (рис. 4.1 (a)) имеют металлоподобный характер с расположением уровня Ферми по энергии выше дна зоны про-

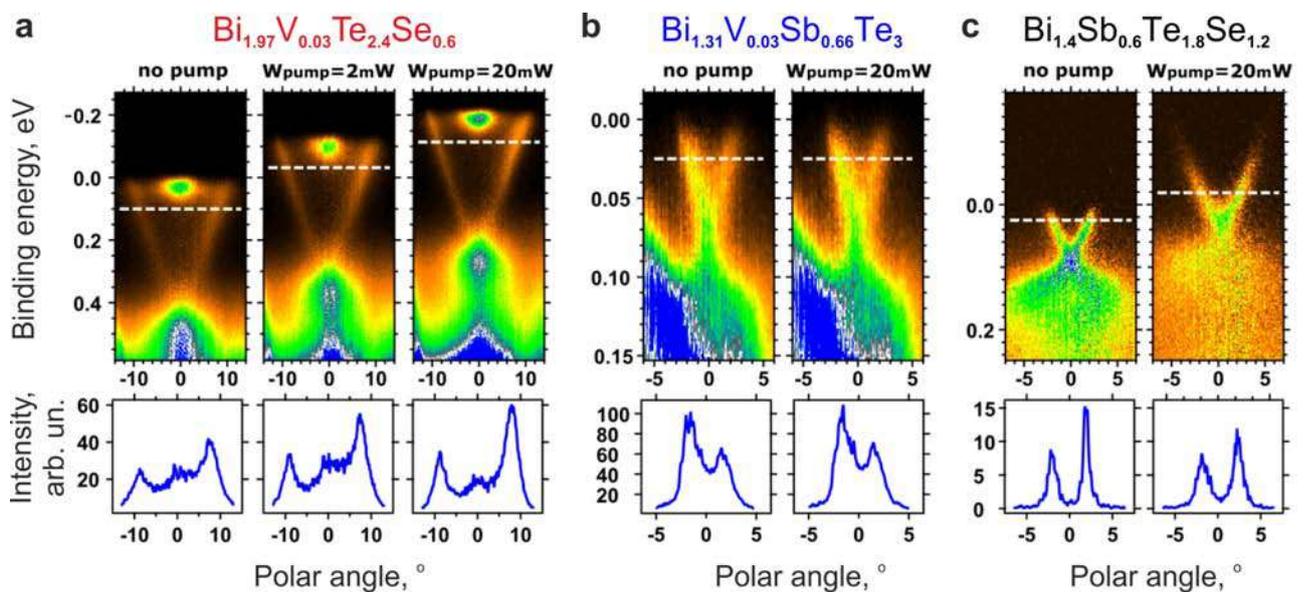


Рисунок 4.1 — Карты интенсивности с соответствующими дисперсионными зависимостями ТПС, измеренные методом время-разрешенной ФЭСУР с импульсами накачки и зондирования при температуре 11 К для $\text{Bi}_{1.97}\text{V}_{0.03}\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ - (a), для $\text{Bi}_{1.31}\text{V}_{0.03}\text{Sb}_{0.66}\text{Te}_3$ - (b) и $\text{Bi}_{1.4}\text{Sb}_{0.6}\text{Te}_{1.8}\text{Se}_{1.2}$ - (c) при различной мощности импульсов накачки (2 и 20 мВт) и их энергетическом сдвиге относительно карт дисперсий, измеренных для исходных спектров “без накачки”. Положения нулевой энергии на представленных картах интенсивности ФЭСУР соответствуют начальным положениям уровня Ферми на картах “без накачки”. Под каждой картой интенсивности ФЭСУР представлены соответствующие профили интенсивности ТПС при энергиях среза, отмеченных белой пунктирной линией.

димости. Состояния зоны проводимости проявляются как ярко выраженная особенность вблизи уровня Ферми, расположенная в центре зоны Бриллюэна ($k_{\parallel} = 0$). Точка Дирака находится внутри фундаментальной запрещенной зоны, причем ТПС выше точки Дирака (верхний дираковский конус) практически полностью заняты. Для второго образца со стехиометрией $\text{Bi}_{1.31}\text{V}_{0.03}\text{Sb}_{0.66}\text{Te}_3$ (рис. 4.1 (b)) уровень Ферми расположен уже внутри фундаментальной запрещенной зоны, довольно близко к верхнему краю валентной зоны. В то же время точка Дирака для этого образца расположена несколько ниже верхнего края валентной зоны. Состояния верхнего дираковского конуса заняты лишь частично, т. е. ТПС в значительной степени незаняты. Электронная структура чистого ТИ $\text{Bi}_{1.4}\text{Sb}_{0.6}\text{Te}_{1.8}\text{Se}_{1.2}$ (рис. 4.1 (c)) в некоторой степени аналогична таковой для $\text{Bi}_{1.31}\text{V}_{0.03}\text{Sb}_{0.66}\text{Te}_3$, только с точкой Дирака, расположенной внутри фундаментальной запрещенной зоны и вне валентной зоны.

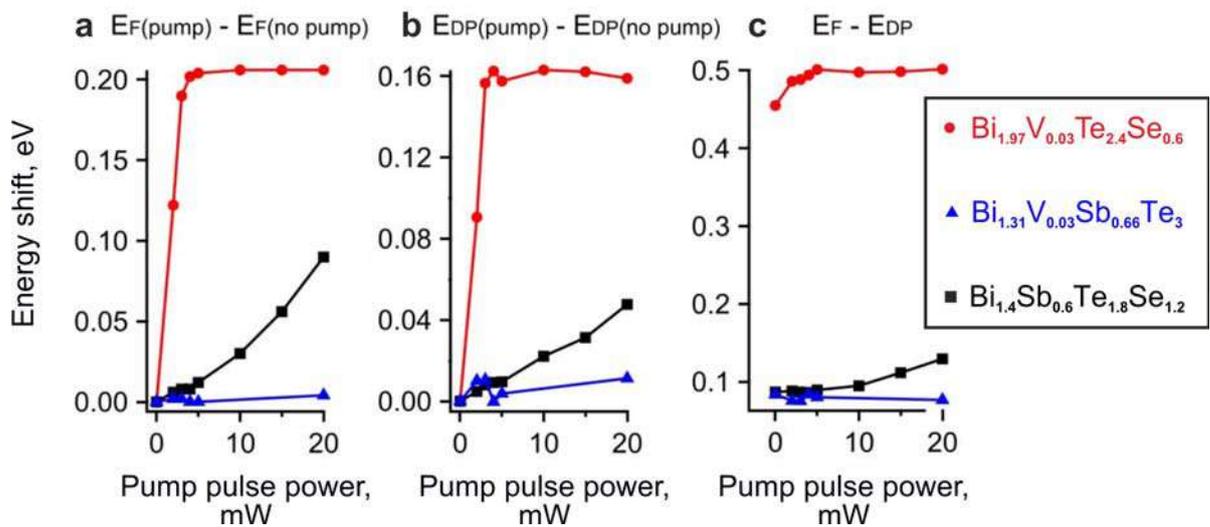


Рисунок 4.2 — Изменение энергетического положения уровня Ферми – (a) и точки Дирака – (b) в спектрах фотоэлектронной спектроскопии относительно наблюдавшихся для исходных спектров “без накачки”, а также энергетического расстояния между уровнем Ферми и положением точки Дирака – (c), в ходе эксперимента “накачка-зондирование”, измеренного при температуре образцов 11 К и при изменении мощности импульса накачки от 2 до 20 мВт.

Важно отметить, что максимальный ФВЭ наблюдается для допированного ванадием ТИ со стехиометрией $\text{Bi}_{1.97}\text{V}_{0.03}\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ (см. рис. 4.2), который характеризуется практически полностью заполненными ТПС и локализацией точки Дирака внутри фундаментальной запрещенной зоны. Можно выделить anomalously большой энергетический сдвиг (до 210 мэВ в шкале кинетических энергий фотоэлектронов) дисперсионных зависимостей на картах интенсивности ФЭСУР и соответствующего уровня Ферми (по сравнению с картами “без накачки”). Этот сдвиг увеличивается с увеличением мощности импульса накачки (см. рис. 4.2) до мощности 4 – 5 мВт, после чего он практически выходит на постоянный уровень без существенного изменения до максимально используемой мощности 20 мВт. Необходимо отметить, что энергетический сдвиг карты интенсивности ФЭСУР (величина ФВЭ), измеренный для этого вида ТИ, существенно выше, чем представленный в литературе для других видов ТИ [202; 312].

Интересно, что для второго вида магнитно-допированного ТИ $\text{Bi}_{1.31}\text{V}_{0.03}\text{Sb}_{0.66}\text{Te}_3$ (рис. 4.2) с точкой Дирака, расположенной внутри верхней части валентной зоны и практически незанятыми состояниями верхнего дираковского конуса, наблюдаемая величина ФВЭ близка к нулю. Другими словами, энергетический сдвиг для данного образца не наблюдается ни при какой используемой мощности импульса накачки, вплоть до 20 мВт. В то же

время для ТИ $\text{Bi}_{1.4}\text{Sb}_{0.6}\text{Te}_{1.8}\text{Se}_{1.2}$ сдвиг положения точки Дирака достигает значения около 50 мэВ с одновременным сдвигом края Ферми около 90 мэВ. Это различие определяется дополнительным сдвигом нестационарного электрохимического потенциала, вызванным сверхбыстрым заселением состояний выше начального уровня Ферми за счет рассеянных фотовозбужденных электронов, как и в работах [202; 305–309].

Из анализа представленных результатов можно сделать вывод, что при расположении точки Дирака внутри фундаментальной запрещенной зоны величина ФВЭ в основном определяется степенью занятости верхнего дираковского конуса ТПС. Генерируемая лазером фотоэдс коррелирует с исходным значением энергетического расстояния между уровнем Ферми и положением точки Дирака в электронной структуре ТИ. С другой стороны, когда точка Дирака расположена внутри валентной зоны, величина ФВЭ существенно снижается. Для $\text{Bi}_{1.97}\text{V}_{0.03}\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ с высоким заполнением ТПС ($E_F^0 - E_D^0 \sim 450$ мэВ (см. исходный спектр “без накачки” на рис. 4.1) величина ФВЭ достигает значения около 210 мэВ. Локализация уровня Ферми внутри зоны проводимости не играет существенной роли для величины наблюдаемого ФВЭ. Напротив, для $\text{Bi}_{1.31}\text{V}_{0.03}\text{Sb}_{0.66}\text{Te}_3$ с низкой заполненностью ТПС ($E_F^0 - E_D^0 \sim 80$ мэВ и локализацией точки Дирака внутри валентной зоны наблюдаемое значение ФВЭ близко к нулю.

Основные факторы, ответственные за гигантский фотовольтаический эффект

Проанализируем основные факторы, приводящие к наблюдению гигантского ФВЭ. Прежде всего, можно увидеть, что карта интенсивности ФЭСУР для $\text{Bi}_{1.97}\text{V}_{0.03}\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ показывает практически жесткий сдвиг шкалы кинетической энергии при возбуждении импульсом накачки. Можно предположить, что наблюдаемый энергетический сдвиг определяется фотоиндуцированной локальной зарядкой поверхности внутри пятна лазерного луча, как и то, что происходит накопление рассеянных фотовозбужденных электронов непосредственно у поверхности с последующим изгибом зон в сторону более высоких кинетических

энергий. Ранее было высказано предположение [202; 305–309], что ФВЭ может быть связан с накоплением рассеянных фотовозбужденных электронов на нижних незанятых состояниях зоны проводимости или незанятых ТПС. В результате наблюдалось зависящее от времени увеличение электрохимического потенциала, хорошо заметное на картах интенсивности ФЭСУР как смещение положения уровня Ферми [202; 305–309]. Для $\text{Bi}_{1.97}\text{V}_{0.03}\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ на представленной карте интенсивности ФЭСУР не удается различить хорошо заметное заселение состояний выше начального положения уровня Ферми. В то же время в спектрах при возбуждении импульсом накачки (см. рис. 4.2) можно наблюдать некоторое увеличение энергетического расстояния $E_F - E_D$ на 30 – 50 мэВ. Тем не менее, этот сдвиг значительно ниже наблюдаемого значения поверхностной фотоэдс, генерируемой лазером, и не может объяснить наблюдаемый ФВЭ.

Заметим, что для недопированного ТИ $\text{Bi}_{1.4}\text{Sb}_{0.6}\text{Te}_{1.8}\text{Se}_{1.2}$ увеличение энергетического расстояния ($E_F - E_D$), связанное с изменением электрохимического потенциала с ростом мощности импульса накачки, уже более выражено (рис. 4.2). При этом можно также выделить жесткие энергетические сдвиги положений точки Дирака и уровня Ферми около 40 мэВ, подобные эффекту локальной зарядки. Эта величина значительно ниже величины жесткого сдвига, наблюдаемой для первого образца. Это означает, что для $\text{Bi}_{1.4}\text{Sb}_{0.6}\text{Te}_{1.8}\text{Se}_{1.2}$ ФВЭ в значительной степени определяется ростом квазистатического электрохимического потенциала, который происходит за счет заполнения ТСС при лазерном возбуждении и последующей релаксации, как и в работах [202; 305–309].

Для выяснения роли релаксационных процессов был проведен отдельный эксперимент “накачка-зондирование” с временным разрешением. Для данного эксперимента использовалась мощность импульса накачки 19 мВт. На рис. 4.3 продемонстрирована динамика релаксации фотовозбужденных электронов с временным разрешением, наблюдаемая для магнитно-допированных ТИ $\text{Bi}_{1.97}\text{V}_{0.03}\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ – (a) и $\text{Bi}_{1.31}\text{V}_{0.03}\text{Sb}_{0.66}\text{Te}_3$ – (b) и для чистого ТИ $\text{Bi}_{1.4}\text{Sb}_{0.6}\text{Te}_{1.8}\text{Se}_{1.2}$ – (c), которая показывает существенно разное время релаксационных процессов в этих материалах. Видно, что для обоих V-допированных ТИ релаксация фотовозбужденных электронов через незанятые состояния зоны проводимости завершается довольно быстро: для $\text{Bi}_{1.97}\text{V}_{0.03}\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ – после задержки около 50 пс; для $\text{Bi}_{1.31}\text{V}_{0.03}\text{Sb}_{0.66}\text{Te}_3$ процесс релаксации практически завершается за 3 пс. Напротив, для чистого ТИ $\text{Bi}_{1.4}\text{Sb}_{0.6}\text{Te}_{1.8}\text{Se}_{1.2}$ время релак-

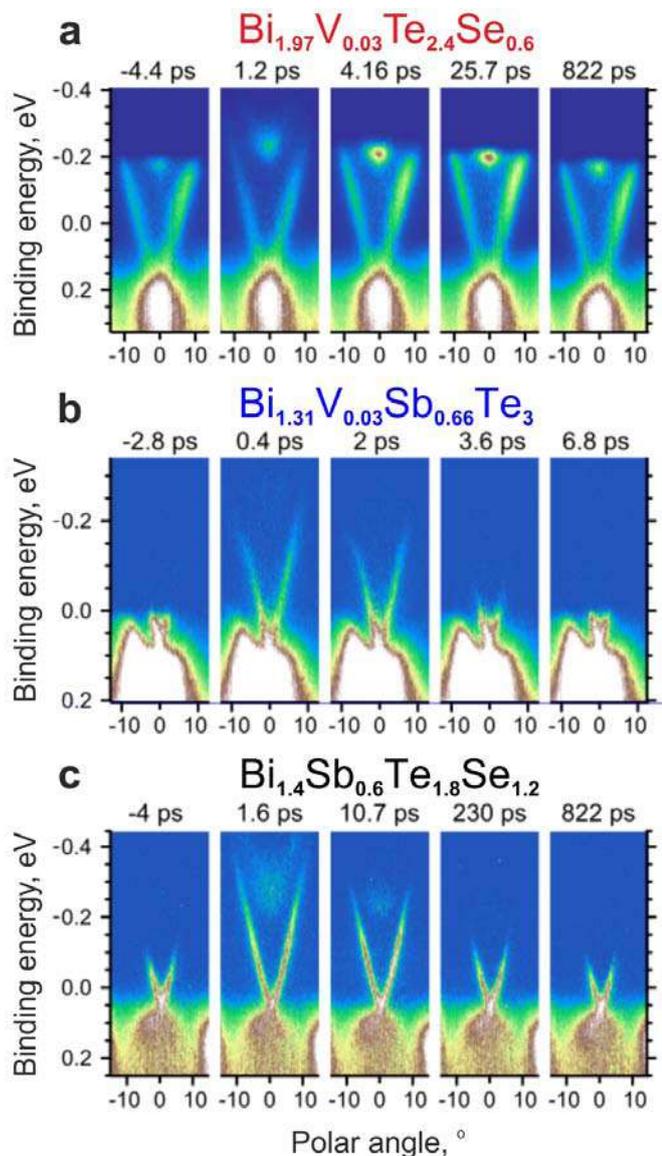


Рисунок 4.3 — Модификация карт интенсивности ФЭСУР в зависимости от времени задержки во время эксперимента с лазерной накачкой и зондированием с временным разрешением, измеренная при температуре 11 К с использованием зондирующего импульса p -поляризации ($h\nu = 5,9$ эВ) и импульса накачки s -поляризации ($h\nu = 1,48$ эВ) для $\text{Bi}_{1.97}\text{V}_{0.03}\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ – (a), для $\text{Bi}_{1.31}\text{V}_{0.03}\text{Sb}_{0.66}\text{Te}_3$ – (b) и $\text{Bi}_{1.4}\text{Sb}_{0.6}\text{Te}_{1.8}\text{Se}_{1.2}$ – (c). Времена задержки между импульсами накачки и зондирования показаны над каждой картой ФЭСУР. Положения с нулевой энергией соответствуют начальным положениям уровня Ферми в спектрах “без накачки” на рис. 4.1.

сации увеличивается до 250 – 300 пс. Это означает, что наблюдаемый гигантский ФВЭ не коррелирует с представленными релаксационными процессами.

Однако важно отметить, что для $\text{Bi}_{1.97}\text{V}_{0.03}\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ долговременная генерируемая лазером фотоэдс практически не снижается даже до следующей генерации импульса накачки, т. е. в течение 4 мкс. Это хорошо видно при сравнении энергетического сдвига между спектрами “без накачки” на рис. 4.1 и на карте интенсивности ФЭСУР непосредственно перед следующим импульсом лазерной накачки (-4,4 пс) на рис. 4.3, представленной в той же шкале энергий. Это означает, что время релаксации генерируемой фотоэдс существенно больше и не может быть описано с позиций, проанализированных в работах [305–308; 311; 312].

Двумерная релаксация за счет генерируемого спин-поляризованного тока

Вполне вероятно, что основным фактором, ответственным за генерацию гигантского ФВЭ в $\text{Bi}_{1.97}\text{V}_{0.03}\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$, является длительное накопление фотовозбужденных электронов на ТПС за счет уменьшенного электрон-фононного взаимодействия на поверхности ТИ по сравнению с объемом [202; 309]. Это существенно снижает скорость релаксации фотовозбужденных электронов через запрещенную зону. В результате преобладающую роль начинает играть двумерная релаксация через ТПС с дрейфом накопленного заряда за пределы пятна лазерного луча. Время дрейфа для такого рода двумерного процесса релаксации [202; 330] оценивается ~ 30 мкс [202]. Скорость двумерной релаксации через ТПС зависит от степени заполнения состояний верхнего дираковского конуса и в значительной степени определяется эффектом “узкого горлышка”, связанным с рассеянием электронов через точку Дирака (см., например, [306; 311; 331]). Из-за конечной скорости релаксации происходит накопление рассеянных фотовозбужденных электронов на поверхности (на ТПС), что приводит к генерации на поверхности фотоэдс. Подтверждением этого накопления может служить увеличение квазистатического электрохимического потенциала, о чем свидетельствует рост величины $(E_F - E_D)$ за счет заполнения незанятых

ТПС (рис. 4.2). Об этом также может свидетельствовать рост интенсивности занятых ТПС при импульсном лазерном возбуждении (накачка-зондирование), показанный на профилях интенсивности ТПС внизу на рис. 4.1, по сравнению с профилем “без накачки” (возбуждение зондирующими импульсами).

Интересно, что для $\text{Bi}_{1.31}\text{V}_{0.03}\text{Sb}_{0.66}\text{Te}_3$ при расположении точки Дирака внутри валентной зоны роль эффекта “узкого горлышка” снижается за счет открытия нового канала релаксации – от ТПС непосредственно в валентную зону в обход точки Дирака. В этом случае накопления электронов на ТПС не происходит. Интенсивности ТПС на профиле рис. 4.1 для лазерного возбуждения без и с импульсом накачки практически равны, а величина ФВЭ стремится к нулю. Это доказывает, что наблюдаемый гигантский ФВЭ на самом деле связан с накоплением фотовозбужденных электронов на ТПС. Накопление электронов на поверхности сопровождается локальной зарядкой поверхности внутри области пятна лазерного луча, которая не может быть эффективно устранена через фундаментальную запрещенную зону. Эта зарядка внутри пятна лазерного луча увеличивается до тех пор, пока она не начнет уравниваться поверхностным электронным током нулевого смещения вдоль ТПС, текущим к ближайшим соседним участкам поверхности для компенсации этой зарядки. Это означает, что, с одной стороны, ФВЭ определяется локальной поверхностной зарядкой и генерируемыми поверхностными компенсационными токами. С другой стороны, поскольку эти компенсирующие токи протекают по ТПС, они должны быть поляризованы по спину. Следовательно, генерируемую лазером поверхностную фотоэдс можно рассматривать как генератор поверхностного спин-поляризованного тока.

В случае асимметрии фотовозбуждения дираковских состояний с противоположными импульсом и ориентацией спина компенсирующие токи, текущие в противоположных направлениях, будут неравными. В результате будет генерироваться ненулевой спин-поляризованный ток вдоль направления, определяемого асимметрией интенсивности ТПС. Этот спин-поляризованный ток, в свою очередь, может индуцировать магнитное поле в плоскости поверхности за счет эффекта спин-орбитального крутящего момента, аналогично тому, как спин-поляризованный ток, генерируемый приложенным электрическим полем, меняет намагниченность контактирующих магнитных слоев или магнитно-допированного ТИ [54–56]. Важно, что спин-поляризованный ток в ТИ может быть получен даже при комнатной температуре [292]. Для исследованного магнитно-

допированного ТИ $\text{Bi}_{1.97}\text{V}_{0.03}\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ действительно наблюдается асимметрия интенсивности при фотовозбуждении противоположных дисперсионных ветвей состояний конуса Дирака (см. рис. 4.1), что предполагает возможность генерации ненулевого спин-поляризованного тока и индуцированной намагниченности магнитных примесей (V) посредством эффекта спин-орбитального крутящего момента, например, как в работах [293; 294].

Известно, что магнитное поле в плоскости поверхности может вызвать k_{\parallel} -сдвиг спин-поляризованных состояний дираковского конуса относительно не спин-поляризованных состояний зоны проводимости с центром при $k_{\parallel} = 0$ [296; 310]. Рис. 4.4 (a,b) схематически показывает такой k_x -сдвиг состояний дираковского конуса относительно нижнего края зоны проводимости под действием магнитного поля в плоскости поверхности, ориентированного вдоль направления k_y . На рис. 4.4 (b) показано направление плоскостного магнитного поля, которое может быть индуцировано за счет асимметрии интенсивности ТПС с противоположными квазиволновыми векторами, с учетом геликоидальной спиновой текстуры ТПС. Преобладание при фотовозбуждении состояний дираковского конуса с определенным направлением квазиволнового вектора (k_x) сопровождается генерацией в этом направлении некомпенсированного спин-поляризованного тока нулевого смещения с ориентацией спина, перпендикулярной направлению тока. Ток, в свою очередь, приводит к появлению плоскостного магнитного поля, за которым следует k_{\parallel} -сдвиг состояний, показанный на рис. 4.4 (a). На рис. 4.4 (c) представлена экспериментальная карта интенсивности ФЭСУР для состояний дираковского конуса магнитно-допированного ТИ $\text{Bi}_{1.97}\text{V}_{0.03}\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$, показывающая асимметрию фотовозбуждения ТПС от противоположных ветвей дираковского конуса. Внизу на рис. 4.4 (d) представлен профиль интенсивностей состояний дираковского конуса с противоположными квазиволновыми векторами относительно нижних состояний зоны проводимости, расположенных на уровне Ферми в центре зоны Бриллюэна (при $k_{\parallel} = 0$). Отчетливо различим k_{\parallel} -сдвиг максимумов противоположных ветвей ТПС относительно состояний зоны проводимости (в единицах полярного угла от нормали к поверхности). Это поведение можно хорошо описать с помощью упомянутой выше индуцированной плоскостной намагниченности. Данный результат может быть хорошим примером намагниченности, индуцированной спин-поляризованным током нулевого смещения, генерируемым в результате двумерного ФВЭ в магнитно-допированных ТИ. С другой стороны, это косвенно

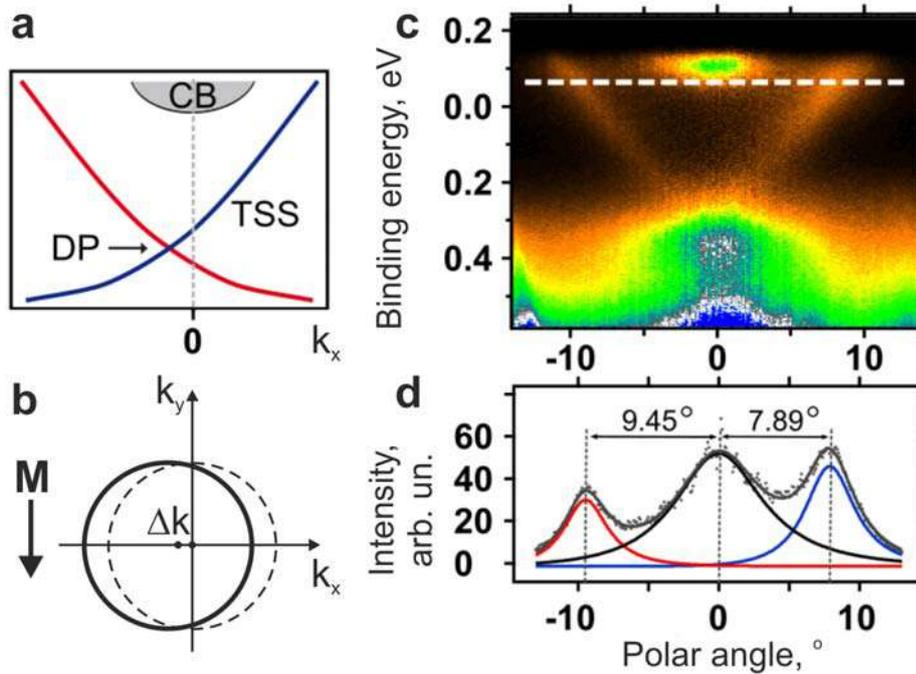


Рисунок 4.4 — Схематическое изображение k_{\parallel} -сдвига состояний дираковского конуса относительно неполяризованных нижних состояний зоны проводимости (a) и соответствующее представление сдвига верхнего дираковского состояния при индуцированном плоскостном магнитном поле M (b). Экспериментально наблюдаемый k_{\parallel} -сдвиг дисперсионной карты ФЭСУР (в единицах полярного угла) относительно состояний зоны проводимости (c). Внизу представлен профиль интенсивности состояний на срезе карты интенсивности ФЭСУР при энергии, отмеченной белой пунктирной линией. Измерения проводились в рамках эксперимента “накачка-зондирование” при мощности импульса накачки 2 мВт.

подтверждает генерацию самого спин-поляризованного тока в магнитно-допированном ТИ $\text{Bi}_{1.97}\text{V}_{0.03}\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ с занятыми верхними состояниями дираковского конуса и локализацией точки Дирака внутри фундаментальной запрещенной зоны.

В результате проведенных исследований обнаружен новый вид поверхностного ФВЭ, генерируемого в магнитно-допированных ТИ дробной стехиометрии $\text{Bi}_{2-x}\text{V}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ (например, $\text{Bi}_{1.97}\text{V}_{0.03}\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$), которые характеризуется широкой фундаментальной запрещенной зоной, положением точки Дирака внутри нее и высокой степенью заполнения верхнего конуса дираковских состояний. В эксперименте накачка-зондирование с временным разрешением наблюдается anomalously большая фотоэдс для магнитно-допированных ТИ, до 210 мЭВ. В то же время для других видов ТИ, характеризующихся низкой степенью заполнения верхнего конуса дираковских состояний и локализацией точки Дира-

ка внутри валентной зоны (например, $\text{Bi}_{1.31}\text{V}_{0.03}\text{Sb}_{0.66}\text{Te}_3$), генерируемая фотоэдс снижается практически до нуля. Показано, что гигантский ФВЭ определяется накоплением фотовозбужденных электронов на поверхности с длительной поверхностной релаксацией посредством компенсационных токов, протекающих через ТПС от места локализации лазерного пятна. В случае асимметрии фотовозбуждения состояний дираковского конуса с противоположными импульсами происходит генерация ненулевого поверхностного спин-поляризованного тока, направление которого определяется асимметрией фотовозбуждения ТПС. Генерация этого спин-поляризованного тока была экспериментально подтверждена k_{\parallel} -сдвигом состояний дираковского конуса относительно нижних состояний зоны проводимости в направлении, перпендикулярном индуцированной током плоскостной намагниченности. Таким образом, магнитно-допированные ТИ с высокой степенью заполнения верхнего конуса дираковских состояний и локализацией точки Дирака внутри фундаментальной запрещенной зоны можно рассматривать как эффективные квазидвумерные материалы, обеспечивающие лазер-индуцированную генерацию спин-поляризованного тока на поверхности с нулевым смещением и локальной поверхностной намагниченностью.

4.2 Исследование электронной и магнитной структуры $\text{BiTeI}(0001)$ с увеличением магнитного допирования

Материалы и системы, сочетающие свойства двумерного электронного газа с сильным спин-орбитальным взаимодействием и внутренним ферромагнетизмом, представляют собой одну из наиболее многообещающих платформ для будущего развития спинтроники и квантовых вычислений [332; 333]. Одним из таких материалов является полярный полупроводник BiTeI , допированный магнитными атомами металла. Чистый BiTeI имеет слоистую кристаллическую структуру, образованную трехслойными блоками Te-Bi-I , разделенными ван-дер-ваальсовыми промежутками [334–337]. Электронная структура этого материала в окрестности уровня Ферми характеризуется двумя энергетическими зонами параболического типа, смещенными вдоль k_{\parallel} из $\bar{\Gamma}$ точки вследствие эффекта Рашбы ($E_{\pm}(k) \sim \frac{\hbar^2}{2m^*}k^2 \pm \alpha_R k$). Параметр Рашбы в BiTeI ($\alpha_R = 3,85 \text{ эВ}\cdot\text{Å}$) явля-

ется одним из самых больших из измеренных экспериментально для различных квазидвумерных материалов. В результате параболические зоны существенно расщепляются по спину [334–339]. Однако спиновое вырождение сохраняется в точке пересечения парабол, т. е. в точке Крамерса, вследствие инвариантности симметрии обращения времени. Допирование BiTeI магнитными атомами приводит к снятию спинового вырождения и открытию запрещенной зоны в точке Крамерса (в $\bar{\Gamma}$ точке при $k_{\parallel}=0$) [161]. Как было показано в Параграфе 1.1.3, запрещенная зона открывается только в случае внеплоскостной намагниченности образца (перпендикулярно поверхности). Спиновая структура состояний в окрестности точки Крамерса приобретает форму “ежа”, а электронная структура содержит один круговой контур на уровне Ферми, когда он расположен в локальной запрещенной зоне [161]. Подобное снятие спинового вырождения можно наблюдать в магнитных топологических изоляторах для топологического поверхностного состояния [340–344] или состояний типа Рашбы [345].

Системы BiTeI с магнитным допированием могут быть использованы для высокоэффективной генерации и управления спиновыми токами [333; 346–350]. Поэтому их можно использовать в составе спиновых фильтров, высокоскоростных спиновых переключателей элементов памяти, устройств на основе эффекта Холла и т. д. Более того, состояния с противоположными квазиволновыми векторами и, следовательно, ориентацией спина могут быть связаны через эффект близости со сверхпроводником. Это может привести к образованию топологически нетривиальной сверхпроводящей фазы [332] и, как следствие, к появлению майорановских фермионных мод с нулевой энергией [48; 351]. Вышеупомянутые эффекты в магнитно-допированном BiTeI могут существенно продвинуть технологию квантовых вычислений и их твердотельную реализацию [332; 352–354]. В более ранних работах [161; 355], посвященных экспериментальному и теоретическому исследованию BiTeI , допированного атомами V , было показано, что запрещенная зона в точке Крамерса достигает значения ~ 90 мэВ при 2%-ной концентрации V . Однако, расчеты из первых принципов показывают, что запрещенная зона в этом случае не превышает 34 мэВ [161]. Это несоответствие может быть связано с неучтенными вакансиями Bi в окрестности примеси V , которые могут влиять на магнитные моменты ближайших атомов Te и увеличивать величину запрещенной зоны. Запрещенная зона до 100 мэВ также наблюдалась в сегнетоэлектрике-полупроводнике GeTe , допированном атомами Mn до концентрации 15%, который становится системой Рашбы-Зеемана ниже температуры

Кюри [356; 357]. Несмотря на проведенные исследования, причины открытия запрещенной зоны в точке Крамерса и ее характерные особенности еще слабо изучены в системах Рашбы с магнитным допированием.

В данном разделе представлены результаты исследования электронной структуры и магнитных свойств BiTeI , допированного атомами магнитных металлов (V , Mn) с варьируемой концентрацией от 0,5% и до 6%. Была детально исследована модификация электронной структуры в области точки Крамерса, соответствующей точке пересечения параболических дисперсионных зависимостей валентных состояний BiTeI , характеризующихся противоположной спиновой ориентацией, и показано открытие аномально большой энергетической запрещенной зоны в точке Крамерса, вплоть до 130 – 140 мэВ, величина которой зависит от концентрации примеси магнитного металла. Было показано, что увеличение концентрации примеси V с 0,5% до 3% сопровождается ростом величины энергетической запрещенной зоны до 130 – 140 мэВ. Однако при переходе от 3%-ной к 6%-ной концентрации атомов V запрещенная зона уменьшается до 105 – 125 мэВ.

Измерения электронной структуры состояний валентной зоны проводилось методом ФЭСУР. На рис. 4.5 показаны дисперсионные зависимости валентных состояний в виде $N(E)$ и d^2N/dE^2 , измеренные для поверхности BiTeI , допированного атомами V различных концентраций: 0,5%, 2%, 3% и 6%. Для точного определения величины запрещенной зоны в точке Крамерса на рис. 4.5 (с) представлены соответствующие спектры $N(E)$, измеренные непосредственно в $\bar{\Gamma}$ точке, с разложением на спектральные компоненты. Разложение на компоненты на рис. 4.5 (а) было проведено с использованием дисперсионной зависимости в рамках модели Рашбы и модели массивных фермионов Дирака [356], последняя из которых дает лучшее совпадение с экспериментом. Голубые и фиолетовые пики показывают энергетическое положение состояний на краях запрещенной зоны. Видно, что величина запрещенной зоны увеличивается от 100 мэВ до 130 – 135 мэВ с ростом концентрации V от 0,5% до 3%. Однако дальнейшее увеличение концентрации V до 6% приводит к ее уменьшению до 105 мэВ. Общее изменение величины запрещенной зоны (2Δ) для всех измеренных спектров в зависимости от концентрации V (т. е. при концентрациях 0,5%, 2%, 3% и 6%) представлено набором точек и пунктирной кривой на рис. 4.5 (d). Чтобы сравнивать результаты измерения запрещенной зоны в точке Дирака при различных температурах была проведена температурная кор-

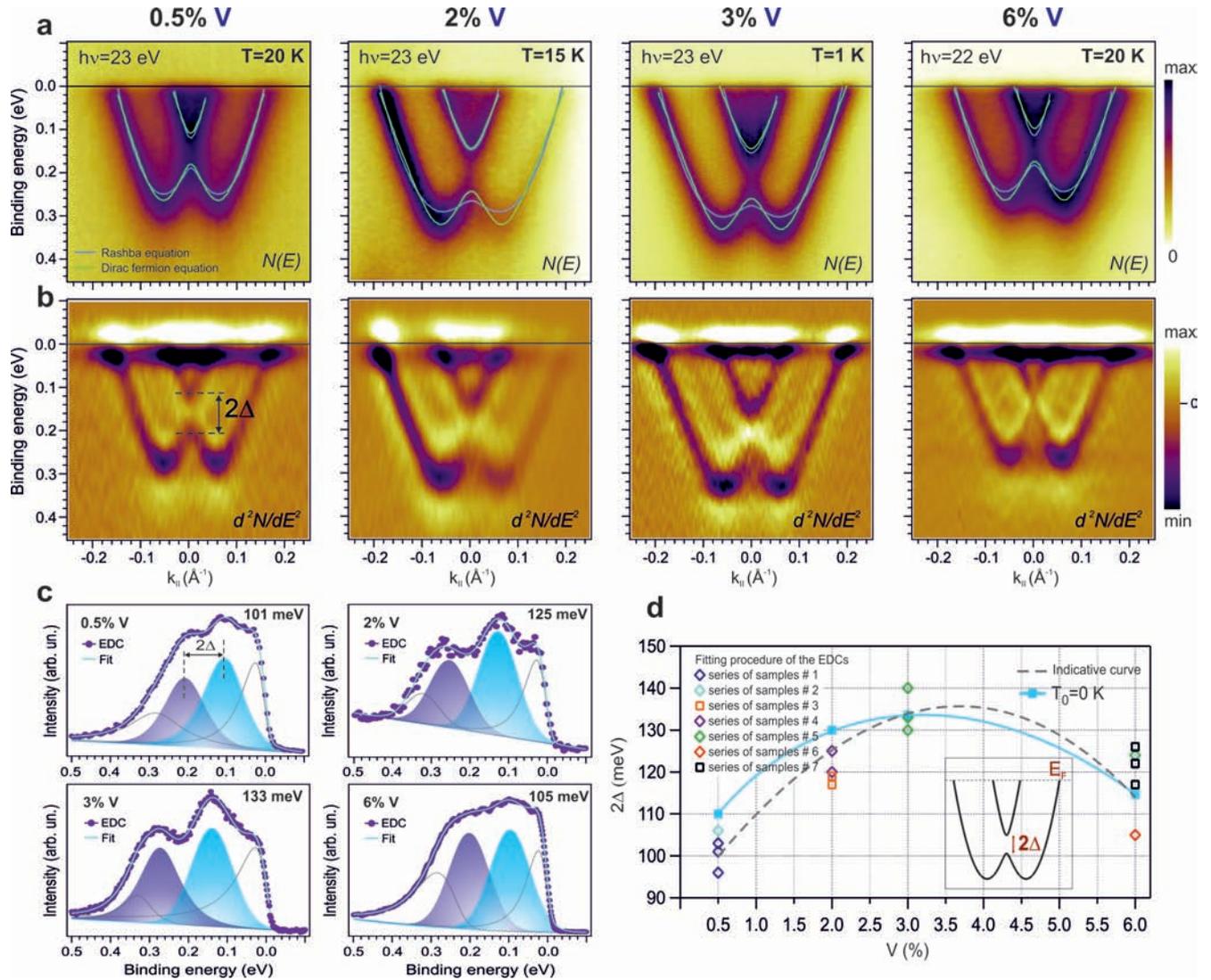


Рисунок 4.5 — (a,b) Дисперсионные зависимости валентных состояний Рашбы для BiTeI , допированного V с различной концентрацией (0,5%, 2%, 3% и 6%) в представлении $N(E)$ и d^2N/dE^2 . (c) Профили по энергии, измеренные непосредственно в $\bar{\Gamma}$ точке, с разложением на спектральные компоненты (показаны голубым и фиолетовым цветами) и указанием величины запрещенной зоны в точке Крамерса. (d) Зависимость величины запрещенной зоны при различных концентрациях допирования V , полученная из анализа энергетических профилей электронных состояний Рашбы в $\bar{\Gamma}$ точке. Пунктирной линией показана немонотонная зависимость величины запрещенной зоны в точке Крамерса, усредненная по набору измерений для наглядности. Сплошная голубая линия показывает зависимость величины запрещенной зоны в пересчете на температуру $T = 0$ K, оцененная по степенному закону $\Delta E_{\text{exp}} = E_{T=0}(1 - T/T_C)^{1/2}$ в предположении поверхностной температуры Кюри $T_C = 130$ K.

рекция величины запрещенной зоны в предположении ее степенной зависимости от температуры. Из представленных данных виден немонотонный характер изменения ее величины с увеличением концентрации атомов V.

Магнитные свойства V-допированного BiTeI и их возможная модуляция при различных концентрациях V были исследованы с помощью СКВИД-магнитометрии. На рис. 4.6 показаны изотермические кривые намагничивания $M(H)$ для выбранных концентраций V (2%, 3% и 6%), измеренные при температурах от 2 К до 30 К. Внешнее магнитное поле прикладывалось перпендикулярно плоскости поверхности, т. е. вдоль оси c . Хорошо видно, что намагниченность насыщения имеет тенденцию к увеличению при увеличении концентрации V до 3%. В противоположность этому, при дальнейшем увеличении концентрации V с 3% до 6%, намагниченность насыщения уменьшается. Эта тенденция наблюдается для измерений как при температуре 2 К, так и при 4 К (рис. 4.6 (d,e)). Такое поведение коррелирует с немонотонной зависимостью изменения величины запрещенной зоны в точке Дирака в зависимости от концентрации допирования атомами V, представленной на рис. 4.5.

Уменьшение величины запрещенной зоны при увеличении концентрации атомов примесного магнитного металла свыше 3% можно объяснить тем, что некоторые из магнитных атомов начинают образовывать димеры с антиферромагнитным типом связи между собой, что и приводит к уменьшению эффективного магнитного момента и соответствующему уменьшению величины запрещенной зоны, открываемой в точке Дирака. Доля таких антиферромагнитных связей димеров увеличивается с ростом концентрации магнитного металла, что сопровождается уменьшением доли несвязанных магнитных примесей.

Для анализа изменения величины запрещенной зоны с увеличением температуры, а также ее зависимости с ростом концентрации примесных магнитных атомов с учетом формирования димерных антиферромагнитных связей между примесными магнитными атомами был проведен теоретический анализ, результаты которого представлены на рис. 4.7. Представленные результаты теоретических расчетов хорошо коррелируют с экспериментальными данными.

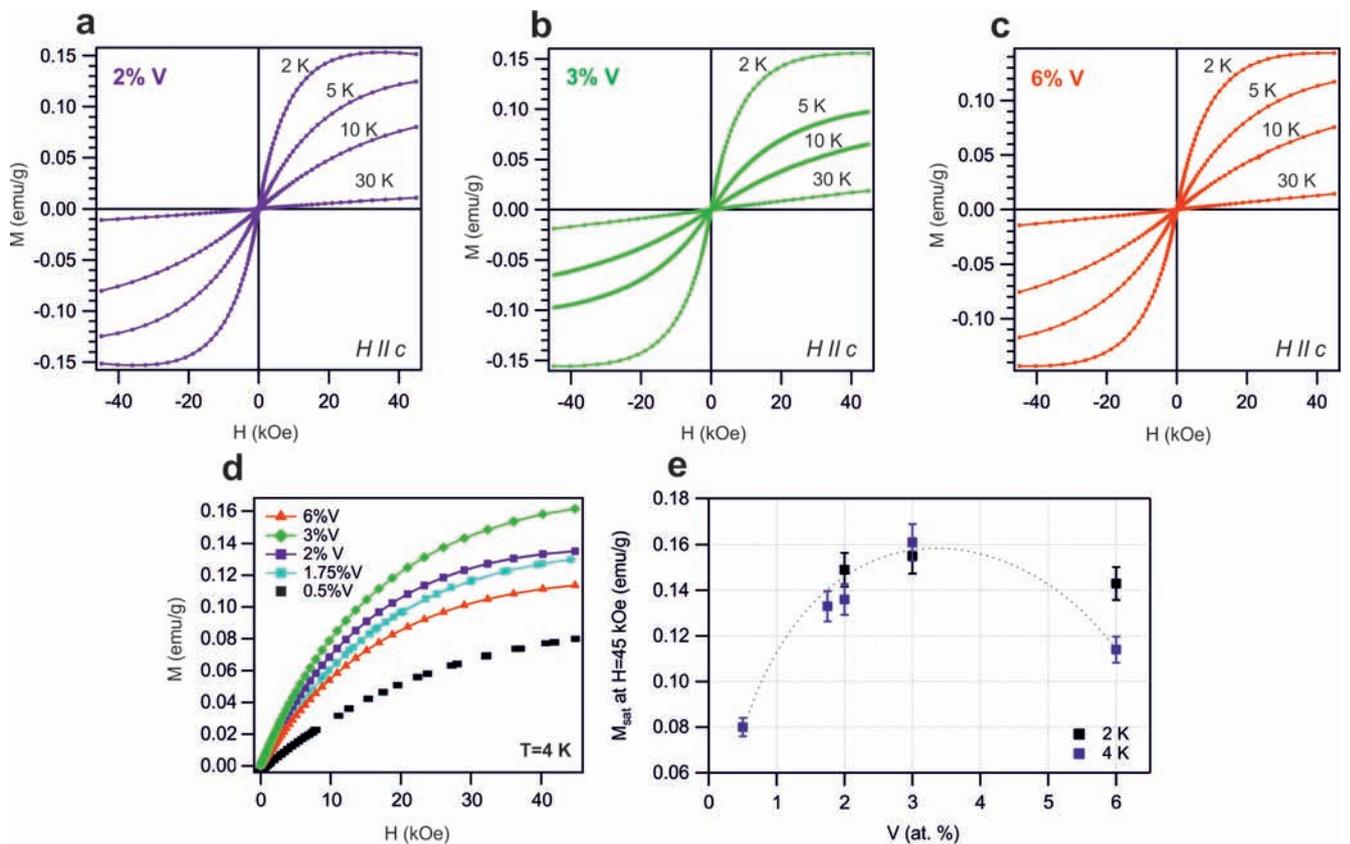


Рисунок 4.6 — Сравнительные измерения намагниченности образцов V-допированного BiTeI с использованием СКВИД-магнитометрии. (a-c) Изотермические зависимости намагничивания $M(H)$, измеренные для BiTeI с концентрациями допирования 2% V, 3% V и 6% V при различных температурах, когда внешнее магнитное поле приложено перпендикулярно плоскости поверхности (вдоль оси c). (d) Сравнительный анализ кривых намагниченности $M(H)$, измеренных для концентраций 0,5% V, 1,75% V, 2% V, 3% V и 6% V при температуре 4 K. (e) Зависимость максимального значения намагниченности M_{sat} , достигаемого в магнитном поле 45 кЭ в зависимости от концентрации атомов V. Пунктирная линия представлена для измерений при температуре 4 K для наглядности.

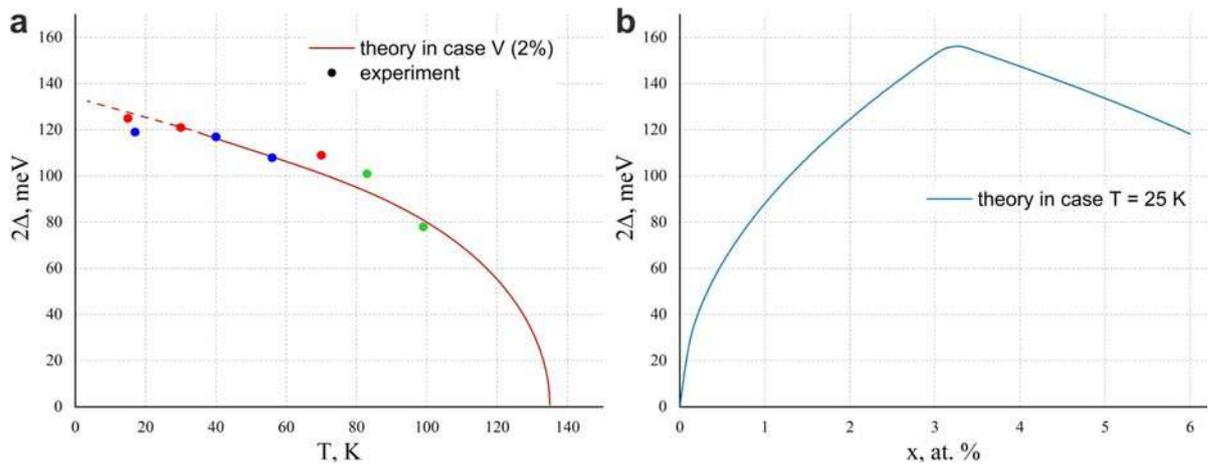


Рисунок 4.7 — (а) Теоретическая зависимость ширины запрещенной зоны (2Δ) от температуры в сравнении с экспериментальными данными для допирования 2% V (синие и красные точки для различных образцов) и 2,5% Mn (зеленые точки). (б) Теоретическая зависимость ширины запрещенной зоны от концентрации примесей магнитного металла с учетом возможного спаривания. Рисунок взят из статьи [19], расчеты были выполнены в группе проф. А. К. Звездина.

Характеризация поверхности V-допированного BiTeI методом СТМ

Изображения СТМ большой площади показывают примерное соотношение 1:1 поверхностных терминаций Te и I (граница различных окончаний показана сплошными и пунктирными белыми линиями на рисунке 4.8 (а-с)). Это хорошо согласуется с предыдущим исследованием СТМ/СТС чистой поверхности BiTeI [358]. Следует отметить, что именно терминация Te дает вклад в карту интенсивности ФЭСУР в виде расщепленных параболических дисперсий [339]. Более того, терминации Te и I, которые характеризуются высотой ступеньки около $1,8 \text{ \AA}$, могут сопровождаться дополнительной высотой ступеньки около $7,2 \text{ \AA}$ (см. рис. 4.8 (b,c)), что указывает на ступени единичной элементарной ячейки BiTeI . Поскольку две возможные поверхностные терминации характеризуются различными энергетическими сдвигами электронных зон, поверхностная терминация может быть хорошо идентифицирована с помощью измерений СТС (кривые dI/dV) [358; 359]. Рисунок 4.8 (d-f) показывает различные терминации с атомным разрешением, что указывает на хорошее качество исследуемых образцов, допированных V. Панель (f) измерялась при другом туннельном токе и

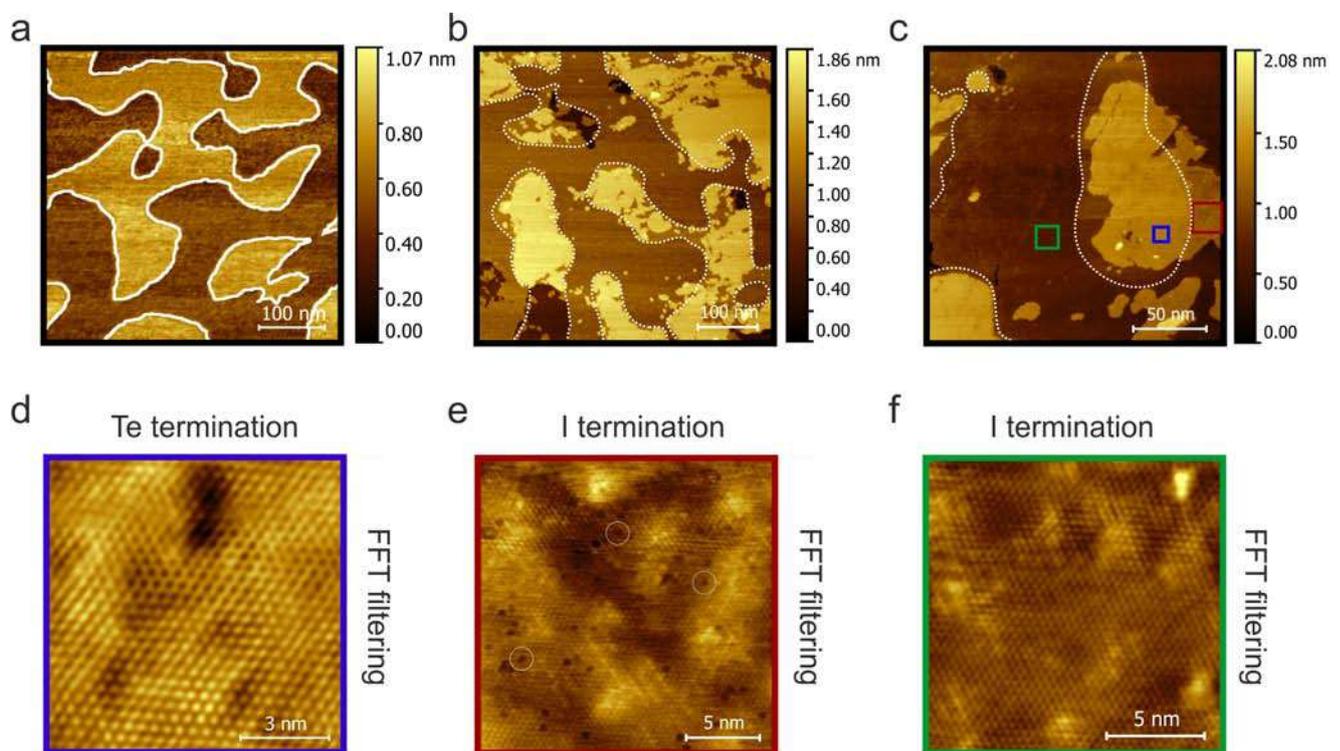


Рисунок 4.8 — СТМ изображения BiTeI с 3%-ной концентрацией V: изображения большой площади, полученные при напряжении смещения $V_t = 0,5$ В и туннельном токе $I_t = 0,1$ нА (a), $V_t = 1,46$ В, $I_t = 0,01$ нА (b) $V_t = 1$ В, $I_t = 0,1$ нА (c) с цветными квадратами, на которых были получены СТМ изображения поверхностных окончаний Te и I с атомным разрешением при $V_t = 0,66$ В и $I_t = 0,3$ нА (d), $V_t = 1$ В, $I_t = 0,15$ нА (e) и $V_t = 1$ В, $I_t = 0,1$ нА (f). Данные СТМ на панелях (d–f) были проанализированы и отфильтрованы с помощью 2D быстрого преобразования Фурье (БПФ) для снижения шума и улучшения видимости периодических особенностей.

масштабе, чем панель (e), чтобы получить лучшее атомное разрешение. На поверхности I терминации часто обнаруживаются дефекты яркого и темного цвета, что может быть связано с дефектами нижележащих слоев Bi и Te [359]. Такие атомные дефекты отмечены белыми кружками на рис. 4.8 (e), они отличаются по форме от таковых для чистой поверхности BiTeI, но аналогичны дефектам замещения Ag в слое Bi [359]. Плотность дефектов (около 1,5 дефекта на 10 nm^2) согласуется с плотностью атомов Bi, замещенных атомами V, при 3%-ной концентрации V по отношению к Bi.

4.3 Выводы

В данной главе приведены результаты исследования образцов BiTeI , допированные V и Mn , с концентрациями 0,5%, 2%, 3%, 6% для V и 2,5% для Mn методами ФЭСУР, СТМ и СКВИД-магнитометрии. СТМ исследования подтверждают однородность и концентрацию магнитных примесей на поверхности образца. Из анализа электронной структуры следует, что величина запрещенной зоны в точке Крамерса ведет себя немонотонно с увеличением концентрации допирования. Действительно, первоначально при 3%-ной примеси V запрещенная зона увеличивается до 130 – 135 мэВ. Затем ее значение выходит в насыщение и уменьшается при дальнейшем увеличении концентрации V до 6%. Теоретические оценки показывают, что такое немонотонное изменение величины запрещенной зоны связано с появлением антиферромагнитно связанных димеров магнитной примеси при концентрациях выше 3%. Следовательно, уменьшение эффективного магнитного момента на атом магнитной примеси сопровождается уменьшением величины запрещенной зоны.

Проведенные исследования внесли вклад в понимание механизмов формирования внутреннего магнитного упорядочения и ассоциированной с ним запрещенной зоны в магнитно-допированных полупроводниках типа Рашбы. Полученные результаты по модуляции величины запрещенной зоны в точке Крамерса при вариации концентрации допирования атомами магнитных металлов могут быть полезными при разработке моделей высокоэффективных генераторов спиновых токов в спинтронике. В дальнейших исследованиях по исследованию магнитно-допированного BiTeI [360] методом ФЭСУР с временным разрешением (эксперимент “накачка-зондирование”) было показано, что в динамике незанятых состояний преобладают объемные электрон-фононные взаимодействия, в частности фононное “узкое горлышко”, приводящее к очень длительному времени установления равновесия между горячей электронной подсистемой и решеткой.

Исследования магнитно-допированных топологических изоляторов методом ФЭСУР с временным разрешением обнаружили новый вид двумерного фотовольтаического эффекта с генерацией аномально большой поверхностной фотоэдс до 210 мэВ. Фотовольтаический эффект имеет максимальную эффективность для ТИ с высокой заполненностью состояний верхнего конуса Дирака

и точкой Дирака, расположенной внутри фундаментальной запрещенной зоны. Для ТИ с низкой заполненностью состояний верхнего конуса Дирака и точкой Дирака, расположенной внутри валентной зоны, генерируемая поверхностная фотоэдс существенно снижается. Было показано, что наблюдаемый гигантский ФВЭ связан с накоплением фотовозбужденных электронов на поверхности. Данный эффект сопровождается процессом двумерной релаксации с генерацией спин-поляризованных токов нулевого смещения, текущих вдоль топологических поверхностных состояний за пределы пятна лазерного излучения. В результате спин-поляризованный ток генерирует эффективное плоскостное магнитное поле, что экспериментально подтверждается k_{\parallel} -сдвигом ТПС относительно нижних неполяризованных по спину состояний зоны проводимости. Реализованный 2D ФВЭ можно рассматривать как источник генерации поверхностных спин-поляризованных токов с нулевым смещением и лазер-индуцированной локальной поверхностной намагниченности, имеющих место в материалах с ТПС.

Глава 5. Синтез и исследование электронной и атомной структур наносистем на основе ультратонких слоев металлов и квазисвободного графена

Графен остается одним из перспективных материалов в современной физике конденсированного состояния. Линейная дисперсионная зависимость $E(k)$ обеспечивает необычайно высокую проводимость электронов за счет баллистического транспорта и многих других уникальных электронных свойств [81; 84; 139; 140; 361–367]. Будучи немагнитным материалом со слабым спин-орбитальным взаимодействием, графен не может рассматриваться как активный элемент спинтроники. Однако гигантское спиновое расщепление электронных состояний, наблюдаемое в графене при контакте с тяжелыми и магнитными металлами, открывает широкие перспективы для использования в устройствах спинтроники, в частности, в области хранения информации и квантовых вычислений. Одной из наиболее ожидаемых реализаций графена в спинтронике является магнитно-спин-орбитальный графен, который состоит из хорошо упорядоченного графена при контакте с сильным ферромагнитным элементом (кобальтом) и тяжелым металлом (золотом или платиной). Как будет показано далее в Главе 7, при взаимодействии с кобальтом и золотом графен не только сохраняет свои уникальные характеристики, но и частично перенимает свойства этих металлов – магнетизм и спин-орбитальное взаимодействие. Для успешного применения графена в элементах устройств необходимо использовать изолирующие подложки. Карбид кремния (SiC) является одной из наиболее перспективных полупроводниковых подложек для формирования тонких наносистем на основе эпитаксиального графена [368; 369]. В связи с этим реализация магнитно-спин-орбитального графена на подложке SiC является актуальной задачей.

Для наделения графена необходимыми электронными свойствами, как правило, используется интеркаляция магнитных или тяжелых атомов под графен на SiC. Тем не менее, следует отметить, что между графеном и подложкой SiC существует дополнительный интерфейсный углеродный слой — нулевой слой графена (НСГ). Поэтому во многих случаях интеркаляция инородных атомов

происходит как ниже, так и между этими слоями углерода [370–373]. Следовательно, чтобы получить в результате интеркаляции только однослойный графен, необходимо интеркалировать атомы магнитных и/или тяжелых элементов под НСГ на подложке SiC. Изучение методов функционализации НСГ является важным направлением, поскольку позволит создавать слоистые структуры на основе графена поверх полупроводниковой подложки и придавать ему уникальные свойства. Интеркаляция под нулевой слой графена на SiC ранее исследовалась для Sb [374], Ge [375], Bi [376], Cu [377] и Si [378]. В этих работах наблюдалось превращение НСГ в графен. Более того, в работе [379] была изучена интеркаляция Co под НСГ, в которой сообщалось об образовании самоограничивающегося силицида с последующей интеркаляцией Co между графеном и силицидом.

В рамках данной работы предпринята попытка объяснить процесс, происходящий на начальной стадии интеркаляции Co, поскольку вопрос о модификации электронной структуры графена при интеркаляции сверхтонкого слоя Co до сих пор остается неисследованным. Следует отметить, что исследования ФЭСУР в работах по интеркаляции Co под НСГ на SiC ранее не приводились и образование квазисвободного графена также не рассматривалось. Более того, исследование свойств графена на магнитном сверхтонком силицидном слое представляет значительный интерес, так как известно, что силициды кобальта проявляют различные магнитные свойства: от антиферромагнитных и ферромагнитных до парамагнитных, в зависимости от стехиометрии, качества кристаллической структуры и температуры синтеза [380; 381]. В графене предсказаны различные эффекты Холла, обусловленные спин-орбитальными и магнитными обменными взаимодействиями, такие как квантовый аномальный эффект Холла (КАЭХ), долинно-поляризованный КАЭХ, квантовый долинный эффект Холла (КДЭХ) и эффект Холла кругового дихроизма [88; 93]. Использование перспективных полупроводниковых подложек, например карбида кремния, для формирования тонких наносистем на основе эпитаксиального графена позволит реализовать промышленное изготовление устройств, использующих эти эффекты.

5.1 Синтез нулевого слоя графена на монокристалле 6H-SiC(0001)

Хорошо зарекомендовавшим себя подходом к синтезу графена является термическая графитизация поверхностей SiC в условиях сверхвысокого вакуума [369; 382–387]. До процесса графитизации (получения первого и большего количества монослоев графена) формируются несколько атомных реконструкций поверхности SiC в зависимости от температуры отжига: (3×3) , $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ и $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$. Для синтеза монослоя интеркалированного графена на SiC целесообразнее использовать богатую углеродом $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ реконструкцию SiC, называемую нулевым слоем графена. Он представляет собой углеродный слой с графеноподобной гексагональной решеткой, в котором около $1/3$ атомов углерода ковалентно связаны с атомами кремния подложки SiC [382; 383; 386]. В результате в электронной структуре НСГ отсутствует линейная дисперсия π зоны, характерная для графенового конуса Дирака. Интеркаляция различных металлов является широко используемым методом преобразования НСГ в квазисвободный монослой графена [388–391].

Для синтеза НСГ был использован метод высокотемпературного отжига поверхности 6H-SiC(0001) [387]. Первым шагом является дегазация образца в сверхвысоком вакууме при температуре около 600°C . Каждый этап отжига ограничен 15 мин. На рисунке 5.1 (а) показаны яркие картины ДМЭ структуры (1×1) с векторами обратной решетки (\vec{S}_1, \vec{S}_2) для чистой поверхности SiC(0001). Аналогичные изображения ДМЭ наблюдается после отжигов при температурах ниже 900°C . Следующий этап отжига при 950°C приводит к образованию структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ SiC (см. дифракционную картину на рис. 5.1 (b)). Далее, отжиг при $T = 1150 - 1170^\circ\text{C}$ приводит к формированию структуры $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ (НСГ). Типичная ДМЭ картина от НСГ на SiC представлена на рисунке 5.1 (c) [369; 382–387], при этом она однородна по всему образцу. Одной из отличительных особенностей картин ДМЭ, измеренных после отжига при различных температурах, является эволюция с увеличением температуры рефлексов внутри ромба, отмеченного желтой пунктирной линией на рис. 5.1 (c) [383–385; 387]. После отжига при $T = 1130 - 1150^\circ\text{C}$ внутри ромба имеются два дифракционных рефлекса от структур “ $(\sqrt{3})$ ” и “ $(6\sqrt{3})$ ”, т. е. они

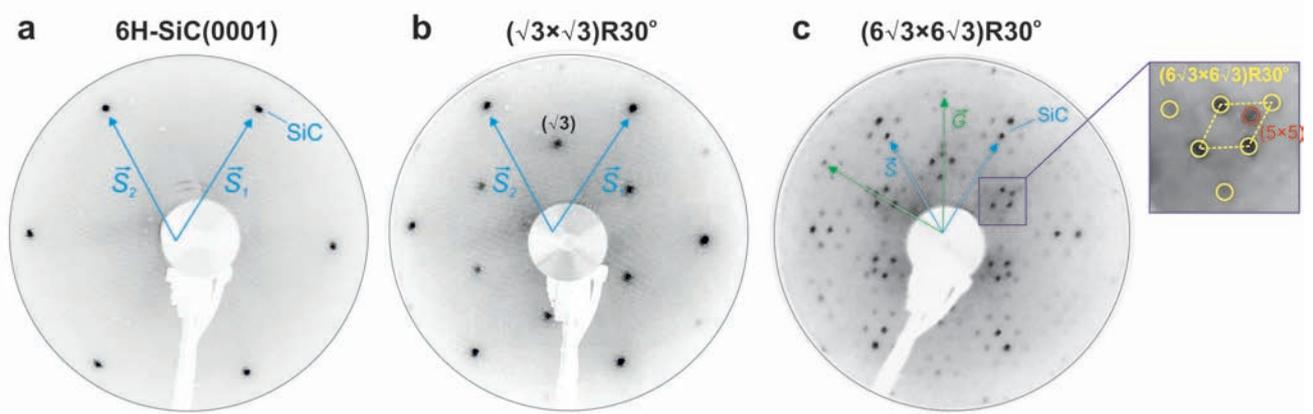


Рисунок 5.1 – Картины ДМЭ исходной поверхности $6H\text{-SiC}(0001)$, $E_p = 50$ эВ (a), $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ реконструкции поверхности SiC после отжига при температуре 950°C , $E_p = 57$ эВ (b), $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ реконструкции поверхности SiC после отжига при температуре 1150°C , $E_p = 89$ эВ (c).

сосуществуют на поверхности системы. Первый рефлекс (в нижней половине ромба) соответствует структуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, а второй (в верхней половине ромба) – квази- (5×5) структуре, связанной с $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ реконструкцией [385]. После отжига при $T = 1150 - 1170^\circ\text{C}$ остается только один яркий рефлекс в верхней половине ромба (рис. 5.1 (c)), что соответствует образованию НСГ по всей поверхности [383; 385]. Поэтапный высокотемпературный отжиг в сверхвысоковакуумной камере позволяет определить точные параметры для достижения высококачественного НСГ на SiC путем анализа данных, полученных *in situ* методами ДМЭ, РФЭС и ФЭСУР. Синтез образцов НСГ на SiC после поиска наиболее подходящих параметров проводился методом одностадийного высокотемпературного отжига при 1150°C с предварительной дегазацией образца.

Более детальное исследование перехода от “ $(\sqrt{3})$ ” к “ $(6\sqrt{3})$ ” реконструкции и далее к графену показано на рис. 5.2. По картинам ДМЭ мы можем отличить три различные реконструкции на поверхности: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ + (6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ (реконструкция №1) и $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ + (5 \times 5)$ (реконструкция №2) и $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ + (5 \times 5) + 0.1$ МС графена (реконструкция №3). Данные реконструкции могут быть синтезированы друг за другом при последовательном повышении температуры отжига, но одинаковом времени отжига (15 минут). Монокристалл $6H\text{-SiC}(0001)$ подвергался отжигу при температуре 1050°C для получения нулевого слоя графена с реконструкцией №1, при температуре 1150°C – с реконструкцией №2 и при температуре 1170°C – с ре-

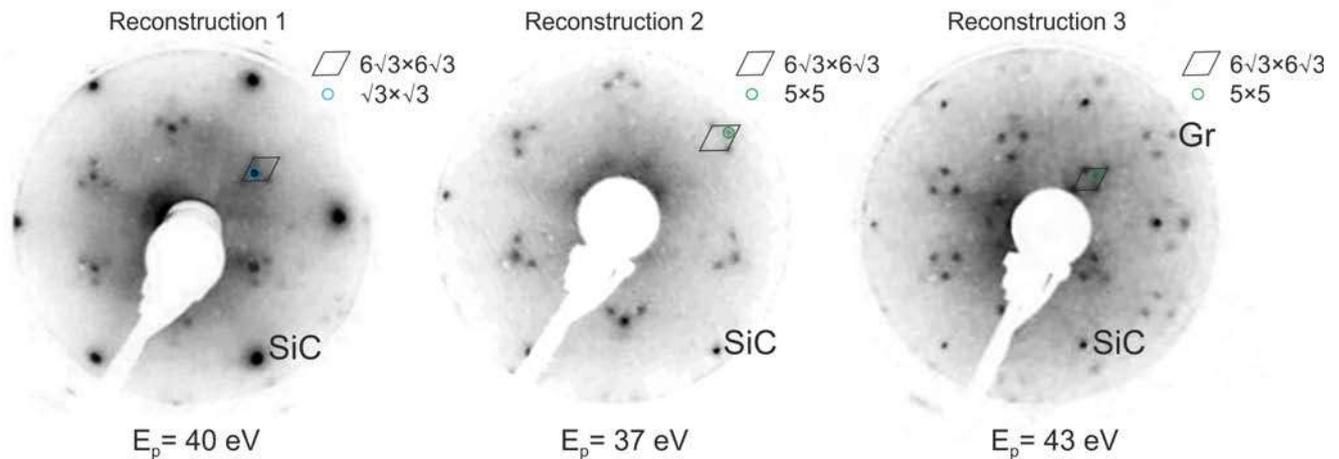


Рисунок 5.2 — ДМЭ изображения НСГ/SiC для различных реконструкций поверхности.

конструкцией №3. Следует отметить, что помимо основных рефлексов подложки (SiC) и “ $(6\sqrt{3})$ ” (НСГ) наблюдаются рефлексы от реконструкций $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ и $(5 \times 5)R0^\circ$. Причем реконструкция $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ сменяется реконструкцией (5×5) при увеличении температуры прогрева и/или времени прогрева. Реконструкция (5×5) связана с формированием дефектов на поверхности и, как правило, сопровождается формированием графена в области поверхности с данной реконструкцией [385]. Предполагается, что домены графена начинают формироваться между (5×5) доменами. Отличительной особенностью реконструкции №3 от реконструкции №2 является наличие небольшого количества графена на поверхности системы. На рисунке 5.3 продемонстрированы карты интенсивности ФЭСУР в области \bar{K} точки графена для этих реконструкций поверхности. Как видно из рисунка 5.3, реконструкция №3 сопровождается наличием графенового конуса вблизи уровня Ферми. Таким образом, метод ФЭСУР в совокупности с методом РФЭС является высокочувствительными методами для контроля процесса формирования графена на поверхности системы. Далее в работе будет использоваться реконструкция $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ + (5 \times 5)$ (реконструкция №2), которая является предшествующей дальнейшему формированию квазисвободного графена при увеличении температуры отжига.

Валентная зона синтезированного НСГ на SiC измерена методом ФЭСУР-картирования в широком диапазоне значений энергий связи и квазиволнового вектора. На рисунках 5.4 (а-е) показана электронная структура НСГ на $6H\text{-SiC}(0001)$, измеренная вдоль и перпендикулярно $\bar{\Gamma K}$ направлению поверхностной зоны Бриллюэна. Типичные для квазисвободного графена π состояния

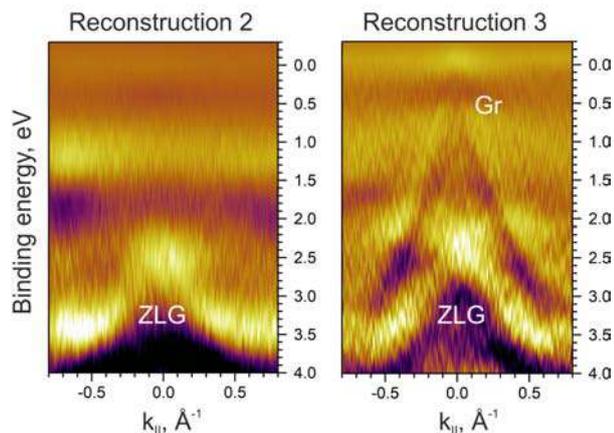


Рисунок 5.3 — Карты интенсивности ФЭСУР поверхности НСГ/SiC для различных реконструкций, измеренные в области \bar{K} точки поверхностной зоны Бриллюэна. Для лучшей визуализации данные представлены в виде второй производной интенсивности по энергии. Энергия фотонов 40,8 эВ.

не наблюдаются в измеренной электронной структуре, в то время как графеноподобные σ состояния легко разрешаются. При энергиях связи больше 3 эВ можно выделить сильную гибридизацию электронных состояний НСГ с состояниями подложки SiC, что приводит к эффектам “непересечения” дисперсионных зависимостей и энергетическим запрещенным зонам в точках предполагаемого пересечения. Другими отличительными особенностями НСГ являются два локализованных состояния $g1$ и $g2$ при энергиях связи 0,4 и 1,6 эВ, которые наблюдаются вблизи уровня Ферми [378; 382; 386; 392]. Чтобы интерпретировать данные ФЭСУР, измеренные при энергии фотонов 40,8 эВ, были выполнены расчеты из первых принципов в рамках ТФП для структурно оптимизированной элементарной ячейки (рис. 5.4 (f-h)). Несмотря на то что подобные расчеты уже публиковались ранее [393; 394], зонная структура, рассчитанная для широкого диапазона энергий 0 – 17 эВ, представлена впервые. Результаты расчетов показывают, что характерная дисперсия зон для дираковского конуса графена действительно отсутствует, формируется большая запрещенная зона величиной 1,5 эВ и n -допированное состояние вследствие сильной ковалентной связи между НСГ и атомами Si подложки SiC. Плоская зона чуть ниже уровня Ферми обусловлена ненасыщенными оборванными связями Si на границе раздела [393]. Для удобства сравнения данных ФЭСУР с рассчитанной зонной структурой (рис. 5.4 (g,h)) основные особенности, которые имеют явное совпадение, отмечены как [1], [2], [3]. Особый интерес представляет наличие запрещенных зон в области пересечения σ состояний графена и подложки при энергиях 6 – 10 эВ

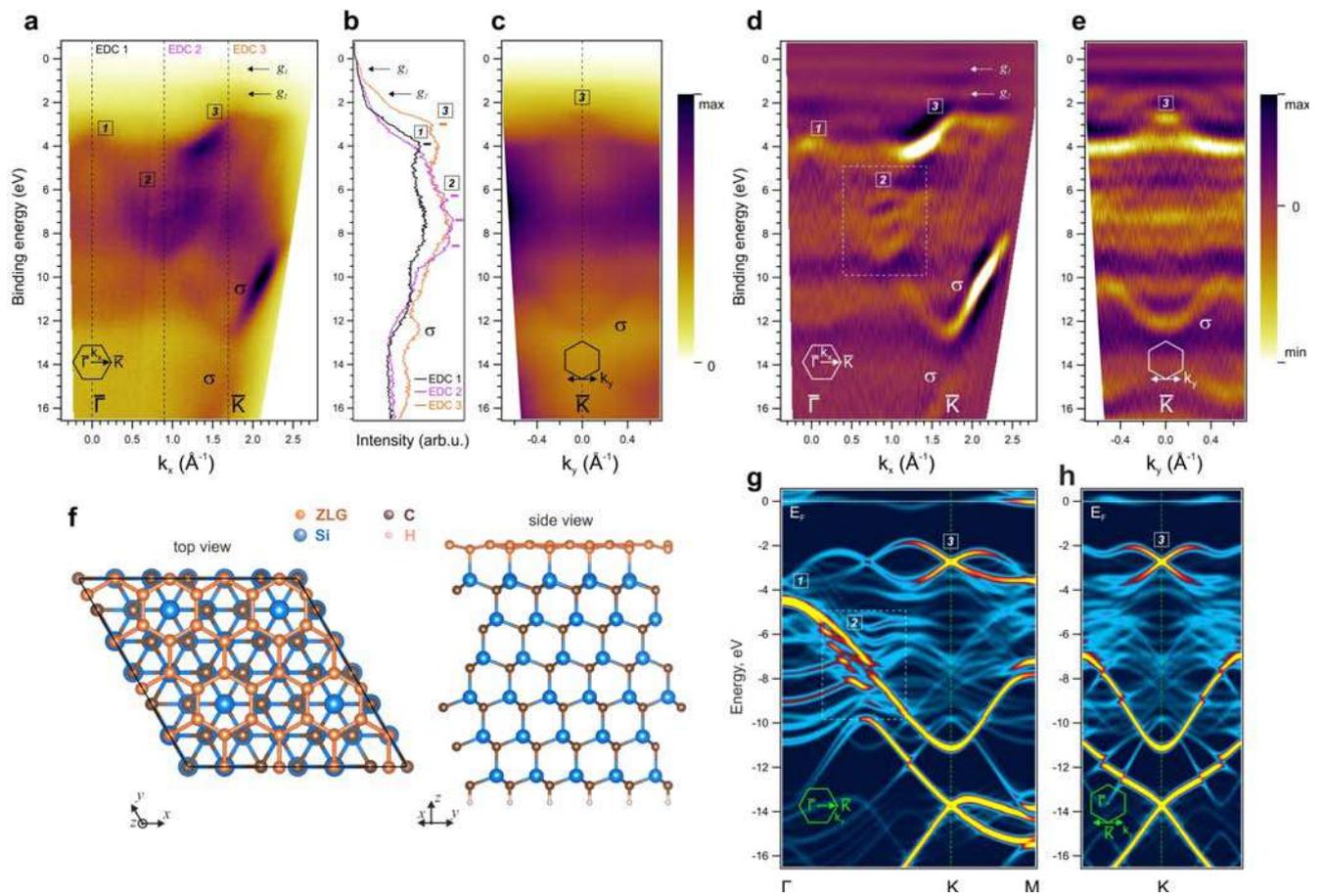


Рисунок 5.4 — (a), (c) Карты интенсивности ФЭСУР НСГ на $6H\text{-SiC}(0001)$, измеренные в направлении вдоль и ортогональном направлении $\Gamma\bar{K}$ графена, энергия фотонов 40,8 эВ ($\text{HeII}\alpha$). (b) Кривые распределения энергии (EDC) для квазиволновых векторов вдоль срезов, показанных на (a). (d), (e) Данные ФЭСУР, представленные в виде второй производной по энергии для визуализации основных особенностей. (f) Шаростержневая модель расположения НСГ поверх подложки $6H\text{-SiC}(0001)$. (g), (h) Расчетная зонная структура НСГ на $6H\text{-SiC}(0001)$ в направлении вдоль и ортогональном направлению $\Gamma\bar{K}$ в том же диапазоне энергий.

как в теории, так и в эксперименте, что указывает на взаимодействие между ними (область обозначена пунктирным прямоугольником на рис. 5.4 (d,g)).

Анализ данных РФЭС также подтверждает вывод об успешном синтезе НСГ. На рисунке 5.5 (a) показан РФЭС-спектр $C 1s$ для НСГ на $\text{SiC}(0001)$, характерная форма которого объясняется наличием трех компонент: пик при 283,6 эВ соответствует атомам углерода в SiC , и две компоненты S1 (284,7 эВ) и S2 (285,5 эВ) – атомам углерода в НСГ [379; 382; 383]. Компонента S2 обусловлена связями, образующимися в плоскости реконструированного слоя, а

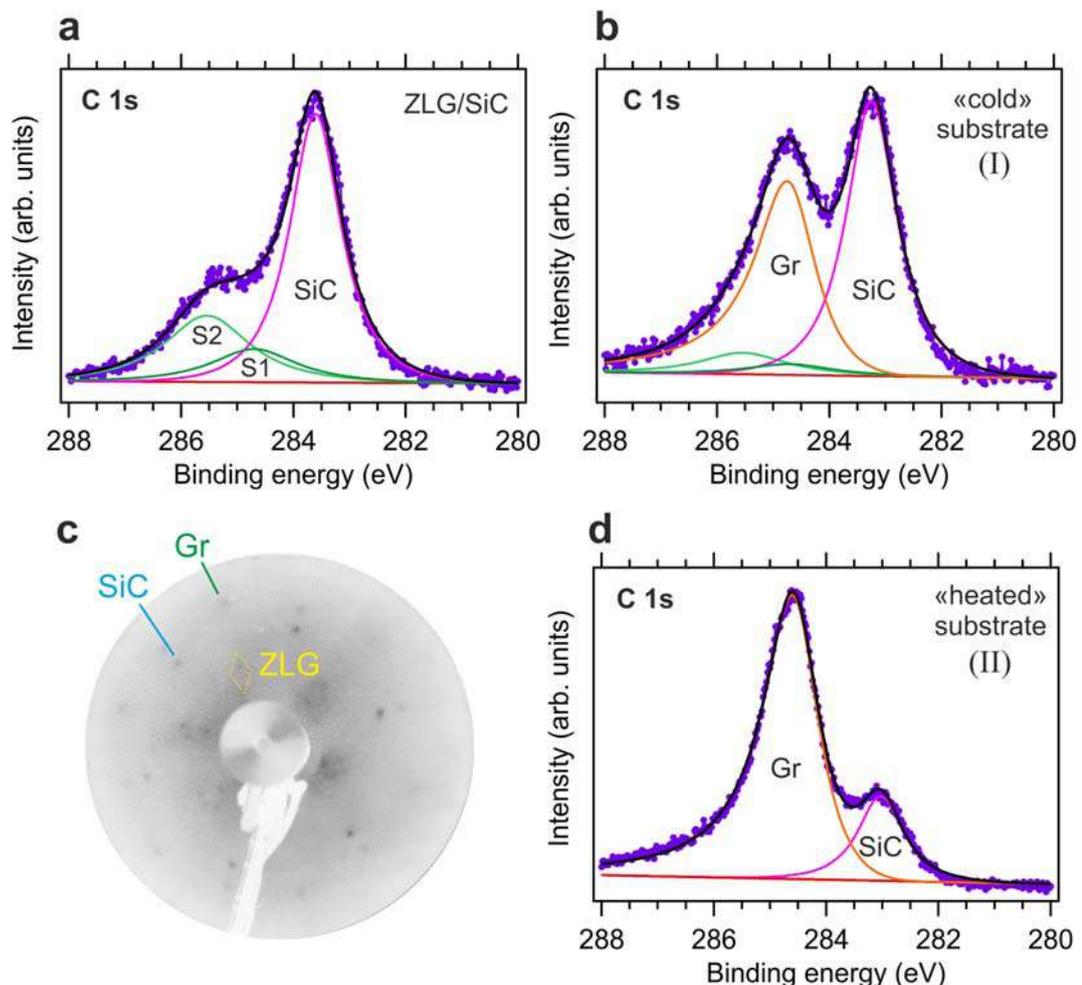


Рисунок 5.5 – РФЭС основного уровня C 1s для (a) – НСГ на 6H-SiC(0001), (b) – после интеркаляции 10 Å Со путем осаждения на подложку при комнатной температуре с последующим отжигом (этап I), (d) – после интеркаляции 14 Å Со путем осаждения на нагретую подложку (этап II). Энергия фотонов равна 1486,6 эВ. Все спектры нормированы по максимуму интенсивности. (c) ДМЭ картина после этапа I, $E_p = 93$ эВ.

компонента S1 – связями реконструированного слоя с самыми верхними атомами Si подложки SiC.

5.1.1 Адсорбция атомов Со на подложке SiC при различных температурах

Интеркаляция Со под НСГ на SiC проводилась двумя способами с целью поиска наиболее оптимального режима. На первом этапе (I) 10 Å кобальта

адсорбировались на подложку при комнатной температуре с последующим отжигом (в течение 3 часов при температуре 550 °С). Поскольку в этих условиях интеркаляция НСГ была неполной, то на втором этапе (II) 14 Å Со адсорбировались в течение ~ 1,5 часов на нагретую до 450 °С подложку. Рисунок 5.5 (b,d) показывает фотоэлектронные спектры С 1s, измеренные после двух этапов интеркаляции. В результате интеркаляции Со под НСГ спектральные компоненты S1, S2 и SiC уменьшаются в интенсивности. Новый пик (Gr) появляется в спектрах при энергии связи 284,6 – 284,8 eV, что характерно для формирования графена [372; 382; 383]. Интенсивность графеновой компоненты значительно выше после дополнительной интеркаляции на нагретую подложку. Это указывает на покрытие большой площади поверхности графеновым монослоем (рис. 5.5 (d)), в то время как для этапа (I) (рис. 5.5 (b)) фазы НСГ и графена сосуществуют на поверхности, и не может быть достигнуто полное преобразование НСГ в графен. Сосуществование фаз (рефлексов НСГ и графена) подтверждается картиной ДМЭ, снятой после этапа (I) (рис. 5.5 (c)). Более того, интенсивности графена и компонент S1 и S2 были проанализированы после осаждения 10 Å Со и интеркаляции двумя описанными методами на разных образцах. Оказалось, что отношение интенсивностей для двух методов $\frac{Gr/S1(или S2)^{(II)}}{Gr/S1(или S2)^{(I)}}$ составляет ~ 1,4. Таким образом, можно сделать вывод, что преобразование НСГ в графен происходит в ~ 1,4 раза эффективнее в случае адсорбции кобальта на нагретую подложку, чем в случае адсорбции кобальта на подложку при комнатной температуре с последующим отжигом. Эффективность интеркаляции во время осаждения металлов на нагретую подложку была ранее показана для системы графен/SiC [395], но для интеркаляции под НСГ исследована впервые.

5.1.2 Квасисвободный графен после интеркаляции Со

Основываясь на результатах предыдущего параграфа, был выбран способ интеркаляции кобальта на нагретой подложке. С этой целью 20 Å Со осаждались в течение 1 часа на подложку НСГ/SiC, нагретую до 450 °С. В этих условиях интеркаляция Со происходила непосредственно во время осаждения атомов металла.

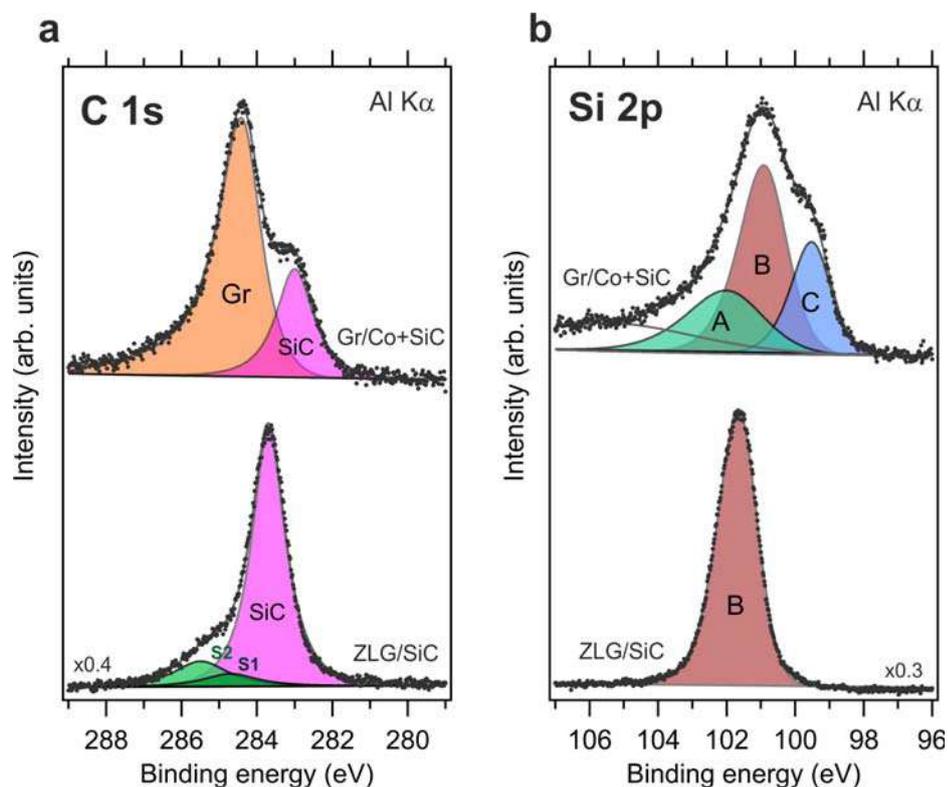


Рисунок 5.6 – РФЭС-спектры C 1s (a) и Si 2p (b) остовных уровней, измеренные для НСГ/SiC – нижний ряд, и после интеркаляции 20 Å Со под НСГ на SiC – верхний ряд. Энергия фотонов – 1486,6 эВ.

Анализ РФЭС данных

На рисунке 5.6 представлено разложение фотоэлектронных спектров на компоненты с помощью процедуры аппроксимации. Спектр C 1s НСГ на SiC имеет характерную форму, как и на предыдущем рисунке, с тремя компонентами: две компоненты S1 (284,60 эВ) и S2 (285,45 эВ), соответствующие углероду в НСГ, и компонента углерода в объеме SiC (283,69 эВ). Спектр Si 2p (рис. 5.6 (b)) представляет собой один широкий пик при энергии связи 101,66 эВ с полной шириной на половине высоты (ПШПВ) равной 1,4 эВ, что находится в соответствии с предыдущими результатами [379; 383; 385; 387; 392; 396; 397]. Тем не менее, спин-орбитальный дублет Si ($2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$) не разрешается в случае использования рентгеновской трубки с Al анодом (без монохроматора), поэтому в спектре регистрируется один асимметричный пик. Параметр асимметрии и ширина объемной компоненты Si 2p были фиксированными для всех процедур аппроксимации.

Форма спектров C 1s и Si 2p на рис. 5.6 меняется после интеркаляции 20 Å Co при температуре образца 450 °С. Компоненты S1 и S2 больше не наблюдаются в спектре C 1s, но появляется интенсивная компонента, соответствующая графену при энергии связи 284,4 эВ [372; 382; 383]. Форма спектра Si 2p дает важную информацию о происходящих процессах. После интеркаляции кобальта спектр Si 2p уже имеет сложную многокомпонентную форму. Помимо основной объемной компоненты в спектре Si 2p появляются две новые компоненты справа и слева от основного пика. Компонента (A) при энергии связи 102 эВ расположена при более высокой энергии связи по сравнению с объемной и может быть связана с формированием соединения CoSi. Наличие высокоэнергетической компоненты по отношению к объемной компоненте в спектре Si 2p, соответствующей соединению CoSi, было отмечено также в работах [372; 398]. Низкоэнергетическая компонента (C) с энергией связи 99,5 эВ можно отнести к соединению CoSi₂ с меньшей концентрацией Co [398]. В опубликованных работах имеются значительные противоречия относительно энергетического положения Si 2p-компоненты в соединениях Co-Si [372; 397–400]. Это связано, прежде всего, с чувствительностью соединений Co-Si к условиям синтеза: количеству кобальта, температуре реакции и кристаллической структуре поверхности подложки. Поэтому для интерпретации Si 2p-компонент было использовано несколько экспериментальных методов, в том числе РФЭС с угловым разрешением и рамановская спектроскопия, а также проверялось соответствие данных литературным источникам. Спектральные компоненты, соответствующие атомам Si и C в объеме SiC (обозначенные как (B) и (SiC) на рис. 5.6), сдвинуты на 0,7 эВ в сторону меньших энергий связи. Этот эффект можно объяснить различным изгибом поверхностных зон до и после образования силицида кобальта на поверхности SiC [401]. Таким образом, на основе данных РФЭС можно сделать вывод, что атомы кобальта взаимодействуют с подложкой в процессе интеркаляции и образуются два поверхностных соединения Co-Si, близкие по стехиометрии к CoSi и CoSi₂.

Однако для изучения локализации нижележащих слоев необходимо провести дополнительный анализ данных РФЭС с угловым разрешением, при котором фотоэлектронные спектры снимаются под разными углами эмиссии. Анализируя угловые зависимости интенсивностей основных уровней элементов, можно определить взаимное расположение слоев по глубине (см. Параграф 2.2.1 для более подробной информации).

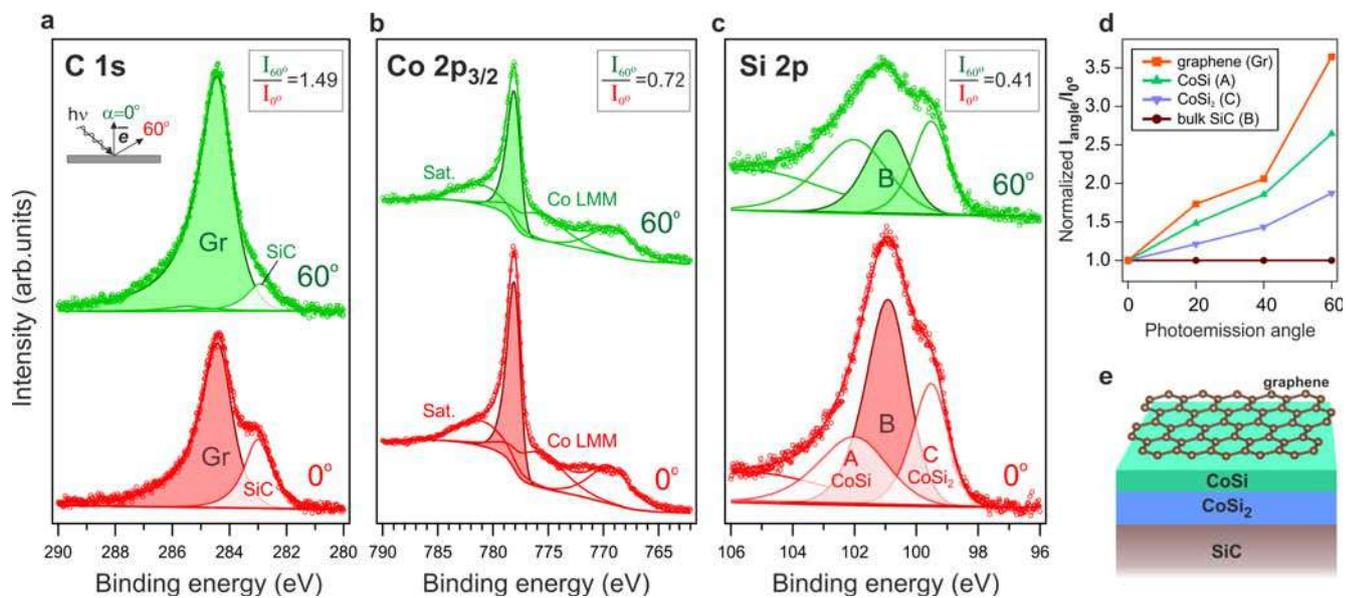


Рисунок 5.7 — Спектры РФЭС с угловым разрешением, измеренные при углах эмиссии 0° и 60° относительно нормали к поверхности для (a) – C $1s$, (b) – Co $2p$, (c) – Si $2p$ основных уровней, после интеркаляции Co под НСГ на SiC. Энергия фотонов составляет 1486,6 эВ. (d) Коэффициенты интенсивности $I_{\text{angle}}/I_{0^\circ}$ отдельных спектральных компонент, нормированных по объемной компоненте Si $2p$, в зависимости от угла фотоэмиссии. (e) Структурная модель приповерхностных слоев после интеркаляции Co на основе анализа спектров РФЭС с разрешением по углу, изображена не в масштабе.

Экспериментальные данные РФЭС с угловым разрешением показаны на рис. 5.7 (a-c): изменения спектров C $1s$, Co $2p$ и Si $2p$ для двух углов фотоэлектронной эмиссии 0° и 60° относительно нормали поверхности. Соотношения интенсивностей отдельных компонент для этих двух углов дают нам представление об относительной глубине залегания. Большой угол эмиссии дает нам более поверхностно-чувствительный спектр. Поэтому, сравнивая отношения интенсивностей I_{60°/I_{0° для компоненты графена C $1s$, основной компоненты Co $2p_{3/2}$ и объемной компоненты Si $2p$ (числовые значения отношений показаны на рис. 5.7 (a-c) на вставках), можно сделать вывод, что графен расположен над силицидами кобальта, причем последние локализованы между графеном и подложкой SiC. Это доказывает интеркаляцию Co под НСГ на SiC.

На рисунке 5.7 (d) показаны значения отношений интенсивностей $I_{\text{angle}}/I_{0^\circ}$ для большего количества углов и для всех компонент спектра Si $2p$. Чтобы избежать изменения плотности потока рентгеновского излучения в области анализа при изменении угла фотоэлектронной эмиссии, интенсивность всех компонент

под заданным углом была отнормирована на интенсивность объемной компоненты Si $2p$ под этим же углом. Интенсивность объемной компоненты остается постоянной для всех углов после нормировки, причем наиболее быстрорастущая компонента принадлежит вышележащему слою, а медленнорастущая – нижележащему слою. Хорошо видно, что интеркаляция Co приводит к образованию приповерхностных сплавов Co-Si. По данным работы [402] образование сплава CoSi на поверхности Si(100) происходит после отжига при 450 °С, а затем при повышении температуры отжига формируется фаза CoSi₂ в тройных точках двух зерен CoSi и поверхности кремния. Это хорошо согласуется с представленными экспериментальными данными, из которых следует, что соединение CoSi находится непосредственно под графеном, а соединение CoSi₂ ниже. На рисунке 5.7 (е) представлена схематическая модель структуры нижележащих слоев после интеркаляции Co в предположении, что они являются плоскими и имеют однородный состав. Тем не менее данная модель дает нам информацию о процессе интеркаляции кобальта и об образующихся соединениях Co с Si.

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения

Для получения подробной информации о кристаллической структуре слоев CoSi и CoSi₂ были проведены измерения методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) и сканирующей просвечивающей электронной микроскопии в темном поле с большим углом (HAADF-STEM), с использованием детектора энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Для измерений задавалось ускоряющее напряжение 200 кВ. Подготовка образцов осуществлялась с использованием техники подъема (lift-out) в сканирующем электронном микроскопе с фокусированным ионным пучком Zeiss Auriga Laser (FIB-SEM). Аморфный защитный материал PtC был нанесен для предотвращения повреждения поверхности во время обработки FIB-пучком.

На рисунке 5.8 (a,b) показан Z-контраст среза поверхности в поперечном сечении. Промежуточный слой между подложкой SiC и защитным слоем PtC

имеет толщину в диапазоне от ~ 4 нм до ~ 10 нм. Профиль EDX подтверждает наличие атомов Co в этом слое и уменьшение концентрации атомов Si от подложки SiC к защитному слою. Изображения TEM (рис. 5.8 (с-е)) имеют обратный контраст по сравнению с изображениями HAADF-STEM. Увеличенное изображение слоистой структуры представлено на рис. 5.8 (d). Ступеньки нанометрового диапазона между различными латеральными структурами хорошо разрешены. Наименьшее межслоевое расстояние, наблюдаемое на изображениях HRTEM, составляет $\sim 1,7 \text{ \AA}$, что совпадает с измеренной высотой каждого CoSi слоя методом СТМ [403], тогда как структура под ней имеет большее межслоевое расстояние $\sim 2,1 \text{ \AA}$. Поиск оси зоны в диапазоне углов поворота образца вокруг нормали 40° позволяет найти вторую ось зоны, отстоящую на 15° от первой. Для оси второй зоны (рис. 5.8 (е)) элементарная ячейка SiC хорошо разрешена, а структура кластера под поверхностью системы воспроизводится монокристаллической структурой CoSi_2 . Образовавшиеся на границе раздела кластеры являются CoSi_2 кластерами, покрытыми остаточным слоем CoSi. Механизм роста имеет такое же поведение, как и при высокотемпературном образовании CoSi_2 на подложке Si(100), когда CoSi_2 начинает формироваться на границе раздела CoSi и Si [402; 404; 405]. Примечательно, что ориентация кластеров CoSi_2 относительно подложки отличается на вкладках (d) и (е) рис. 5.8 поворотом на 90° (см. показанное на рисунке вращение вектора CoSi_2 [222]). Это означает, что возможны различные направления роста нанокристаллов CoSi_2 . Плохое разрешение атомной структуры слоев CoSi в HRTEM и отсутствие ее дифракционных рефлексов на картине ДМЭ являются следствием латеральной разориентации слоев CoSi.

Исследование топографии поверхности образца методом АСМ было выполнено С.О. Фильновым (рис. 7 в совместной работе [18]). Было показано, что интеркаляция Co приводит к образованию террас различной высоты с включением треугольных кластеров размером около 5 – 10 нм. В работе [403] сообщалось, что осаждение Co на поверхность Si(111) приводит к образованию островков CoSi_x ($x = 1,2$) треугольной формы. На основе полученных экспериментальных данных, можно также предположить образование кластеров треугольной формы со слоистой структурой CoSi_x .

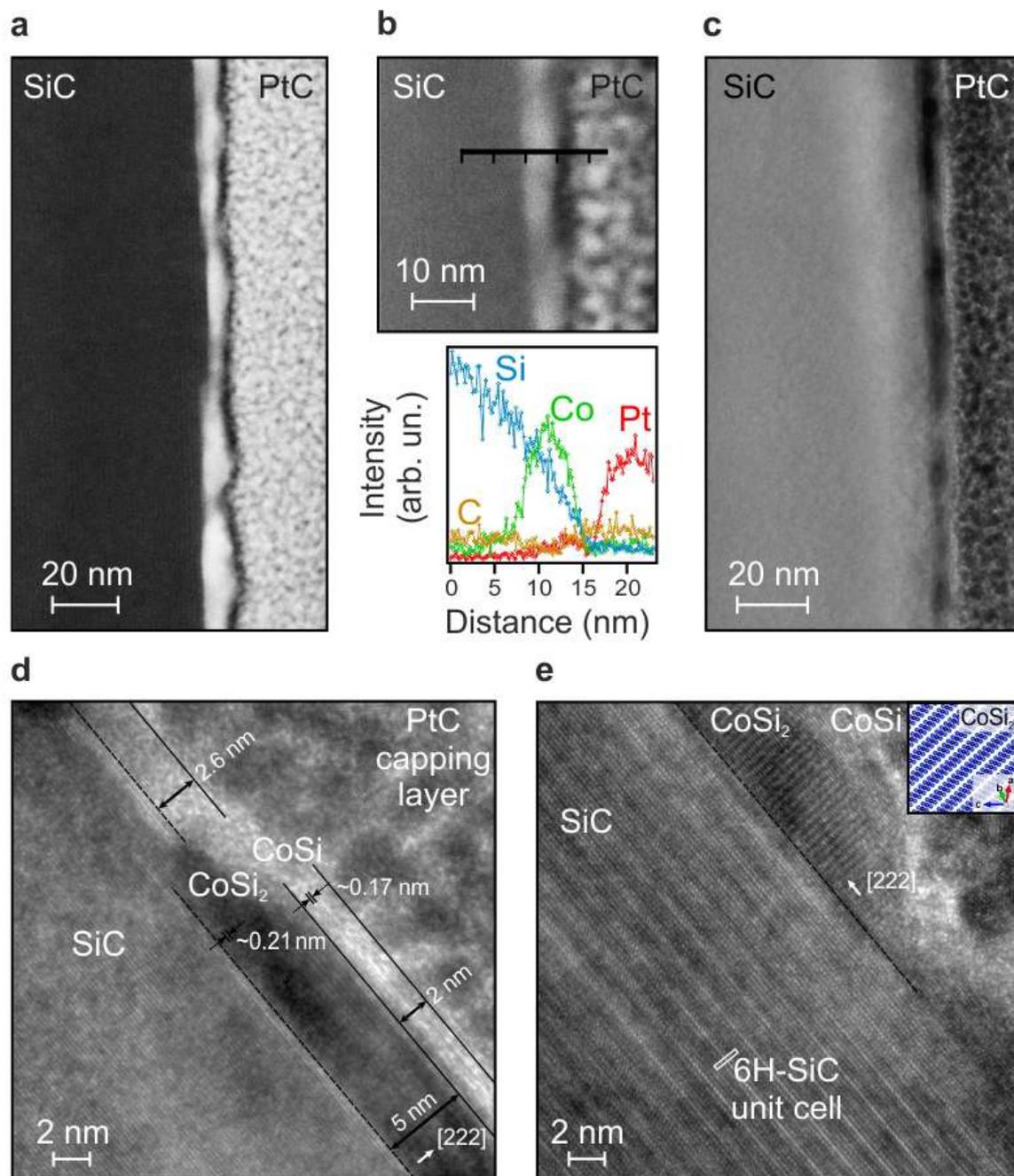


Рисунок 5.8 — (a,b) Изображения HAADF-STEM поперечного сечения с профилем EDX, измеренным вдоль черной линии, показанной на панели (b); (c) изображение TEM поперечного сечения, (d) и (e) поперечные изображения HRTEM, измеренные для двух разных углов вращения вокруг нормали к поверхности (0° и 15° , соответственно). Вставка на панели (e) показывает срез монокристаллической структуры CoSi_2 для справки.

ФЭСУР исследования

Исследование ФЭСУР НСГ на SiC после интеркаляции Co показывает, что НСГ превращается в графен с образованием линейного конуса Дирака в области точки \bar{K} поверхностной зоны Бриллюэна (рис. 5.9 (a,b)). Точка Дирака расположена при энергии связи 0,35 эВ ниже уровня Ферми. Аналогичная электронная структура квазисвободного графена наблюдалась после интеркаляции Si под графен на подложках Co или Ni [406; 407]. Тем не менее, мы наблюдаем гибридизацию π состояния графена с состоянием при энергии связи $\sim 2,8$ эВ. Это состояние можно отнести к соединению CoSi согласно расчету объемной плотности состояний [408] и результатам эксперимента с использованием ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии [409]. На рисунке 5.9 (c) картина ДМЭ НСГ после интеркаляции Co соответствует кристаллической структуре (1×1) графена. Теоретические расчеты методом ТФП показывают, что квазисвободный графен с линейным конусом Дирака возможен только в случае расположения графена на поверхности CoSi (см. рис. 5.10). Между тем, в случае расположения графена на CoSi₂ почти идеальный конус Дирака разрушается. Это исключает возможность существенного вклада от плоских доменов CoSi и CoSi₂ внутри одного слоя под графеном.

Согласно работе [403] энергетически выгодно образование на поверхности как CoSi₂ слоев, так и CoSi/CoSi₂ слоев. На рисунке 5.10 представлена структурная релаксация модельной системы Gr/CoSi/CoSi₂/Gr с двумя поверхностями. В то время как структура поверхности CoSi почти не меняется, поверхность CoSi₂, напротив, испытывает сильную деформацию с выдавливанием атомов кобальта на поверхность (рис. 5.10 (b)). Это приводит к тому, что графен связывается с верхними атомами кобальта, и его π состояния теряют линейный характер дисперсии вблизи \bar{K} точки (рис. 5.10 (d)). В то же время графен на поверхности CoSi остается достаточно свободным, хотя и испытывает некоторую корrugацию, приводящую к образованию запрещенной зоны. Для используемого периода ячейки графена (4×4 по отношению к элементарной ячейке CoSi₂) графен испытывает растяжение на 2%, что для реальной системы может быть заметно меньше, и, в свою очередь, должно привести к уменьшению величины корrugации и соответствующей запрещенной зоны. Этот же недостаток модели может объяснить большое электронное допирование графена (0,6 эВ по сравнению с эксперимен-

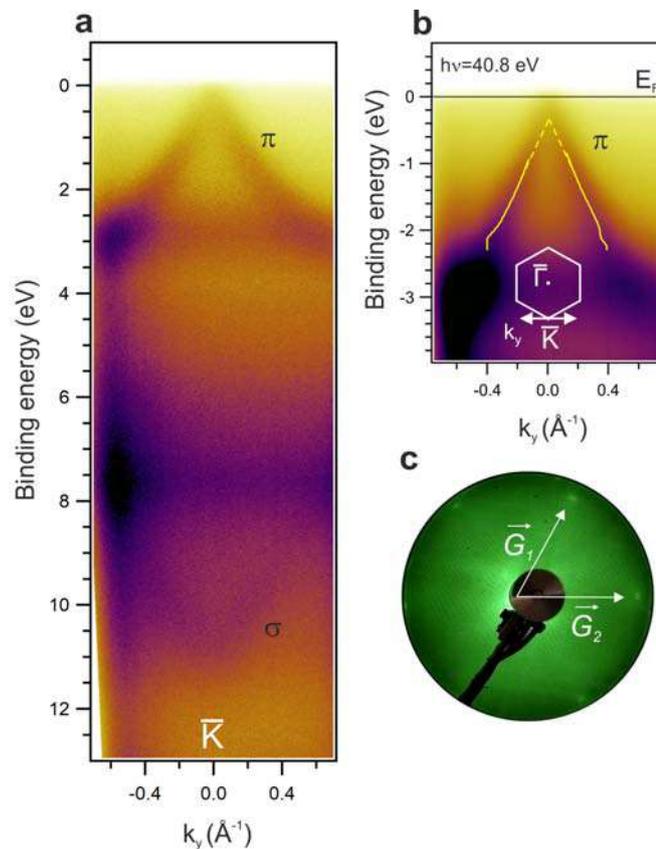


Рисунок 5.9 — (а) Карта интенсивности ФЭСУР для σ и π зон графена интеркалированного Со, измеренная в направлении, ортогональном $\overline{\Gamma\bar{K}}$. Данные ФЭСУР были измерены при энергии фотонов 40,8 эВ (HeII α) и комнатной температуре образца. (б) Конус Дирака квазисвободного графена после интеркаляции Со. Сплошные желтые линии показывают результат аппроксимации кривых распределения импульса двумя пиками лоренцевской формы. (в) Картина ДМЭ графена, интеркалированного Со, $E_p = 60$ eV.

тальным значением 0,4 эВ). Однако вывод о линейном характере дисперсии π состояний графена справедлив только для поверхности CoSi.

Анализ данных рамановской спектроскопии позволяет получить информацию о составе и кристаллической структуре образца. Спектры комбинационного рассеяния света были измерены в двух разных областях образца: в центральной области, в которой происходил рост НСГ и интеркаляция Со, и в области, которая была покрыта металлической монтажной частью. Спектры были измерены и проанализированы И. А. Елисеевым (рис. 9 в совместной работе [18]). Представленные выше данные РФЭС (рис. 5.7) указывают на наличие слоев CoSi и CoSi₂ под графеном. Известно, что слой CoSi₂ не дает заметного вклада в спектры комбинационного рассеяния света, однако слой CoSi характеризуется довольно сильной линией при 204 см⁻¹ и более слабой при 224 см⁻¹ [410–412].

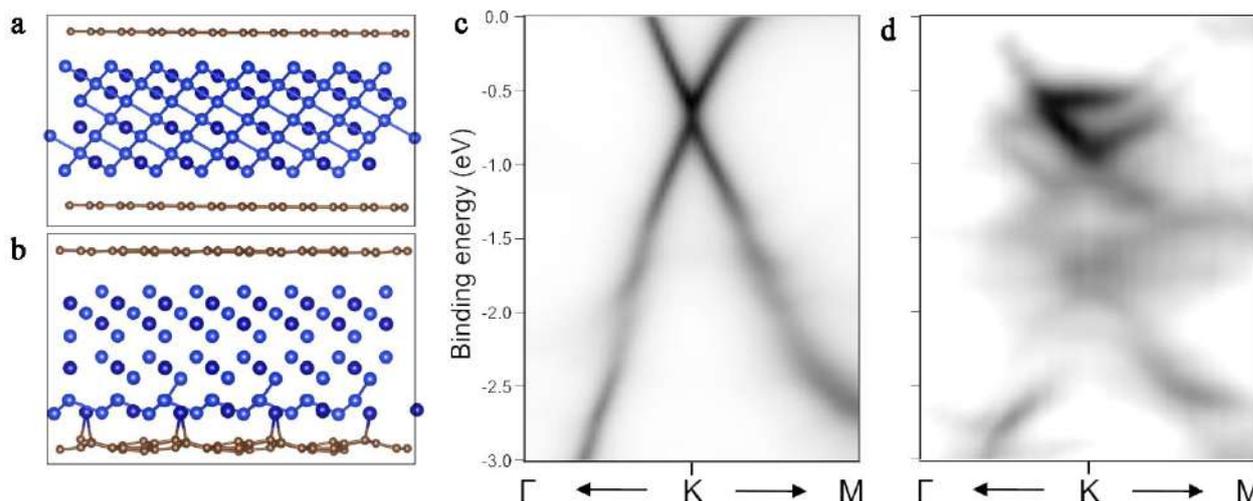


Рисунок 5.10 — Ячейка системы Gr/CoSi/CoSi₂/Gr до (a) и после (b) процедуры минимизации межатомных сил. Вклад веса графена в зонную структуру системы для поверхностей CoSi – (c) и CoSi₂ – (d). Атомы кобальта показаны темно-синим цветом, кремния – синим, а графена – коричневым. Расчеты выполнены А. В. Тарасовым.

Таким образом, появление дополнительной линии с частотой 204 см^{-1} в спектре от центральной области образца можно связать с CoSi. Данные рамановской спектроскопии подтверждают выводы, сделанные на основе данных РФЭС о наличии силицидов кобальта под графеном.

Исследование магнитных свойств

Для исследования магнитных свойств образца были проведены измерения с использованием СКВИД-магнитометра путем приложения магнитного поля параллельно поверхности (\perp оси c), в режиме развертки по температуре и магнитному полю. Известно, что для силицидов кобальта на Si(100) ось легкого намагничивания лежит в плоскости поверхности, и их довольно сложно намагнитить вдоль нормали к поверхности [381]. Соединение CoSi, являющееся в объеме диамагнетиком [413], проявляет магнитные свойства в наноформах за счет нескомпенсированных спинов на поверхностных атомах Co [414]. При этом CoSi₂ не обладает сильными магнитными свойствами в тонких пленках толщиной в несколько нанометров [415].

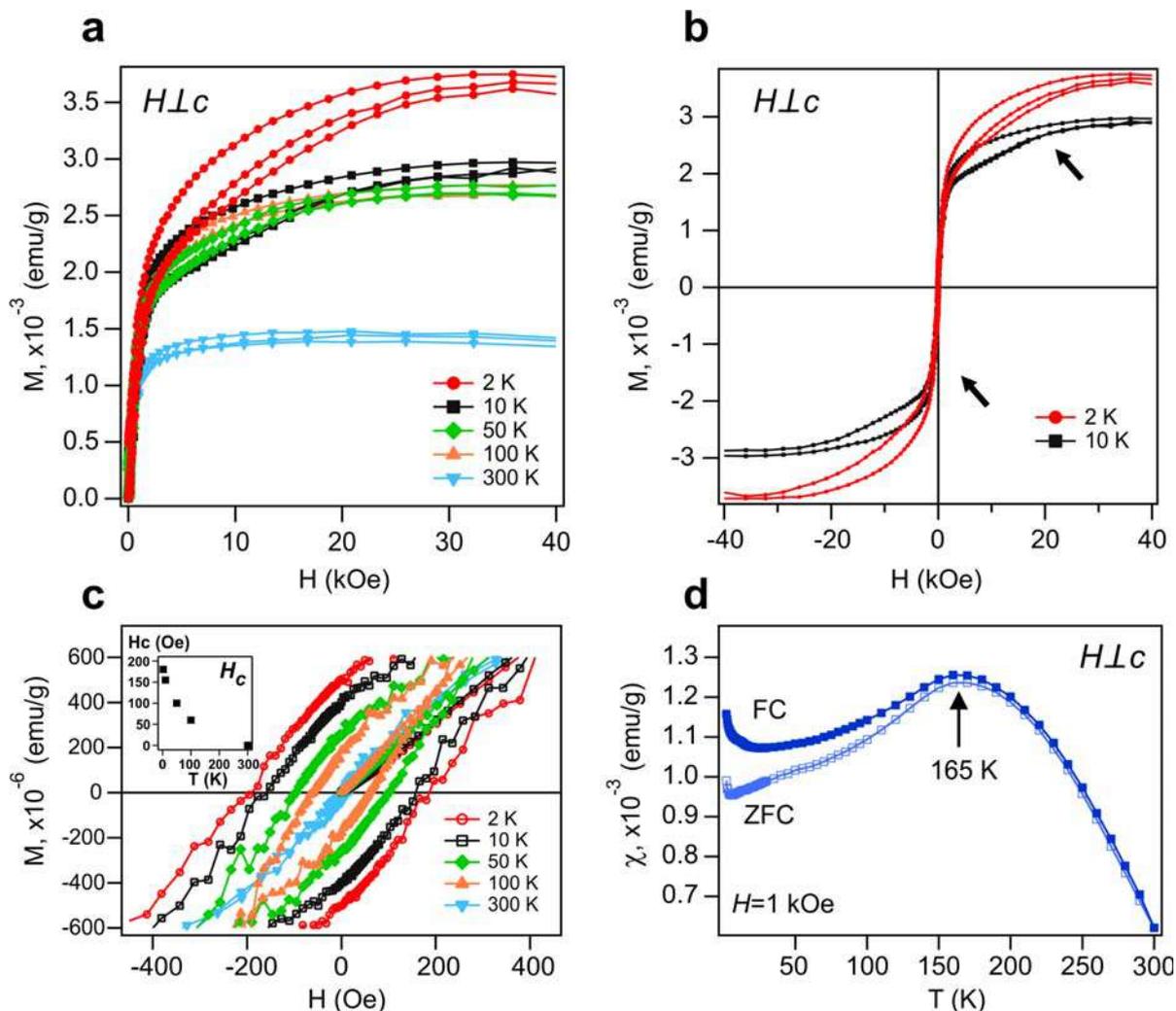


Рисунок 5.11 — (а) Изотермические кривые намагничивания $M(H)$ Со-интеркалированного образца НСГ/SiC при различных температурах. (b) Две кривые $M(H)$ при 2 К и 10 К во всем диапазоне приложенного поля для демонстрации двухскачкового процесса на петле гистерезиса. (c) Модификация петель гистерезиса при различных температурах, полученных из кривых $M(H)$. На вставке – график зависимости коэрцитивного поля (H_c) от температуры. (d) Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi(T)$, измеренная в поле $H = 1 \text{ кЭ}$. Кривая охлаждения с нулевым полем (ZFC) обозначена открытыми символами, кривая охлаждения с полем (FC) – закрашенными символами.

На рисунке 5.11 (a,b) представлены кривые намагничивания $M(H)$ Со-интеркалированного образца НСГ/SiC, измеренные во внешнем магнитном поле в плоскости поверхности при различных температурах. На рисунке 5.11 (c) показано изменение петли гистерезиса и коэрцитивной силы в интервале температур 2 – 100 К. Максимальное значение коэрцитивной силы составляет 180 Э при 2 К. Эта величина уменьшается с ростом температуры, и при комнатной температуре петля гистерезиса практически замыкается. В то же время величина намагниченности насыщения уменьшается с ростом температуры (рис. 5.11 (a)). Обнаружено, что намагниченность насыщается при приложенном магнитном поле 40 кЭ и при всех температурах. Это указывает на то, что все спины упорядочены и выровнены вдоль направления поля при данном значении.

Интересно, что кривые намагничивания (рис. 5.11 (b)) имеют форму петли с двумя скачками [415–417]. Такое поведение характерно для эпитаксиальных ферромагнитных тонких пленок с плоскостной одноосной анизотропией, влияющей на кубическую магнитокристаллическую анизотропию. В этом случае изменение намагниченности сильно зависит от ориентации приложенного поля. Если поле не сонаправлено с одной из кубических легких осей и слегка отклонено от жесткой оси, то намагничивание затруднено и можно наблюдать двухскачковый процесс. Скачки отмечены на рис. 5.11 (b) черными стрелками на кривой при циклическом изменении поля между отрицательными и положительными значениями. Форма петли с двумя скачками воспроизводится на обратном цикле изменения поля.

Температурные зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ с охлаждением при нулевом поле (ZFC) и при постоянном поле (FC) показаны на рис. 5.11 (d). Магнитная восприимчивость $\chi(T)$ как на кривых ZFC, так и на кривых FC имеет широкий максимум при температуре ~ 165 К. Это может быть связано с суперпарамагнетизмом, как было ранее показано на наночастицах феррита кобальта или сплава железа и палладия [418–420]. Кривые ZFC и FC заметно расходятся ниже 165 К, а небольшое расхождение кривых сохраняется выше этой температуры вплоть до 300 К. Аналогичное поведение кривых магнитной восприимчивости с наличием петли гистерезиса было обнаружено при исследовании нанопроволок CoSi [414]. Величина магнитной восприимчивости увеличивается для кривых ZFC и FC, когда температура достигает значений ниже 5 К. Это коррелирует с увеличением намагниченности насыщения кривой $M(H)$ при 2 К (рис. 5.11 (a)). Намагниченность насыщения незначительно

меняется в диапазоне температур 10 – 100 К, но коэрцитивное поле постепенно уменьшается с ростом температуры (рис. 5.11 (с)). Таким образом, система графен/CoSi/CoSi₂/SiC обладает ферромагнитными свойствами в плоскости поверхности, предположительно обусловленными нанотонким слоем CoSi.

5.1.3 Выводы

В настоящей работе определены параметры синтеза нулевого слоя графена на 6H-SiC(0001). Обнаружено, что синтез НСГ возможен одностадийным высокотемпературным отжигом SiC при 1150 °С с предварительной дегазацией образца. Результаты ДМЭ, РФЭС и ФЭСУР исследований доказывают образование НСГ с типичными фотоэлектронными спектрами и дифракционной картиной. Электронная структура НСГ на SiC была исследована методом ФЭСУР в широком диапазоне энергий связи и квазиволновых векторов. Зонная структура, рассчитанная методом ТФП, согласуется с картами интенсивности ФЭСУР.

Исследовано два метода интеркаляции Со под НСГ на SiC: осаждение Со на нагретую подложку и осаждение Со на подложку при комнатной температуре с последующим отжигом. Оба метода приводят к интеркаляции Со и превращению НСГ в графен. В то же время осаждение Со на нагретую подложку более эффективно для процесса интеркаляции и превращения НСГ в графен.

Синтезированный графен на ультратонких слоях CoSi/CoSi₂ имеет квазисвободный характер. Результаты HRTEM исследования позволили получить подробную информацию о кристаллической структуре слоев CoSi и CoSi₂. На основании магнитных измерений можно заключить, что структура графен/CoSi/CoSi₂/SiC обладает ферромагнитными свойствами с соответствующей петлей гистерезиса и значением коэрцитивной силы 180 Э при 2 К. Таким образом, открыт новый метод синтеза квазисвободного графена со структурой конуса Дирака, находящегося в контакте с магнитной подложкой. Полученные результаты являются основой для дальнейшей реализации магнитно-спин-орбитального графена на полупроводниковой подложке и являются важными для будущего применения такого графена в спинтронике.

5.2 Высокотемпературный синтез графена методом химического парофазного осаждения на монокристаллических подложках металлов

Для синтеза графена на монокристаллических подложках переходных металлов широко используется метод химического парофазного осаждения (ХПО). Известно, что графен, синтезированный методом ХПО при температуре синтеза ~ 560 °С, характеризуется картиной дифракции медленных электронов с дугообразными рефлексами [16]. Это связано с наличием преобладающих разориентированных доменов, существование которых было установлено в том числе другими исследованиями [421–423]. Данные СТМ, полученные для такой системы, согласуются с результатами ДМЭ: наблюдается хорошо известный муаровый рисунок, свойственный несогласованному интерфейсу между графеном и монокристаллической пленкой кобальта. Более того, в картах интенсивности ФЭСУР вблизи \bar{K} точки поверхностной зоны Бриллюэна Co(0001) и (1×1) домена графена наблюдаются вклады от других поворотных доменов [421–423], что существенно осложняет интерпретацию экспериментальных данных. В работе [424] было показано, что в случае синтеза графена на Ni(111) качество графена увеличивается с температурой синтеза. При низкотемпературном синтезе (400 – 500 °С) формируется высокодефектная пленка с небольшими упорядоченными доменами графена и неупорядоченными доменами, состоящими из дефектов типа Стоуна-Уэйлса [425]. Графен, выращенный при температуре 650 °С, имел небольшое количество дефектов, нарушающих эпитаксию (1×1), но в остальной части поверхности обладал превосходным дальним порядком. Улучшение структурного совершенства графена при повышении температуры синтеза может быть связано с достижением лучшей кристаллизации тонкой пленки переходного металла, кинетикой абсорбции/сегрегации углеродных атомов на поверхности подложки и процессами залечивания дефектов и рекристаллизации графена [426].

5.2.1 Синтез графена на ультратонкой пленке Co(0001) на монокристалле W(110)

Исследования структурных свойств графена, выращенного методом ХПО на ультратонком слое Co(0001), показали, что высокоупорядоченный графен, идеально ориентированный относительно подложки, может быть выращен только в определенном температурном диапазоне. В качестве примера на рис. 5.12 показаны картины ДМЭ для слоя Co(0001) и двух образцов графена на Co(0001), полученных при температурах 560 °С и 660 °С. Последняя температура достаточно высока и близка к температуре разрушения графена 670 – 700 °С (см. Раздел 6.3). Из сравнения картин ДМЭ видно, что графен, синтезированный при более низкой температуре (560 °С), характеризуется дугообразными рефлексами, а при более высокой (660 °С) – хорошо ориентирован и соразмерен с поверхностью Co(0001). Карта интенсивности ФЭСУР, снятая вблизи \bar{K} точки поверхностной зоны Бриллюэна хорошо ориентированного графена на Co(0001) показывает результат гибридизации π состояний графена с d состояниями кобальта (см. рис. 5.12 (а)). Наиболее яркими особенностями этой системы в \bar{K} точке, отличающимися ее от графена, выращенного на других подложках, являются мини-конус π состояния чуть ниже уровня Ферми со спиновой поляризацией как у majority Co (увеличенное изображение мини-конуса показано на рис. 5.12 (b)) и π состояние со спиновой поляризацией как у minority Co при энергии связи около 2,8 эВ. Происхождение этих особенностей в хорошо ориентированном графене на Co(0001) подробно обсуждается в работе [16].

На рисунке 5.13 показаны карты интенсивности ФЭСУР для полу- и полностью интеркалированного графена. Полуинтеркалированный графен демонстрирует суперпозицию карт интенсивности ФЭСУР от доменов Gr/Co и Gr/Au/Co (мини-конус Дирака и конус Дирака, характерный для квазисвободного графена). Сравнение значений квазиволновых векторов для точек Дирака этих двух доменов, обозначенных вертикальными пунктирными линиями на рис. 5.13 (а), дает оценку растяжения решетки графена $\sim 2\%$ на поверхности Co(0001) относительно квазисвободного графена, что согласуется с несоответствием решеток графена и плотноупакованной поверхности Co. Хорошо видно, что увеличение количества золота под графеном приводит к изменению

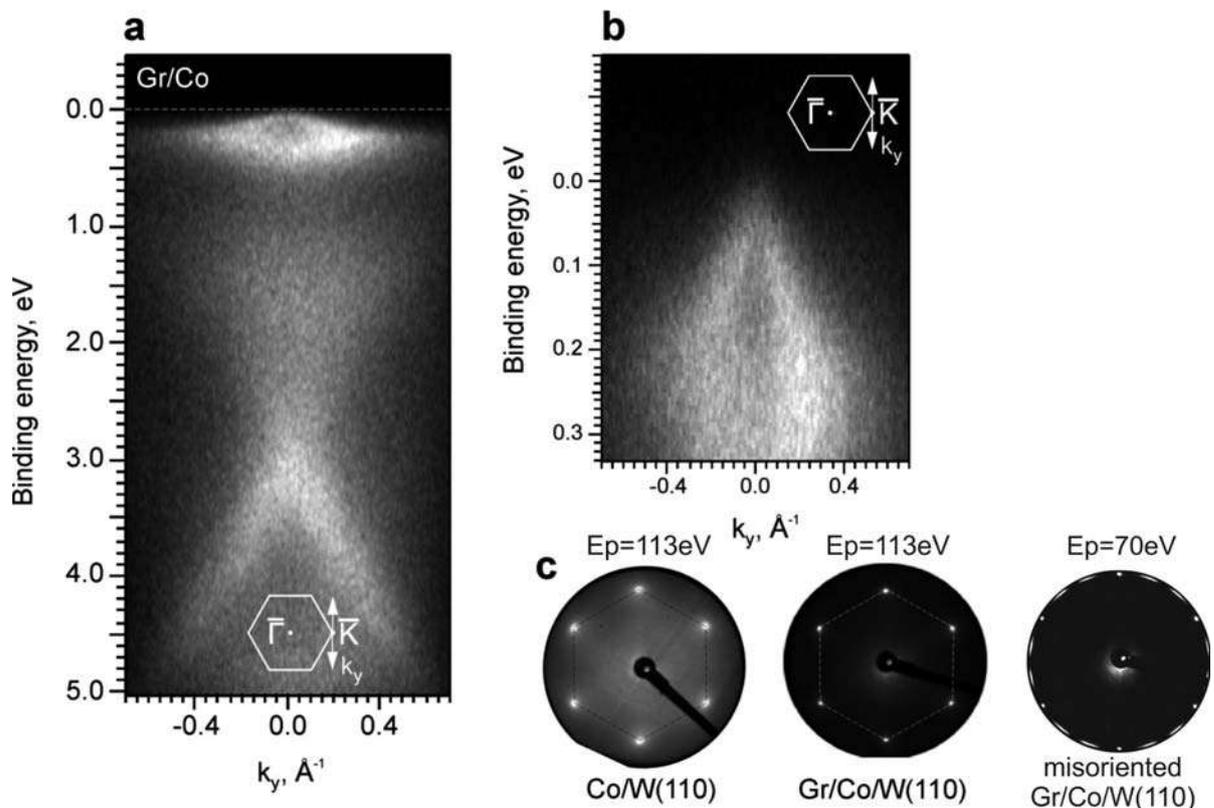


Рисунок 5.12 — (а) Данные ФЭСУР, полученные для хорошо ориентированного графена на $\text{Co}(0001)$ при комнатной температуре. (б) Мини-конус графена на уровне Ферми. $h\nu = 40,8$ эВ в обоих случаях. Стрелками на вставках схематически указано направление измерений в импульсном пространстве. (с) Картины ДМЭ подложки $\text{Co}(0001)/\text{W}(110)$ (слева) и хорошо ориентированного графена на $\text{Co}(0001)/\text{W}(110)$ (по центру) и разориентированного графена на $\text{Co}(0001)/\text{W}(110)$ (справа).

n -допирования графена со сдвигом точки Дирака ближе к уровню Ферми. Эта зависимость также подтверждается расчетами ТФП в работе [427]. Следует отметить, что для полностью интеркалированного графена интенсивности ФЭСУР от домена Gr/Co не наблюдалось.

5.2.2 Синтез графена на монокристалле Pt(111)

Известно, что подготовка чистой поверхности Pt и последующий ХПО-синтез графена при температуре 1200 К часто дает двухдоменную структуру (с вращательными доменами 0° и 30° относительно базовой подложки

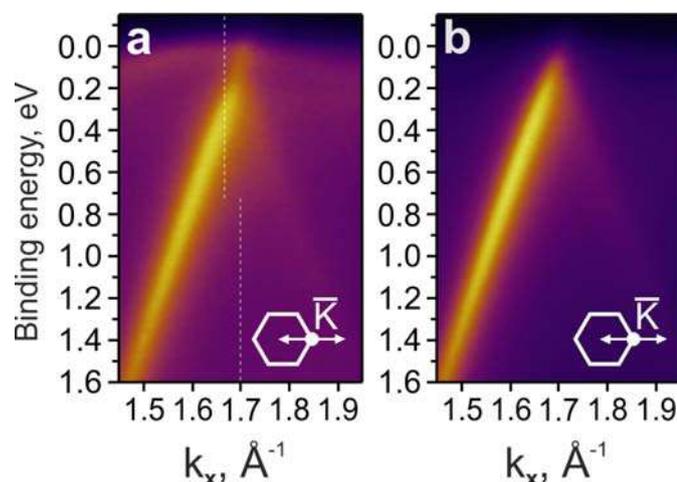


Рисунок 5.13 — Карты интенсивности ФЭСУР для полу- (а) и полностью (б) интеркалированного графена, измеренные вдоль $\bar{\Gamma}\bar{K}$ направления при p -поляризации излучения и энергии фотонов 34 эВ.

Pt(111)) [221]. Иногда могут образовываться дополнительные повернутые домены с углами, близкими к 0° и 30° , что существенно осложняет получение ФЭСУР данных от основных доменов 0° и 30° и интерпретацию экспериментальных данных при дальнейшем синтезе, например, адсорбции и интеркаляции металлов. Анализ электронной структуры системы Gr/Pt(111) и влияние вакансий Pt или объемного растворенного углерода на электронную структуру графена до сих пор оставался открытым вопросом [217; 220; 223; 381].

В результате изучения синтеза графена методом ХПО на монокристалле Pt(111), не подверженного сильным углеродным загрязнениям после многократных синтезов, было обнаружено, что при повышении температуры синтеза до 1200 К возможно получить однодоменный графен, элементарная ячейка которого повернута на 30° относительно элементарной ячейки подложки. Результаты исследования такого однодоменного графена представлены в публикации [15]. Однако, при дальнейших синтезах графена на этом же монокристалле получить домен 30° было все труднее, приходилось повторять синтез многократно с общепринятыми процедурами травления ионами Ar^+ и температурными отжигами, в том числе в атмосфере O_2 , в противном случае формировался многодоменный графен, как и в приведенных выше публикациях. С помощью РФЭС и СТМ исследований было обнаружено, что при нагреве Pt(111) до температуры синтеза (без напуска пропилена) происходит сегрегация углерода на поверхность и формирование нанокластеров. По всей видимости, данные кластеры и являются зародышами для роста многодоменного графена. Для того чтобы избавиться от

углеродного загрязнения поверхности монокристалла Pt(111) была подготовлена процедура очистки поверхности, изложенная в Параграфе 2.3.2. Результаты исследования графена на Pt(111), подготовленного по данной процедуре, представлены ниже.

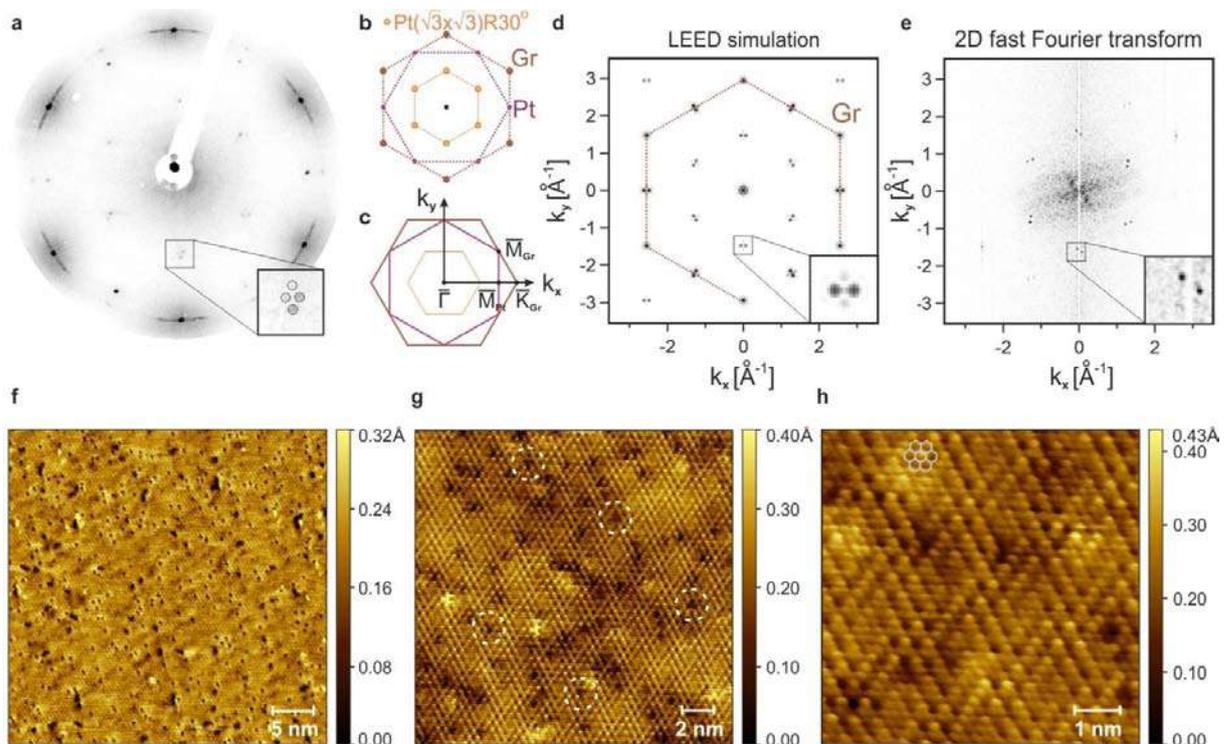


Рисунок 5.14 — Исследование графен/Pt(111) методами ДМЭ и СТМ: (а) картина ДМЭ при $E_p = 80$ эВ с ее схематическим изображением на панели (b); (c) взаимное расположение поверхностных зон Бриллюэна графена и Pt(111) ; (d) моделирование картины ДМЭ на панели (a) методом однократного рассеяния; (e) 2D БПФ изображения СТМ на панели (f); изображения СТМ, измеренные при параметрах $V_s = 3$ мВ, $I_t = 0,7$ нА (f) и $I_t = 2,6$ нА (g, h). Гексогональная решетка графена показана серым цветом на панели (h).

На картине ДМЭ на рис. 5.14 (a) хорошо видно, что вместе с рефлексами от вращательных 30° -ных доменов графена, которые формируют сверхструктуру, близкую к $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ относительно Pt(111), присутствуют рефлексы от поворотных доменов. Однако, как будет показано на рис. 5.16, данные домены имеют незначительный вклад в карты интенсивности ФЭСУР. Сравнение дифракционных пятен основного домена со смоделированными, отмеченными пунктирными кружками, показано на вставке к рис. 5.14 (a). Моделирование дифракционной картины проводилось в программе LEEDLab 2018 [428] с многократным рассеянием на структурах графена и Pt до второго порядка. Хорошо видно, что вблизи ожидаемых положений рефлексов сверхструктуры $Pt(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ появляются

дополнительные рефлексы из-за несоизмеримости Pt и доменов графена $R30^\circ$. Кроме того, обнаружено качественное согласие с расчетом интенсивности ДМЭ по методу однократного рассеяния (рис. 5.14 (d)) для свободного корругированного графенового кластера с размахом амплитуды $0,3 \text{ \AA}$ и для кинетической энергии электронов 80 эВ , которая использовалась при измерении ДМЭ. Симметрия и период корrugации задавались в соответствии с элементарной ячейкой поверхности монокристалла Pt(111). Примечательно, что измерения СТМ выявили сверхструктуру с корrugацией около $0,2 - 0,3 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется со значением, указанным в ссылке [217]. Двумерное быстрое преобразование Фурье (2D БПФ) СТМ изображения большой площади (рис. 5.14 (e)) также выявило расщепление рефлексов, связанное с наличием сверхструктуры. Таким образом, наблюдение сверхструктуры на картине ДМЭ является явным свидетельством хорошо ориентированного 30° -ного домена графена.

Кроме того, на СТМ изображениях были обнаружены непериодические дефекты треугольной формы (рис. 5.14 (g-h)). Некоторые из них отмечены пунктирными кружками на рис. 5.14 (g). Следует отметить, что эти дефекты отсутствовали на СТМ изображениях других повернутых доменов, которые вносят незначительный вклад в данные ДМЭ и ФЭСУР. Соразмерная поверхностная структура $\text{Gr}(2 \times 2)/\text{Pt}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, состоящая из упорядоченной сетки одиночных вакансий Pt, образованной в самом верхнем слое Pt и покрытой графеном, была предложена Г. Отеро и др. [217]. Расчеты этой вакансионной сверхструктуры из первых принципов подтверждают прочную ковалентную связь между графеном и Pt [217; 381]. С другой стороны, экспериментальные исследования графена на поверхности Pt(111) с помощью ФЭСУР [15; 220; 223; 429] показывают, что графен имеет квазисвободный характер. Было высказано предположение, что механизм роста играет решающую роль в гибридизации и *p*-допировании электронной структуры графена на подложке Pt [220]. Показано, что графен, выращенный методом сегрегации углерода вместо метода ХПО, характеризуется более сильным *p*-допированием и отсутствием заметной гибридизации между состояниями графена и Pt, что, возможно, связано со сложной морфологией поверхности подложки Pt в результате сегрегации углерода [220].

Для определения влияния поверхностной концентрации вакансий Pt и возможного присутствия атомов углерода в вакансиях на взаимодействие графена с подложкой Pt, были проведены расчеты методом ТФП трех структур графена на Pt(111). Чтобы выявить отличительные особенности различных структур на

атомарном уровне, СТМ изображения (рис. 5.15) были смоделированы в приближении Терсоф-Хамман [430]. Смоделированные изображения показывают поверхность постоянной локальной плотности состояний (LDOS) вблизи уровня Ферми. Особенности структуры $\text{Gr}(2 \times 2)/\text{Pt}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ обнаружены на всех изображениях, но характерные особенности треугольной формы только для двух структур с вакансиями Pt. Эти структуры без/с дополнительными атомами углерода, показанные в верхней части рис. 5.15 (b,c), имеют практически одинаковые графеновые зоны, поскольку равновесные положения атомов углерода, помещенных в вакансии, расположены близко к второму слою Pt. Были получены расстояния графен – Pt $\sim 3,9 \text{ \AA}$ и $\sim 3,7 - 3,8 \text{ \AA}$ для структур без и с дополнительными атомами углерода, соответственно. Напротив, Ц. Ван и др. [381] получили расстояние графен – Pt при одинаковом расположении графена относительно подложки с вакансиями равное $\sim 2,35 \text{ \AA}$. И в то же время расстояние $3,36 \text{ \AA}$ для структуры без вакансий (рис. 5.15 (a)) хорошо согласуется с предыдущими расчетами ($3,29 \text{ \AA}$) [381]. Различие в расстояниях графен – Pt для структур с вакансиями можно объяснить разной плотностью дефектов в элементарных ячейках. Плотность дефектов в представленной (4×4) элементарной ячейке равна одной вакансии на двенадцать атомных позиций поверхности Pt. Это намного меньше, чем в предыдущих расчетах с элементарной ячейкой (2×2) (одна вакансия на три атомных позиции поверхности Pt) [381]. Более того, расчеты зонной структуры показывают сильную гибридизацию графена и Pt(111) в структуре (2×2) с вакансиями и очень слабую в случае (4×4) .

Сравнивая зонные структуры графена в разных модельных системах (рис. 5.15), можно увидеть, что графен в структуре без вакансий в меньшей степени *p*-допирован и его π зона сильнее гибридизована с состояниями Pt, о чем свидетельствуют гибридизационные изломы, показанные пунктирными кружками на рис. 5.15 (a). Эта структура демонстрирует наилучшее согласие с данными ФЭСУР (рис. 5.16 (a,e) и 5.17 (b)), которые имеют выраженный излом дисперсии π зоны при энергии связи $\sim 0,6 \text{ эВ}$. Этот факт можно объяснить меньшей плотностью вакансий в исследуемом образце и их неперIODическим распределением по данным СТМ измерений.

На рисунках 5.16 (a-e) и 5.17 (a,b) показана электронная структура π зоны вблизи точки Дирака для графена, синтезированного на Pt(111). Поскольку интенсивность зон Pt сильно зависит от энергии фотонов, приведены данные ФЭСУР, измеренные при различных энергиях фотонов, а именно при 40 эВ

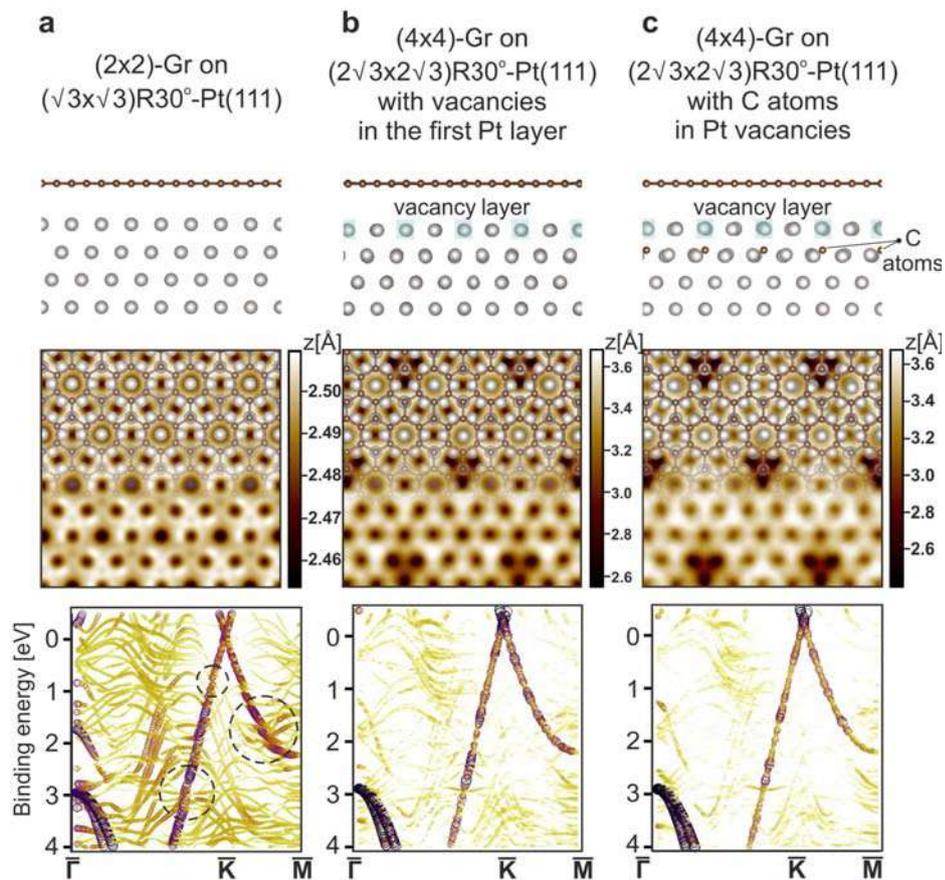


Рисунок 5.15 — Релаксированные полупластины Gr/Pt(111) без и с различными вакансионными дефектами, представленные вместе с изоповерхностями LDOS и рассчитанными методом ТФП развернутыми зонами вдоль направления $\bar{\Gamma}\bar{K}\bar{M}$ поверхностной зоны Бриллюэна графена. Изображения изоповерхностей имеют размер $20 \text{ \AA} \times 20 \text{ \AA}$, а в верхних частях они совмещены с соответствующими релаксированными структурами. Размер символов и “желто-оранжево-фиолетовая” цветовая палитра обозначают спектральный вес Блоха для развернутой зонной структуры.

(для большего вклада зон графена относительно Pt $5d$ состояний) и 62 эВ (для лучшей видимости Pt состояний). Дисперсионные соотношения измерялись в двух ортогональных направлениях поверхностной зоны Бриллюэна: вдоль и перпендикулярно $\bar{\Gamma}\bar{K}$. Обнаружено, что для графена на Pt(111) точка Дирака расположена выше уровня Ферми при энергии связи около 150 мэВ. Изломы в π зоне графена, обнаруженные по данным ФЭСУР в диапазоне энергий связи 0,6 – 1,5 эВ, образуются за счет гибридизации между π состояниями графена и Pt. Последние хорошо видны при использовании s поляризации излучения (рис. 5.16 (d)), обеспечивающей меньшую интенсивность π состояний графена. Согласно *ab initio* расчетам зонной структуры (показанной на рис. 5.16 (f) в том же на-

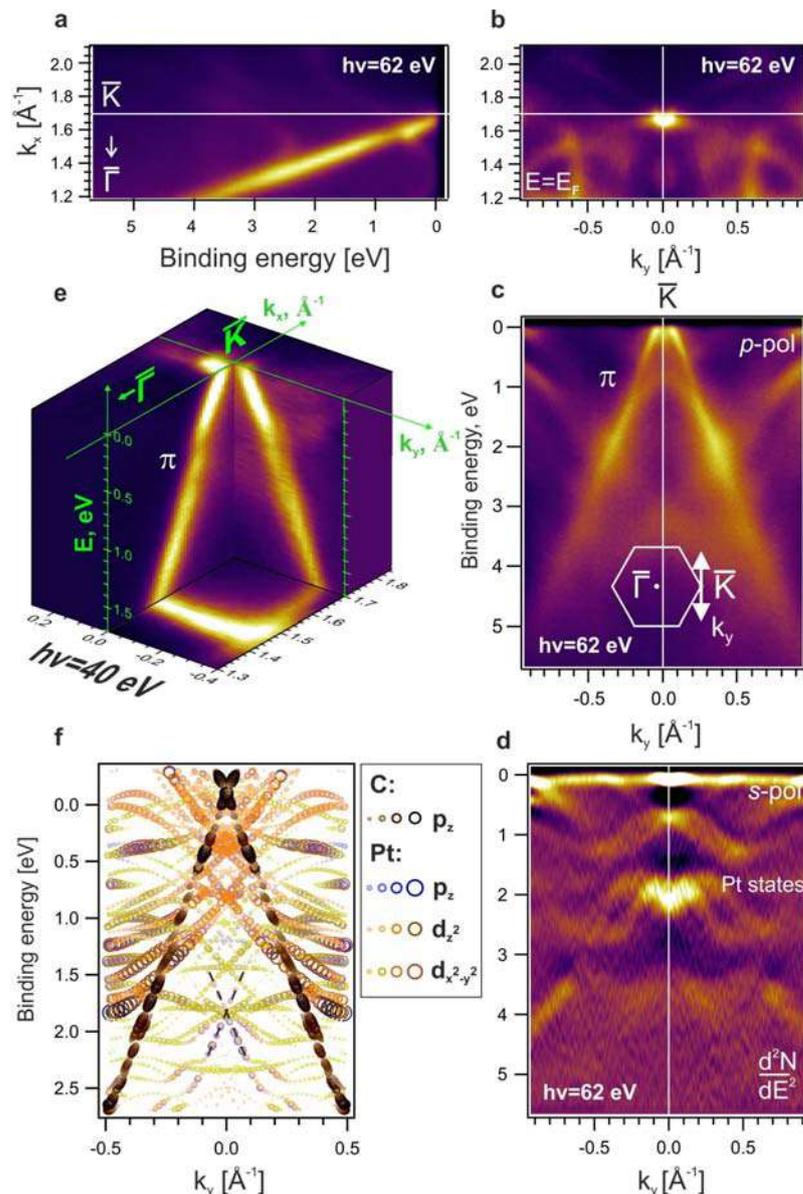


Рисунок 5.16 — ФЭСУР исследование системы Gr/Pt(111): (a), (c) карты распределения энергии (EDM) для π зоны графена, измеренные в направлениях вдоль и ортогональном $\bar{\Gamma}\bar{K}$, соответственно; (b) карта постоянной энергии k_x, k_y на уровне Ферми; (d) тот же EDM, что и на панели (c), но для s поляризации и в виде второй производной интенсивности по энергии; (e) обзор карт дисперсии конуса Дирака как в k_x , так и в k_y направлениях. Данные ФЭСУР были измерены при энергии фотонов 62 эВ и при комнатной температуре образца, за исключением (e) – при энергии фотонов 40 эВ и температуре 30 К. (f) Расчетная зонная структура Gr/Pt без вакансий, как на рис. 5.15 (a), но в $\bar{K}' - \bar{K} - \bar{K}''$ направлении, перпендикулярном $\bar{\Gamma}\bar{K}$. Вклады атомов углерода (p_z орбитальный характер) и атомов первого слоя Pt (основной вклад $p_z, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ орбитальных характеров Pt) показаны кружками разного размера.

правлении зоны Бриллюэна, что и ФЭСУР измерения) можно сделать вывод, что π состояния графена и Pt d состояния сильно взаимодействуют с образованием гибридных запрещенных зон в точках предполагаемого пересечения их дисперсий (эффект “непересечения”).

Интересно, что состояние Pt, подобное конусу Дирака (отмечено пунктирными линиями на рис. 5.16 (f)), было обнаружено в расчете при энергии связи 1,84 эВ с почти равными вкладами d_{z^2} и p_z характеров. Было показано, что это состояние является спин-поляризованным и гибридовано с π состоянием графена [15]. Об аналогичных поверхностных состояниях d характера с дираковским конусом сообщалось Р. Реквист и др. для Ag(111) и Au(111) [290].

5.2.3 Выводы

Использование высокотемпературных режимов ХПО-синтеза графена на монокристаллических подложках металлов позволило получить графен высокого структурного качества. Для характеристики структурных и электронных свойств низкоразмерных систем был применен ряд поверхностно-чувствительных методов (ДМЭ, РФЭС, ФЭСУР, СТМ) и *ab initio* расчеты. Показано, что в картах интенсивности ФЭСУР присутствует вклад только от одного домена графена. Процедуры синтеза однодоменного графена (без поворотных доменов в плоскости поверхности) создали основу для проведения дальнейших исследований, в том числе по функционализации графена на этих подложках (N-графен, В-графен, графен/О и др.). Это повысило качество получаемых результатов, а в случае системы Gr/Co(0001) были обнаружены новые спин-поляризованные состояния на уровне Ферми (состояния мини-конуса), которые могут быть использованы для создания спин-поляризованных токов на поверхности. Для системы Gr/Pt(111) установлено, что вакансии Pt хаотично распределены по поверхности системы Gr/Pt(111), а их низкая поверхностная концентрация, по сравнению с ранее опубликованными значениями, позволяет синтезировать квазисвободный графен. Разработанная процедура синтеза графена позволила продолжить исследования по интеркаляции атомов Gd под графен, представленные в следующем разделе.

5.3 Новый метод синтеза нанотонкого сплава Pt₅Gd для использования в гетерогенном катализе

Сплавы лантанидов платины интенсивно изучаются с целью улучшения кинетики реакции восстановления кислорода (РВК) и снижения количества Pt в катодах топливных элементов с мембранным полимерным электролитом [431–436]. Эти сплавы обладают повышенной активностью РВК по отношению к чистой Pt, поскольку к верхнему слою Pt прикладывается деформация сжатия, уменьшающая энергию адсорбции ΔE_{OH} [431; 435; 437]. Уже показано, что наночастицы Pt_xGd проявляют выдающуюся активность в жидких полужайках [433; 434]. Более того, было обнаружено, что наиболее богатая платиной и стабильная фаза Pt₅Gd после ускоренных испытаний на стабильность проявляет остаточную каталитическую активность в 5 раз большую, чем чистая Pt [435]. Повышенная активность РВК была продемонстрирована на поверхности Pt, полученной различными методами: формирование слоев Pt на объемных сплавах платины и редкоземельных элементов кислотным выщелачиванием [435] и получение тонкого сплава с Pt терминацией поверхности путем осаждения Gd на поверхность монокристалла Pt(111) с последующим отжигом [436].

Другой возможный способ повысить каталитическую активность и снизить количество используемой платины — использовать графен и его производные в качестве электрокатализаторов [438–441]. Было показано, что графен на поверхности монокристалла Pt(111) действует как двумерный закрытый нанореактор и способствует окислению CO с более низкой энергией активации [438; 439]. Таким образом, образование сплавов лантанидов Pt, покрытых графеном, представляет интерес для дальнейших исследований каталитической активности. На основе проведенных исследований предлагается подход к синтезу такой системы путем интеркаляции Gd под графен. Комплекс методов, таких как ДМЭ, ФЭСУР, РФЭС, СТМ и ТФП, использовался для детального исследования электронных и атомных структур синтезированных систем. Будет изучен поэтапный синтез нанотонкого сплава Pt₅Gd под графеном (после осаждения и интеркаляции Gd толщиной до $\sim 16 \text{ \AA}$) и представлены теоретические и экспериментальные данные для финальной стадии синтеза – формирование графена

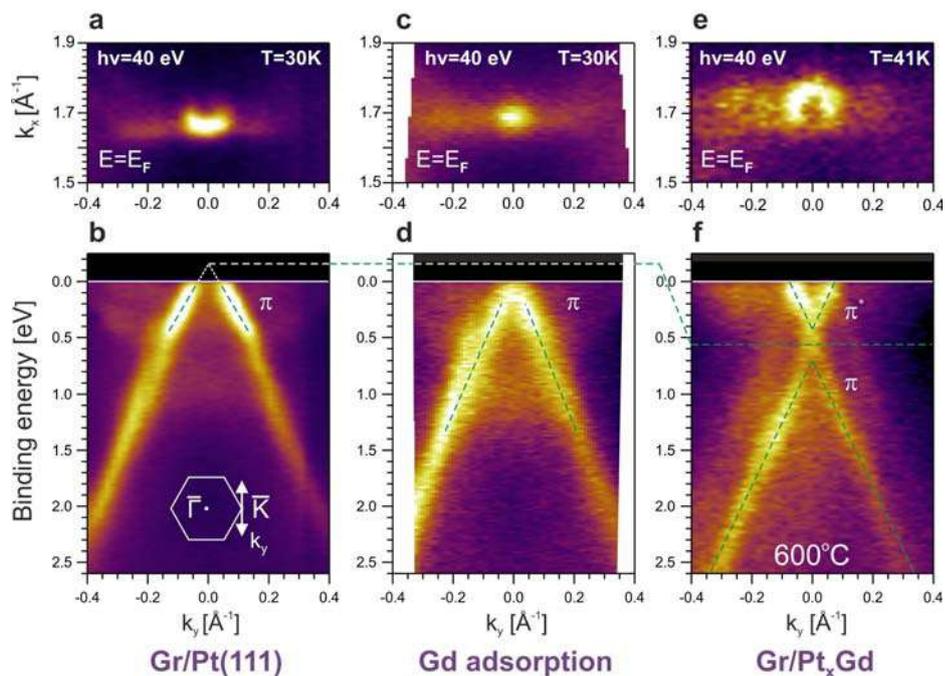


Рисунок 5.17 — Сравнение данных ФЭСУР в \bar{K} точке графена для Gr/Pt(111) (a,b), после осаждения Gd (c,d) и отжига при 600°C (e,f).

на эпитаксиальном нанотонком сплаве Pt_5Gd – в контексте электронной и атомной структуры. Таким образом, в ходе проведенных исследований удалось найти новый способ синтеза под графеном хорошо упорядоченного нанотонкого слоя сплава Pt_5Gd , тем самым объединить графен и сплав в рамках одной эпитаксиальной системы. Более того, графен сохраняет свой квазисвободный характер и может служить химическим нанореактором. Ожидается, что он защитит сплав от кислых растворов.

5.3.1 Адсорбция и интеркаляция Gd под графен

Адсорбция 1 \AA Gd на поверхность Gr/Pt(111) сопровождается сдвигом энергии π зоны в сторону более высоких энергий связи (рис. 5.17 (c,d)). Гибридизация с $5d$ состояниями Pt после осаждения Gd все еще наблюдается в виде излома дисперсии графена при энергии связи $\sim 0,6$ эВ. Аналогичное n -допирование графена с энергетическим сдвигом точки Дирака через уровень Ферми наблюдается при адсорбции Gd на квазисвободный графен на Au, что будет показано в следующей главе. После дополнительного напыления Gd (общая толщина для обоих напылений – 4 \AA) с последующим отжигом системы в

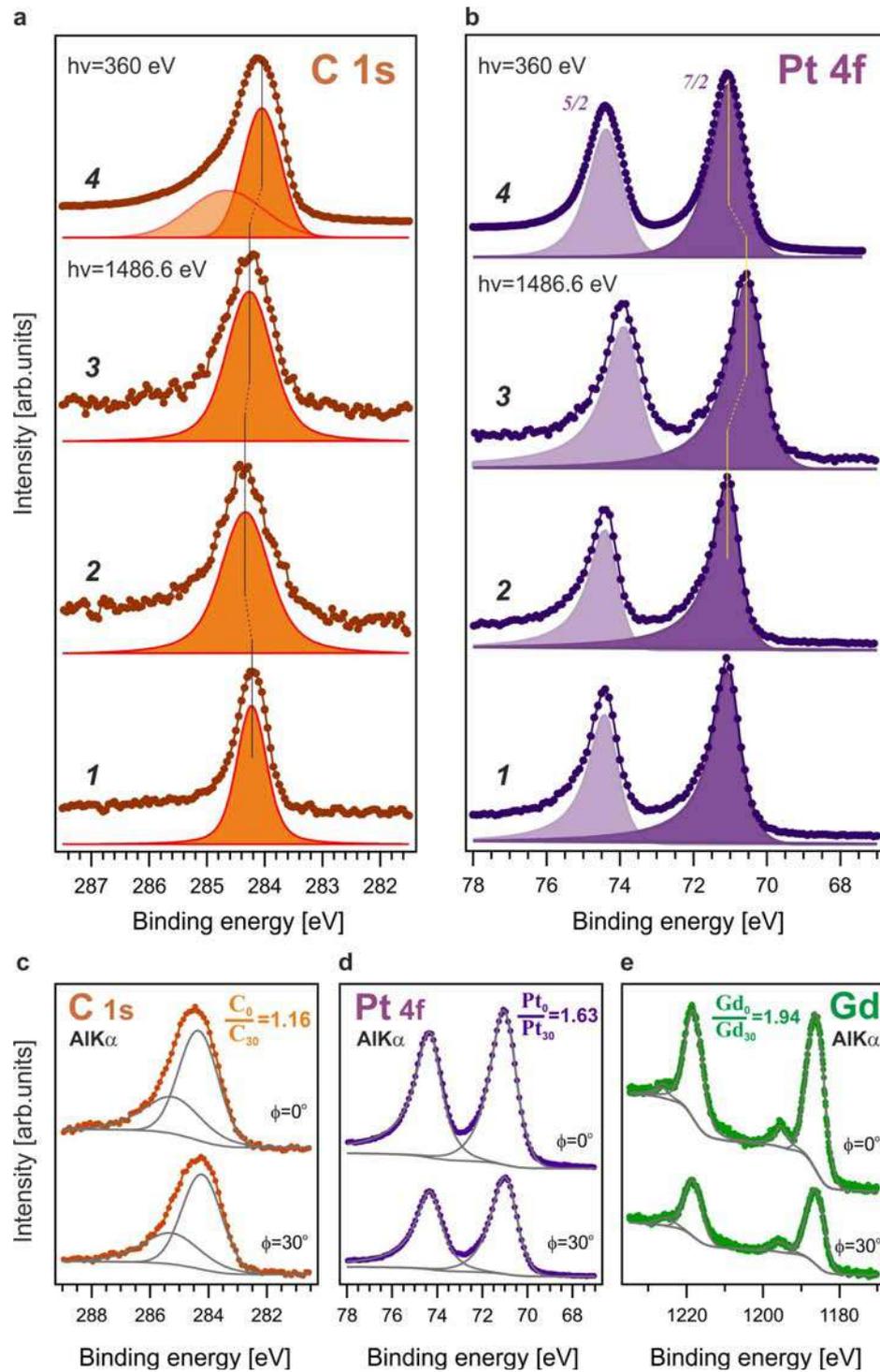


Рисунок 5.18 — (a,b) Исследование РФЭС системы Gr/Pt(111) после осаждения Gd и отжига при различных температурах (энергия фотонов 1486,6 эВ и 360 эВ): 1 – Gr/Pt(111), 2 – осаждение Gd (4 Å), 3 – отжиг при 600 °С и 4 – дополнительное осаждение Gd (5 Å) и отжиг при 1080 °С. (c-e) РФЭС с угловым разрешением системы Gr/Pt₅Gd/ Pt(111) после отжига при 1080 °С для углов эмиссии 0° и 30° (энергия фотонов 1486,6 эВ).

течение 5 мин при температуре 600 °С наблюдается сдвиг точки Дирака ниже уровня Ферми и становится отчетливо видна π^* зона проводимости (рис. 5.17 (e,f)). Аналогичный сдвиг точки Дирака наблюдался для графена, интеркалированного Gd, в работах [442; 443] на подложках Ir и SiC. Более того, наблюдается запрещенная зона $\sim 0,25$ эВ в точке Дирака (см. рис. 5.17 (f)). Согласно источнику [444], открытие запрещенной зоны, вероятно, связано с корrugацией графена на интеркалированном сплаве Gd/Pt_xGd. Другими словами, нанесение Gd поверх Gr/Pt(111) и отжиг системы при 600 °С приводит к эффективному *n*-допированию электронной структуры графена со сдвигом энергии точки Дирака ниже уровня Ферми и с открытием фундаментальной запрещенной зоны. Очевидно, что количеством интеркалированного Gd и стехиометрическим составом сплава можно управлять, а значит и положением точки Дирака вблизи уровня Ферми. Контроль допирования графена и положения точки Дирака может быть использован при разработке передовой электроники [445].

Если обратиться к данным РФЭС, измеренным на разных стадиях синтеза, то мы обнаружим химические сдвиги пиков C 1s и Pt 4f после интеркаляции Gd (см. рис. 5.18 (a,b)). Эти химические сдвиги связаны с образованием сплавов в приповерхностной области. При адсорбции Gd пик C 1s смещается в сторону более высоких энергий связи на 0,1 эВ. Обратный химический сдвиг C 1s в сторону более низких значений энергий связи при повышении температуры отжига указывает на образование сплава Pt_xGd под графеном. Напротив, энергия связи уровня Pt 4f не меняется при осаждении Gd и испытывает большой сдвиг по энергии $\sim 0,5$ эВ после начала интеркаляции Gd при температуре отжига 600 °С. Она смещается к исходной энергии связи с увеличением температуры отжига и количества Pt в сплаве Pt_xGd. В следующем разделе мы рассмотрим образование стехиометрического сплава Pt₅Gd на заключительном этапе отжига.

5.3.2 Формирование квазисвободного графена на сплаве Pt₅Gd

По публикациям Э.Т. Ульриккхольм и др. [436; 446], наиболее стабильный и богатый платиной сплав образуется после осаждения тонких слоев Gd

($\sim 200 \text{ \AA}$) на монокристалл Pt(111) и отжига при $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Показано, что сплав Pt_5Gd имеет структуру $p(1.9 \times 1.9)$ относительно подложки Pt(111) [436; 446]. Чтобы синтезировать хорошо упорядоченный сплав Pt_5Gd под графеном, было проведено дополнительное осаждение Gd (5 \AA) на интеркалированную Gd систему Gr/Pt(111), описанную в предыдущем разделе, с последующим отжигом при $1080 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 мин. Используемый метод синтеза имеет две отличительные особенности: 1) согласно картине ДМЭ (рис. 5.19 (а)) сплав имеет структуру $p(2 \times 2)$ относительно графена, который повернут на 30° относительно Pt(111); 2) под графеном после отжига при более высокой температуре, чем использованная в работах [436; 446], образуется хорошо упорядоченный сплав.

Согласно измерениям РФЭС остовных уровней C $1s$, Pt $4f$ и Gd $3d$ с угловым разрешением, показанным на рис. 5.18 (с-е), было обнаружено, что атомы как Pt, так и Gd находятся под графеном, при этом атомы Gd расположены глубже. Кроме того, рассчитанные интенсивности РФЭС для модельной слоистой структуры с Pt терминацией сплава под графеном следующего вида Gr-Pt-[Pt₂Gd-Pt]-[Pt₂Gd-Pt]-...-Pt(объем) имели наилучшее согласие с данными РФЭС для сплава Pt_5Gd при оценочной толщине сплава около 3 нм.

Можно заметить, что пик остовного уровня C $1s$ имеет асимметричную форму (рис. 5.18 (а)). Разложение пика на две компоненты дает высокоэнергетическую компоненту при $284,67 \text{ эВ}$ и основную компоненту при $284,05 \text{ эВ}$. Хорошо известно, что высокоэнергетическая компонента пика C $1s$ для сильно допированного графена связана с потерями энергии за счет возбуждения плазмонов [443; 447; 448]. Этот эффект встряски (shake-up) теоретически описан в работе [447] и экспериментально наблюдался в работе [443; 448] после интеркаляции редкоземельных и щелочных металлов под графен. В нашем случае интенсивная компонента плазмонных потерь пика C $1s$ наблюдается после образования хорошо упорядоченного стехиометрического сплава. При этом восстанавливается квазисвободный характер графена со сдвигом энергии связи остовного уровня C $1s$ до $284,05 \text{ эВ}$ ($\Delta E = -0,17 \text{ эВ}$ относительно Gr/Pt(111)) и, как будет показано далее, со сдвигом точки Дирака до энергии связи $\sim -0,27 \text{ эВ}$ ($\Delta E_D \approx -0,12 \text{ эВ}$ относительно Gr/Pt(111)). Эти сопоставимые сдвиги по энергии согласуются с моделью жестких зон (из-за переноса заряда) [448].

Данные ДМЭ и СТМ (рис. 5.19 (а-d)) показывают сосуществование структуры сплава (2×2) и крупномасштабной структуры муара с периодичностью около 2 – 3 нм. Поверхностная элементарная ячейка сплава показана маленьким

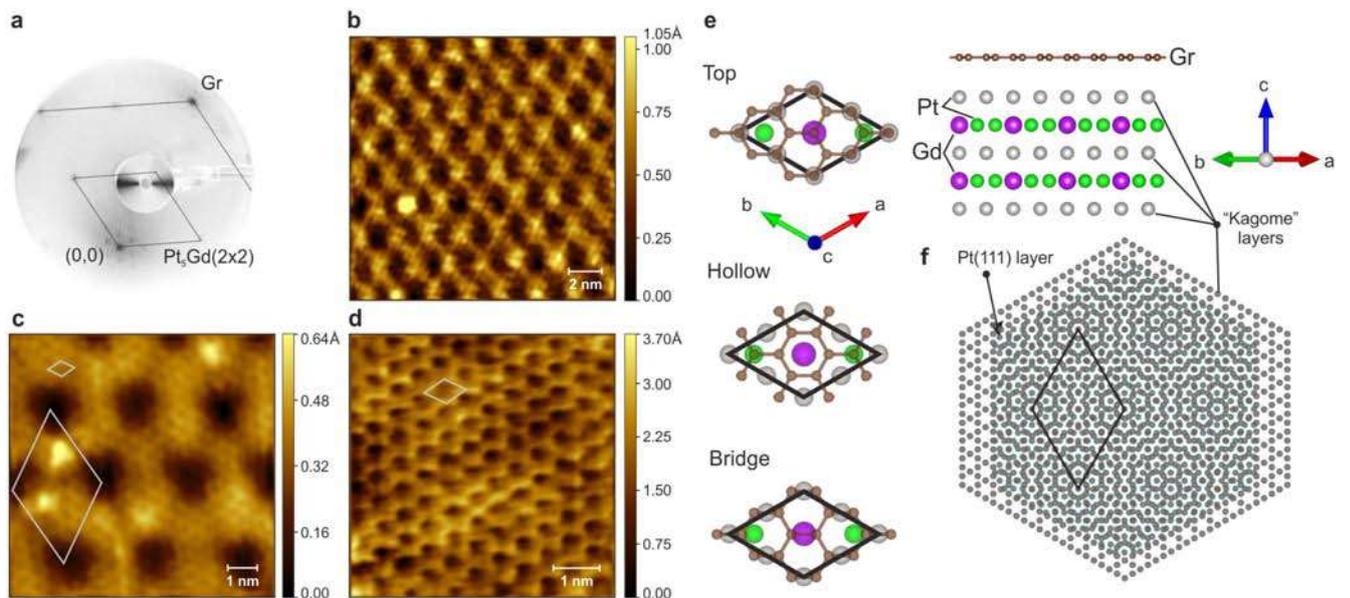


Рисунок 5.19 — Исследование Gr/Pt₅Gd/Pt(111) методами ДМЭ и СТМ: (а) картина ДМЭ при $E_p = 65$ эВ; изображения СТМ, измеренные с параметрами $V_s = 350$ мВ, $I_t = 0,6$ нА (b), $V_s = 200$ мВ, $I_t = 0,5$ нА (c) и $V_s = 40$ мВ, $I_t = 0,63$ нА (d). На панели (e) показаны шаростержневые модели возможного расположения графена на поверхности сплава. На панели (f) добавлен муаровый узор между слоем сплава со структурой “кагоме” и слоем Pt(111).

белым ромбом на рис. 5.19 (c,d) с данными СТМ и черным ромбом на рис. 5.19 (e) с моделью Gr/Pt₅Gd структуры. Размер ее стороны по данным СТМ равен $5,2 \pm 0,3$ Å, что хорошо согласуется с экспериментальными значениями в других исследованиях сплава Pt₅Gd [431; 435; 446]. Ячейка структуры муара показана на рис. 5.19 (c) большим белым ромбом с размером стороны $\sim 2,8$ нм и повернута на 90° относительно элементарных ячеек графена и сплава.

Наблюдаемую крупномасштабную картину муара можно легко смоделировать, если Pt слой сплава со структурой “кагоме” поместить поверх подложки Pt(111) (см. рис. 5.19 (c) и (f) для сравнения). Таким образом, наличие картины муара можно объяснить несоответствием решеток сплава и нижележащего монокристалла Pt(111), поскольку только их поверхностные элементарные ячейки имеют 30° -ную разницу в латеральной ориентации.

Как показывает моделирование СТМ, графен слабо виден из-за большого вклада в туннельный ток от состояний сплава и резкого изменения изоповерхности LDOS в области расположения атомов Gd. Тем не менее, нельзя исключить наличие геометрической корrugации сплава и возможности расположения графена в различных конфигурациях, показанных на рис. 5.19 (e).

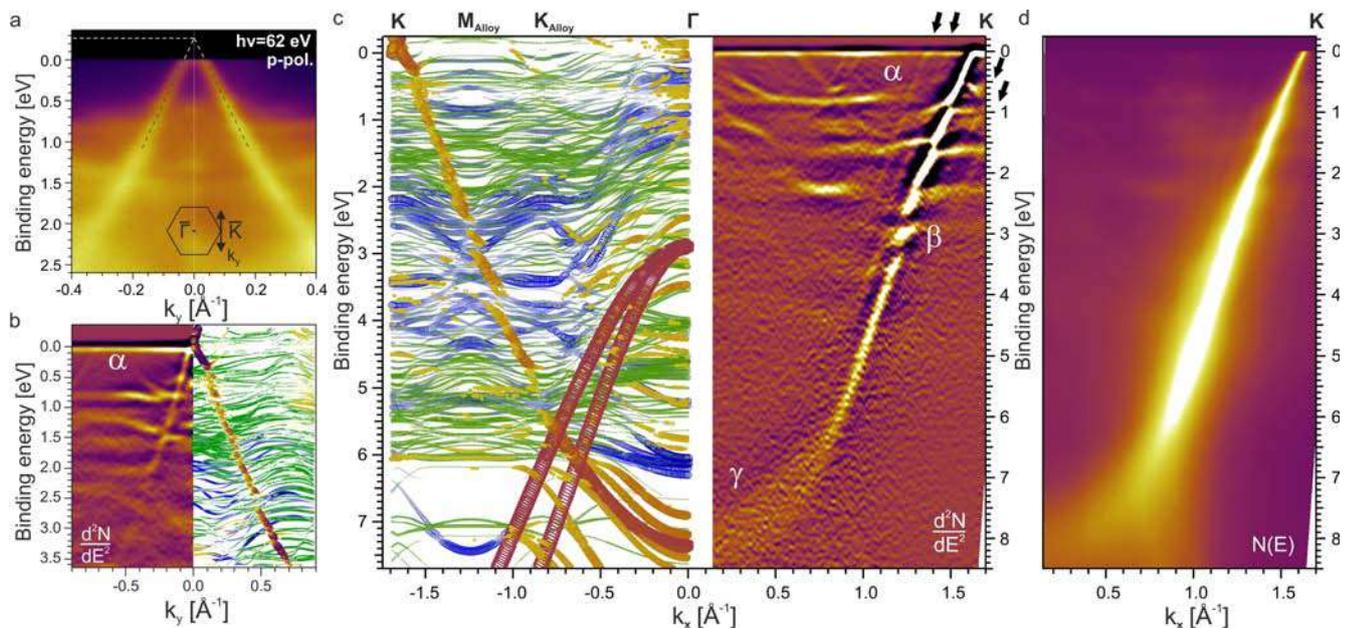


Рисунок 5.20 — Исследование методом ФЭСУР системы Gr/Pt₅Gd/Pt(111): дисперсионная карта π зоны графена, измеренная в направлении ортогональном $\bar{\Gamma}\bar{K}$ (a) и вдоль $\bar{\Gamma}\bar{K}$ (d); (b) и (c) вторая производная по энергии интенсивности данных ФЭСУР, представленных на (a) и (d), соответственно. Энергия фотонов составляет 62 эВ. Все данные ФЭСУР были измерены при температуре образца 60 К. *Ab initio* результаты расчета дополнительно добавлены на (b) и (c) для сравнения с экспериментальными данными. Размер символов и цветовая палитра обозначают спектральный вес Блоха для развернутой зонной структуры или орбитальные характеры слоев сплава для свернутой зонной структуры: песочно-коричневая – развернутая зонная структура, синяя – второй слой Pt со структурой “кагоме” и зеленая – Pt в третьем слое сплава Pt₂Gd.

Поэтому были проведены расчеты зонной структуры методом ТФП для трех возможных расположений графена на сплаве, но представлены результаты для “top” конфигурации, поскольку для остальных были получены аналогичные результаты.

Результаты исследования системы методом ФЭСУР на финальной стадии синтеза (отжиг при 1080 °С) показаны на рис. 5.20. Линейная дисперсия π состояний указывает на квазисвободный характер графена, при этом наблюдается *p*-допирование графена (энергетическое положение точки Дирака $\sim -0,27$ эВ согласно оценке, сделанной на рис. 5.20 (a)). Однако, рассматривая вторую производную по энергии интенсивности ФЭСУР (рис. 5.20 (b,c)), можно заметить наличие гибридных запрещенных зон в графеновой π зоне и слабодиспергирующих состояний подложки.

Для объяснения экспериментальных особенностей электронной структуры были выполнены *ab initio* расчеты системы Gr/Pt₅Gd (с расстоянием Ван-дер-Ваальса $\sim 3.2 - 3.4$ Å между графеном и сплавом), которые дополнительно включены в рис. 5.20 (b,c). Они представлены следующим образом: развернутая зонная структура графена показана вместе с орбитальными вкладами (орбитальными характеристиками) слоев сплава для (2×2) свернутой зонной структуры на одном рисунке, поскольку (2×2) ячейка является наименьшей для структуры сплава.

При сравнении экспериментальных и теоретических данных можно обнаружить несколько особенностей: π состояние графена гибридизируется с d состояниями Pt различной локализации в слоях сплава – в нижележащем втором слое “кагоме” и в третьем слое Pt₂Gd (расположение атомных слоев показано на разрезе элементарной ячейки на рис. 5.19 (e)). Гибридизация π состояния с d состояниями Pt, сильно локализованными в третьем слое (отмечены значком α на рис. 5.20 (b,c)), происходит в диапазоне энергий связи 0,2 – 1,0 эВ ниже уровня Ферми. А гибридизация с d состояниями Pt, локализованными во втором слое, дает заведомо большие запрещенные зоны (отмечены β на рис. 5.20 (c), справа). Таким образом, дисперсия π зоны графена имеет более выраженные провалы при энергиях связи $\sim 2,8$ и $\sim 3,3$ эВ в эксперименте. Кроме того, мы можем обнаружить гибридизационные состояния близи $\bar{\Gamma}$ точки в области энергий связи 7,5 – 8,5 эВ с большим вкладом орбитальных характеров Pt s,d (отмечены γ на рис. 5.20 (c), справа). Это приводит к уширению пика π состояния по энергии вблизи $\bar{\Gamma}$ точки. Картина муара, возникающая в результате наложения решеток сплава Pt₅Gd и Pt(111), накладывает периодический потенциал сверхрешетки, приводящий к появлению реплик конуса Дирака, отмеченных стрелками на рис. 5.20 (c), справа.

Можно констатировать, что π электронные состояния графена, сформированного на сплаве Pt₅Gd, в отличие от Pt(111), сильнее гибридизованы с состояниями Pt d характера, но все еще сохраняют линейную дисперсионную зависимость вблизи уровня Ферми. Перенос заряда на графен наблюдается при сопоставимых энергетических сдвигах основного уровня C 1s и точки Дирака (относительно Gr/Pt(111)). В электронной структуре графена наблюдается p -допирование до $\sim 0,3$ эВ выше уровня Ферми, что имеет существенное значение для гетерогенного катализа, поскольку увеличение плотности состояний

вблизи энергии Ферми обычно усиливает каталитическую активность материала.

5.3.3 Выводы

В диссертационной работе синтезированы нанотонкие эпитаксиальные сплавы Pt_xGd на поверхности монокристалла Pt(111), изначально покрытого хорошо ориентированным графеном, и исследована их электронная и атомная структуры на различных этапах синтеза. Переменный стехиометрический состав сплава может быть использован для контроля допирования электронной структуры графена при разработке современной электроники. Данные дифракции медленных электронов, фотоэлектронной спектроскопии и сканирующей туннельной микроскопии показывают, что адсорбция Gd на систему графен/Pt(111) и его последующая интеркаляция при 1080 °C приводят к образованию нанотонкого сплава Pt_5Gd , покрытого квазисвободным графеном. При этом атомно-плоская поверхность сплава оканчивается атомным слоем Pt со структурой “кагоме”. Согласно данным ФЭСУР и расчету ТФП, графен на поверхности сплава Pt_5Gd *p*-допирован и обладает гибридизацией со сплавом даже на ван-дер-ваальсовских расстояниях. Тем не менее линейная дисперсия π состояний вблизи уровня Ферми сохраняется.

Графен играет важную роль в синтезе нанотонкого эпитаксиального сплава Pt_5Gd . Поверхностная элементарная ячейка сплава соответствует латеральной ориентации элементарной ячейки графена, но повернута на 30° относительно поверхностной элементарной ячейки Pt(111), при этом формируется интерфейс между сплавом и монокристаллом Pt(111) с картиной муара. Полученные результаты позволяют предположить, что выращивание тонких слоев платины методом магнетронного распыления с ее кристаллизацией [449] и последующим синтезом графена на нанотонком сплаве Pt_5Gd открывает большие возможности для более дешевого производства катализаторов.

Глава 6. Гигантский эффект Рашбы в графене

Индукцированное спин-орбитальное взаимодействие в графене до сих пор активно исследуется, поскольку оно открывает путь к реализации квантового эффекта Холла в графене без внешнего магнитного поля [86; 87; 450—452]. Известно, что сильное спин-орбитальное взаимодействие является необходимым условием для наблюдения таких эффектов, как спиновый эффект Холла [85—87], квантовый аномальный эффект Холла [87; 91; 93; 450; 453], спин-гальванический эффект [454], эффект Рашбы-Эдельштейна [455], гигантский эффект Рашбы [12; 14], эффекты спин-переноса и спин-орбитального крутящего момента [18; 85; 456—458], магнитосопротивление и спин-фильтрация [82; 84; 459], эффект спиновой интерференции и т. д. Для усиления спин-орбитального взаимодействия в графене и графеноподобных материалах можно использовать различные подходы. Недавно сообщалось, что спин-орбитальное взаимодействие, вызванное кривизной в корругированных (гофрированных) графеновых структурах, открывает широкие возможности для применения в наноструктурах спинтроники на основе графена [460]. Другими способами управления спин-орбитальным взаимодействием являются так называемый эффект близости с адатомами или подложкой [14; 134; 461; 462] и нарушение симметрии в 2D-материалах Януса [463—465].

6.1 Гигантский эффект Рашбы в графене на интеркалированном монослое Au

В Параграфе 1.1.3 был рассмотрен гигантский эффект Рашбы в графене. Данный эффект опубликован в нескольких экспериментальных работах по теме диссертации [4; 6; 12—14]. Отметим наиболее важные, характерные особенности данного эффекта. Было показано, что гибридизация π состояний графена с $5d$ состояниями Au ответственна за появление гигантского спин-орбитального расщепления в π зоне графена. В области энергий связи, где π состояния графена пересекают $5d$ состояния Au, происходит их взаимодействие между собой

для одинаковых ориентаций спина, что приводит к спиновому расщеплению π состояний до 0,6 – 0,7 эВ. Вне области пересечения зон, в области, где дисперсия π зоны линейна, спиновое расщепление π состояний постоянно и имеет величину ~ 100 мэВ. Несмотря на экспериментальное свидетельство гигантского расщепления Рашбы в графене, в работе [12] удалось получить сравнимые величины расщепления только для более близких расстояний между графеном и монослоем золота, чем при равновесном расстоянии между ними. С другой стороны, гигантское расщепление было подтверждено ТФП расчетами для системы Gr/Ni с интеркалированными кластерами Au [466] и расчетами методом сильной связи графена на монослое золота в “hollow” конфигурации [467]. Гигантское спиновое расщепление наблюдалось и для графена, интеркалированного Au на подложке SiC [468], но авторы пришли к выводу, что спиновые расщепления становятся гигантскими (~ 100 мэВ) только вблизи запрещенной зоны, формируемой вследствие эффекта “непересечения”.

В данной диссертационной работе предпринята попытка разрешить накопленные противоречия между теорией и экспериментом в течение нескольких лет. Для этого была синтезирована новая система с субмонослойным количеством интеркалированных атомов Pt под графен на подложке SiC(0001). Предполагалось, что разреженный слой атомов Pt будет представлять собой неплоский слой, и это приведет к сокращению равновесного расстояния между графеном и слоем Pt, и соответственно, к проявлению гигантского расщепления Рашбы даже для малой концентрации интеркалированных атомов тяжелого металла.

6.2 Природа гигантского эффекта Рашбы в графене на Pt/SiC(0001)

Графен на металлических подложках не может быть напрямую применен в будущей электронике или спинтронике. В этом отношении более перспективными для применения являются графеновые системы на полупроводниковых подложках, такие как графен на карбиде кремния (SiC) с интеркалированным металлом [391; 469–474]. Возможность интеркаляции благородных металлов под графен на SiC, таких как Au и Pt, была показана в работах [388; 468; 470; 471].

В то же время платина является наиболее часто используемым немагнитным металлом в спинтронике, поскольку она характеризуется спин-поляризованными $5d$ состояниями на уровне Ферми, что приводит к сильному собственному спиновому эффекту Холла [475]. Кроме того, было показано, что графен на поверхности Pt(111) [15] или на поверхности Ir(111) [476] с интеркалированным монослоем Pt между ними имеет ярко выраженную спин-поляризованную структуру дираковского конуса π состояний. В следующем разделе будет показано, что намагниченностью ферромагнитных наноточек на поверхности системы Pt/графен/Au/SiC(0001) можно управлять обратимым образом путем пропускания поверхностного тока через графен за счет эффекта спин-орбитального крутящего момента.

Рассмотрим результаты исследования системы, состоящей из графена на подложке SiC с интеркалированным субмонослоем Pt, чтобы оценить влияние корrugации на наномасштабе на индуцированное спин-орбитальное взаимодействие в графене. Система была синтезирована с помощью интеркаляции атомов Pt под НСГ на $6H$ -SiC(0001). В отличие от графена с интеркалированным субмонослоем Au (0,5 МС) [466], в графене на интеркалированном субмонослоем Pt была обнаружена единственная упорядоченная фаза графена. Для такой однофазной системы удалось объяснить результаты, полученные различными методами исследования, и обсудить природу гигантского эффекта Рашбы.

Первоначально был синтезирован нулевой слой графена на SiC(0001) с реконструкцией поверхности $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ + (5 \times 5)$. На рисунке 6.1 показаны спектры остовных уровней C $1s$ и Si $2p$ до и после интеркаляции Pt. Представлено разложение фотоэлектронных спектров на спектральные компоненты методом аппроксимации. Формы линий спектров Si $2p$ и C $1s$ определялись по формуле произведения Гаусса/Лоренца с параметрами смешивания 0 и 0,5, соответственно [477]. Параметр асимметрии пика графена составил 0,12 при аппроксимации кривыми спектров C $1s$. Измеренные данные показаны на рисунках кружками вместе с кривыми наилучшей аппроксимации, соответствующими компонентами и фоном. Спектр C $1s$ НСГ (рис. 6.1 (а)) имеет характерную форму с тремя компонентами: двумя компонентами S1 (284,7 эВ) и S2 (285,5 эВ), соответствующими углероду в НСГ, и компонентой объемного углерода (обозначенной (В)) в соединении SiC (283,8 эВ). Спектр Si $2p$ (рис. 6.1 (b)) представляет собой один широкий пик при энергии связи 101,7 эВ, что согласуется с предыдущими результатами [383; 385; 392]. Однако спин-орбитальный дублет Si ($2p_{1/2}$

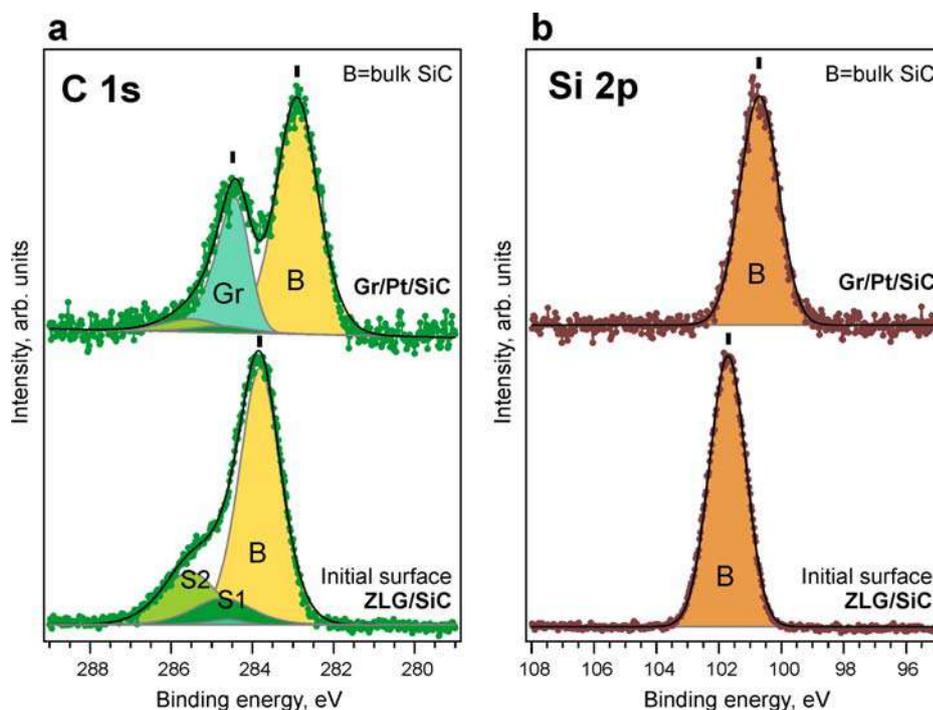


Рисунок 6.1 — РФЭС спектры основных уровней C 1s (a) и Si 2p (b), измеренные для НСГ на SiC – нижний ряд, и после интеркаляции 1,5 Å Pt под НСГ на SiC – верхний ряд. Энергия фотонов равна 1486,6 эВ.

и $2p_{3/2}$) не разрешается, поэтому во время процедуры аппроксимации получается один асимметричный пик. Следует отметить, что небольшое количество монослоя графена присутствовало для начального НСГ (см. компоненту низкой интенсивности при 284,6 эВ на рис. 6.1 (a)). Однако, как будет показано далее, эта часть поверхности инертна к процессу интеркаляции.

После адсорбции 1,5 Å Pt на поверхность нулевого слоя графена на SiC(0001) и последующего отжига при $T = 1100$ °C в течение 1 часа наблюдаются изменения в РФЭС спектрах. Во-первых, происходит уменьшение компонент НСГ и объемной компоненты атомов углерода в SiC и увеличение графеновой компоненты при энергии связи 284,4 эВ. Это означает преобразование НСГ в графен в результате процесса интеркаляции. Во-вторых, спектральные компоненты, соответствующие атомам Si и C в объемном SiC, оказались сдвинуты на 0,9 эВ в сторону меньших энергий связи. Этот эффект можно объяснить влиянием атомов Pt на поверхностный изгиб зон системы [401].

Для определения глубины залегания приповерхностных слоев были проведены дополнительные измерения фотоэлектронных спектров при различных углах эмиссии. Изучая угловые зависимости интенсивностей основных уровней элементов, можно установить расположение слоев по глубине относительно друг

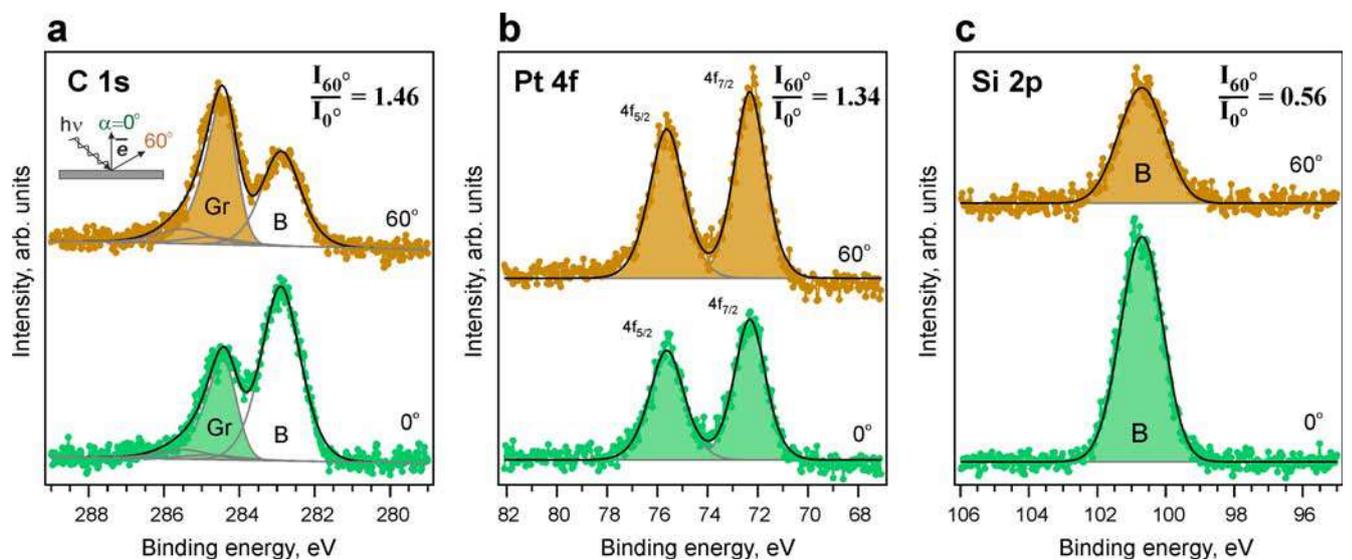


Рисунок 6.2 — РФЭС спектры с угловым разрешением, измеренные под углами эмиссии 0° и 60° относительно нормали к поверхности для (a) – C 1s, (b) – Pt 4f и (c) – Si 2p основных уровней, после интеркаляции Pt под НСГ на SiC. Энергия фотонов равна 1486,6 эВ.

друга (см. Параграф 2.2.1). Спектры C 1s, Pt 4f и Si 2p, измеренные при углах фотоэлектронной эмиссии 0° и 60° относительно нормали к поверхности, представлены на рис. 6.2. Сравнивая отношения интенсивностей I_{60°/I_{0° компоненты графена C 1s, Pt 4f и объемной компоненты Si 2p (числовые значения отношений показаны на рис. 6.2), можно сделать вывод, что графен расположен над субмонослоем Pt, причем последний расположен между графеном и подложкой SiC. Это доказывает успешную интеркаляцию Pt между НСГ и SiC.

Изображение ДМЭ на рисунке 6.3 (a) показывает образование НСГ на SiC с реконструкциями $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ и (5×5) [384]. Яркие рефлекссы SiC отчетливо наблюдаются вместе с очень бледными рефлекссами графена и набором дифракционных рефлекссов, характерных для $6\sqrt{3}$ или НСГ реконструкции. Известно, что дифракционные рефлекссы, соответствующие обратной решетке графена, несколько увеличиваются в интенсивности при формировании первого слоя графена [382]. Действительно, мы наблюдаем такое увеличение интенсивности после интеркаляции Pt вместе с появлением нечетких дифракционных пятен картины муара (рис. 6.3 (b)). Дифракционные рефлекссы реконструкции НСГ теперь не видны, что доказывает успешную интеркаляцию атомов Pt между НСГ и подложкой SiC. Наблюдение дифракционных рефлекссов SiC (1×1) вплоть до высоких кинетических энергий (~ 200 эВ) свидетельствует о хорошем кристаллическом качестве подложки после интеркаляции. Примечательно,

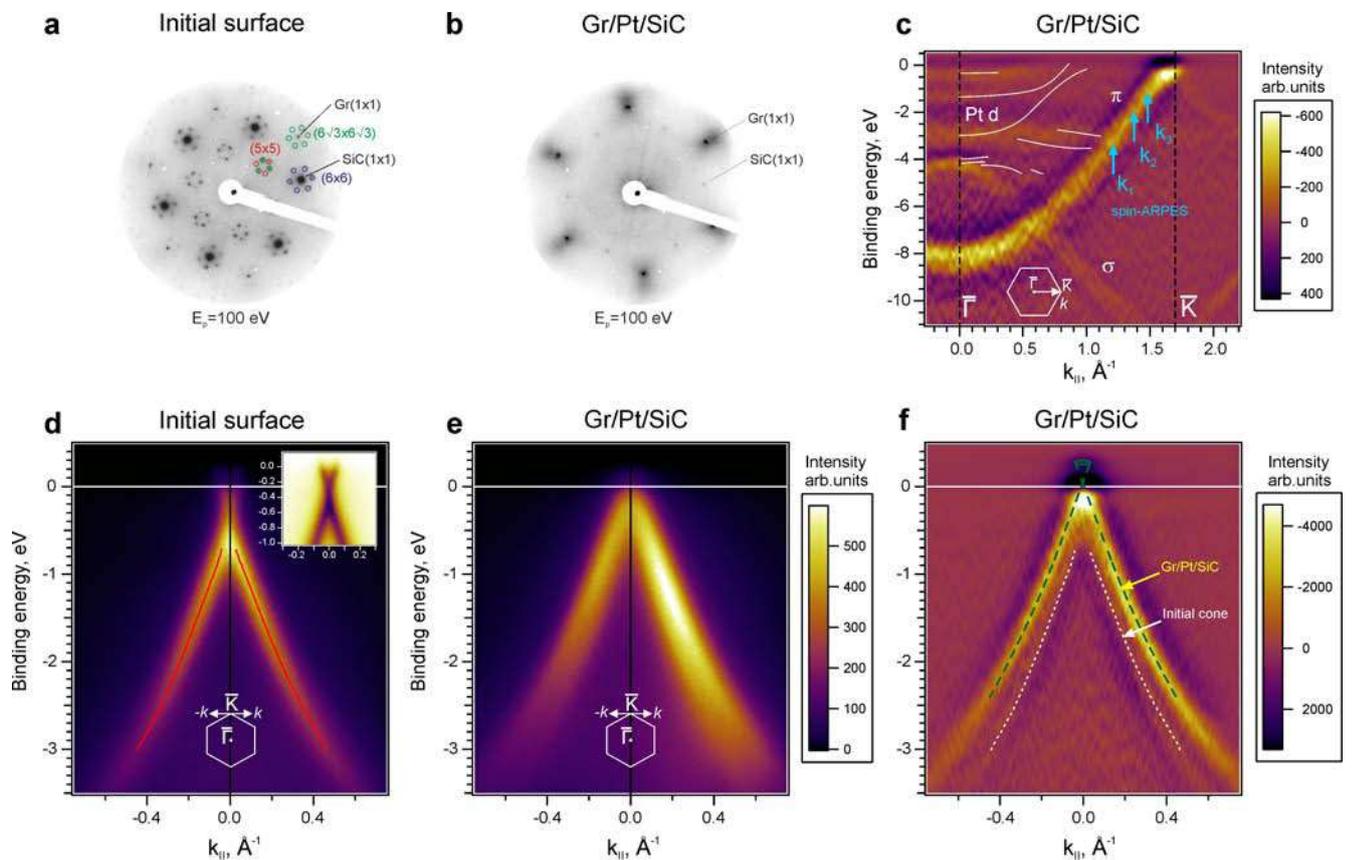


Рисунок 6.3 — (a,b) ДМЭ картины исходной поверхности SiC с нулевым слоем графена $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ + (5 \times 5)$ и небольшим количеством монослоя графена и после интеркаляции $1,5 \text{ \AA}$ Pt, $E_p = 100$ эВ. (c) Карты интенсивности ФЭСУР после интеркаляции Pt, измеренные вдоль $\bar{\Gamma}\bar{K}$ направления поверхностной зоны Бриллюэна и представленные как вторая производная интенсивности по энергии. (d,e) Карты интенсивности ФЭСУР исходной поверхности и после интеркаляции Pt, измеренные в направлении, ортогональном $\bar{\Gamma}\bar{K}$. Сплошные красные линии показывают результат аппроксимации кривых распределения импульса двумя пиками с функциями Лоренца. Увеличенный вид конуса Дирака для исходной поверхности показан на вставке с инвертированной палитрой. (f) Данные ФЭСУР из (e), представленные как вторая производная интенсивности по энергии, чтобы более четко различить основные особенности. Энергия фотонов $40,8$ эВ (He II α).

что измеренный методом СТМ период сверхструктуры $\sim (5 \times 5)$ ($\sim 1,2 \text{ нм} \times 1,2 \text{ нм}$) полностью согласуется с предсказанным для угла поворота 0° между графеном и слоем Pt [219].

Чтобы проанализировать изменения электронной структуры системы, карты интенсивности ФЭСУР были измерены до и после интеркаляции Pt (рис. 6.3 (с–f)). В связи с тем, что электронная структура НСГ не имеет интенсивных электронных состояний вблизи уровня Ферми, даже небольшое количество графена будет давать вклад в сигнал в картах ФЭСУР. Таким образом, исходная поверхность характеризовалась наличием конуса Дирака, типичного для графена на SiC с *n*-допированием, и энергетическим положением точки Дирака примерно на 0,42 эВ ниже уровня Ферми (см. рис. 6.3 (d)) [383]. Однако, согласно анализу данных РФЭС, покрытие графена было значительно меньше, чем у НСГ.

После интеркаляции Pt на картах интенсивности ФЭСУР на рис. 6.3 (e,f) отчетливо виден новый конус Дирака. Этот конус связан с интеркалированным графеном, образовавшимся в результате превращения НСГ. Точка Дирака находится выше уровня Ферми (*p*-допирование) вследствие интеркаляции Pt. При этом исходный конус Дирака остался неизменным. Зонная структура в $\bar{\Gamma}\bar{K}$ направлении показана на рис. 6.3 (с). Наблюдаются дисперсии π и σ состояний графена, а вблизи уровня Ферми видны *d* зоны Pt. В $\bar{\Gamma}$ точке π состояние имеет энергию связи 8,2 эВ, что согласуется с результатами для графена на Pt(111), представленными в работе [15]. Поверхностные состояния Pt, наблюдавшиеся в работах [15; 476] показаны белыми сплошными линиями и совпадают с интенсивными особенностями карты ФЭСУР. Дисперсии Pt *d* состояний могут быть менее интенсивны и разрешаться в худшей степени из-за меньшего количества интеркалированной Pt по сравнению с исследованием системы Gr/Pt/Ir(111) [476] и образования атомных цепочек и 2D кластеров Pt под графеном. Решающее значение в этом случае будет иметь квантование зон Pt, как было показано при исследовании электронной структуры молекул пентацена на поверхности Ni(110) [478].

6.2.1 Спиновая электронная структура

Спиновая электронная структура системы графен/Pt/SiC была измерена с помощью метода спин-ФЭСУР при значениях k_{\parallel} , отмеченных синими стрелками на рис. 6.3 (с). Спектры спин-ФЭСУР для спиновой компоненты Рашбы (S_y) показаны на рис. 6.4. Анализ спин-разрешенных данных проводился по стандартной процедуре (см. Параграф 2.2.3). Спиновая поляризация показана на рис. 6.4 (b). Наклон поляризационной кривой и изменение ее знака в области энергетической локализации пика π состояний указывают на наличие спинового расщепления этого пика [479]. Далее, спектры со спиновым разрешением на рис. 6.4 (a) были получены с использованием поляризационной кривой. Точки расчетных данных показаны вместе с кривыми наилучшей аппроксимации на рис. 6.4 (a). Кроме того, на рис. 6.4 (b) сплошными линиями показаны поляризационные кривые, рассчитанные обратным образом по кривым аппроксимации

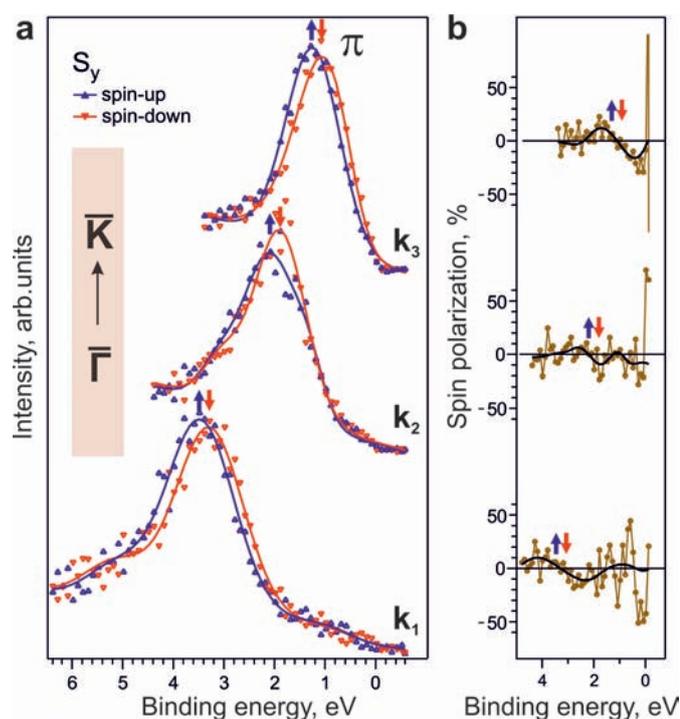


Рисунок 6.4 — Спектры спин-ФЭСУР со спиновой поляризацией (a,b) системы Gr/Pt/SiC(0001), измеренные при квазиволновых векторах k_1 , k_2 и k_3 , отмеченных на рис. 6.3 (с). На (a) синим и красным цветами обозначены проекции спина электрона разного знака на ось, лежащую в плоскости поверхности и направленную перпендикулярно квазиволновому вектору. Энергия фотонов 40,8 эВ (He $\Pi\alpha$).

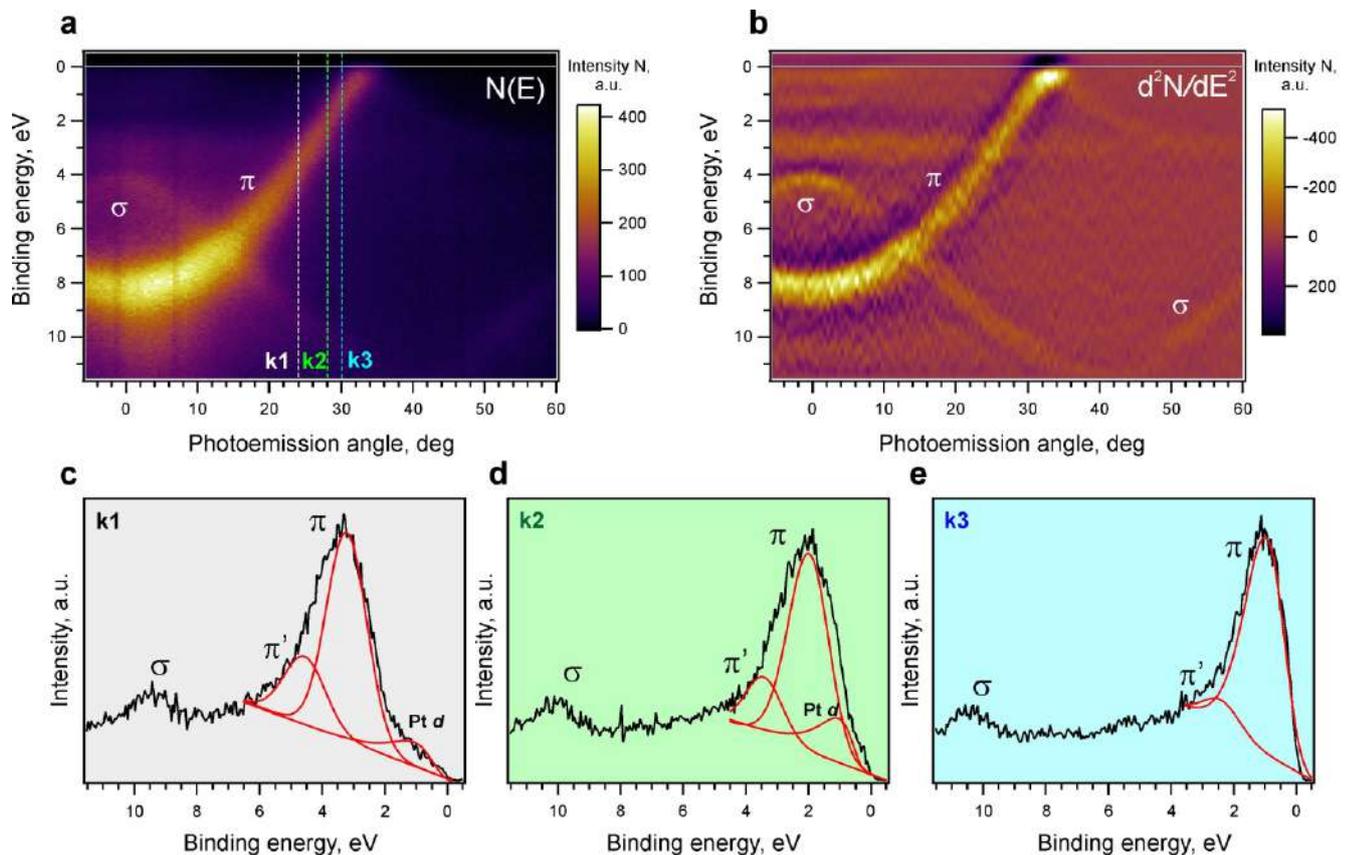


Рисунок 6.5 — (а) Карта интенсивности ФЭСУР интеркалированного Pt графена, измеренная вдоль $\overline{\Gamma K}$ направления поверхностной зоны Бриллюэна. (б) Та же карта интенсивности ФЭСУР, представленная в виде второй производной по энергии. (с-е) Профили EDC, взятые из карты интенсивности ФЭСУР на панели (а) при разных значениях углов эмиссии ($k_{||}$).

спин-разрешенных спектров. Процедура аппроксимации спин-ФЭСУР данных и оценка спинового расщепления будут описаны ниже.

На рисунке 6.5 (а) показана карта интенсивности ФЭСУР интеркалированного Pt графена на подложке SiC аналогичная карте, переставленной на рис. 6.3 (с), но без дифференцирования данных. Кривые распределения энергии (EDC), взятые из карты интенсивности ФЭСУР, показаны на рис. 6.5 (с,д,е) для визуализации изменения формы спектров с увеличением энергии связи π состояний (или соответствующего угла/квазиволнового вектора). Отметим, что помимо основного пика (обозначенного как π), слева и справа присутствуют пики малой интенсивности. Один из них соответствует ветви исходного конуса Дирака, обнаруженного до интеркаляции Pt (обозначен как π'), а второй может быть связан с d состояниями Pt в соответствии с работой [15]. В результате форма спектра усложняется, и особенности формы были учтены при анализе данных со спиновым разрешением.

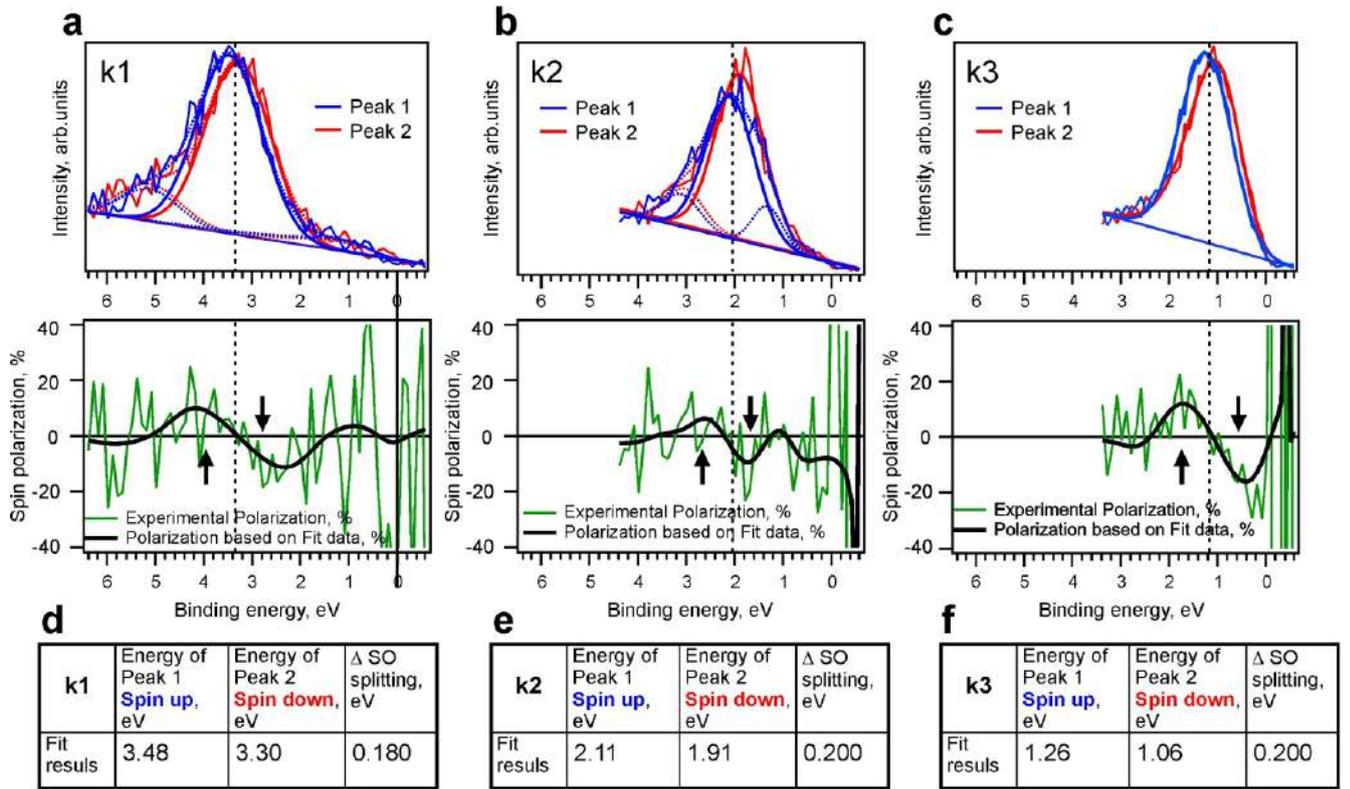


Рисунок 6.6 — (a-c) Спин-ФЭСУР спектры интеркалированного Pt графена, измеренные при различных значениях углов эмиссии (k_{\parallel}) вдоль $\overline{\Gamma K}$ направления поверхностной зоны Бриллюэна – спектры представлены совместно с наилучшими результатами аппроксимации. Исходные кривые спиновой поляризации и кривые, рассчитанные обратным образом по данным аппроксимации, представлены под спин-разрешенными спектрами. Синий и красный цвета обозначают проекции спина электрона разного знака. (d-f) Таблицы энергий связи π состояний и величин спинового расщепления, полученные в результате процедуры аппроксимации.

На рисунке 6.6 представлены спектры спин-ФЭСУР, измеренные при различных углах эмиссии (k_{\parallel}). Чтобы определить спиновое расщепление π состояний графена, спин-разрешенные кривые были аппроксимированы несколькими гауссовскими пиками и линейным фоном. Результаты наилучшей аппроксимации для различных профилей k_{\parallel} также представлены на рис. 6.6. Исходные поляризационные кривые показаны под данными со спиновым разрешением. Дополнительно были рассчитаны поляризационные кривые обратным образом по аппроксимированным спектрам по следующему выражению:

$$P^{fit} = \frac{I_{up}^{fit} - I_{down}^{fit}}{I_{up}^{fit} + I_{down}^{fit}}, \quad (6.1)$$

где I_{up}^{fit} и I_{down}^{fit} – кривые наилучшего соответствия соответствующим исходным спектрам. Стоит отметить, что исходные поляризационные кривые имеют сильное отклонение вблизи энергии Ферми, поскольку оно возникает в результате деления малых величин $(I_L - I_R)$ и $(I_L + I_R)$ из-за низкой интенсивности сигнала фотоэлектронной эмиссии вблизи уровня Ферми (деление на близкую к нулю величину дает большую неопределенность).

На рисунке 6.6 (d-f) показаны значения энергетического положения π состояний со спином- \uparrow и спином- \downarrow , полученные в результате процедуры аппроксимации. Значения спинового расщепления согласуются с определенными по максимумам спектров спин-ФЭСУР из-за высокой интенсивности π состояний по сравнению с дополнительными состояниями. Таким образом, спиновое расщепление 200 мэВ (± 50 мэВ) наблюдается для всех измеренных спектров в широком диапазоне энергий связи. Экспериментально обнаруженная величина спинового расщепления беспрецедентно велика как для изолированного графена, так и для ранее исследованных экспериментальных систем на основе графена.

6.2.2 Атомная структура поверхности

Измерения СТМ были выполнены для получения дополнительной информации о поверхностной атомной структуре. Была разрешена только одна хорошо упорядоченная структура на больших нанометровых масштабах, а именно, структура периодических дефектов треугольной формы (рис. 6.7). Периодичность сверхструктуры составляет $\sim (5 \times 5)$ относительно решетки графена. Двумерное изображение быстрого преобразования Фурье (2D БПФ), показанное на вставке панели (b), также содержит рефлексы от сверхструктуры. Следует отметить, что корrugация топографии поверхности составляет около 0,2 – 0,3 Å, что хорошо согласуется с измеренным ранее значением для графена на поверхности Pt(111) с вакансиями в верхнем слое (см. Параграф 5.2.2). Наблюдение корrugации сравнимой величины после интеркаляции неполного монослоя Pt свидетельствует о формировании разреженного слоя платины с пустотами под графеном. Чтобы показать наличие корrugированной решетки графена, была вы-

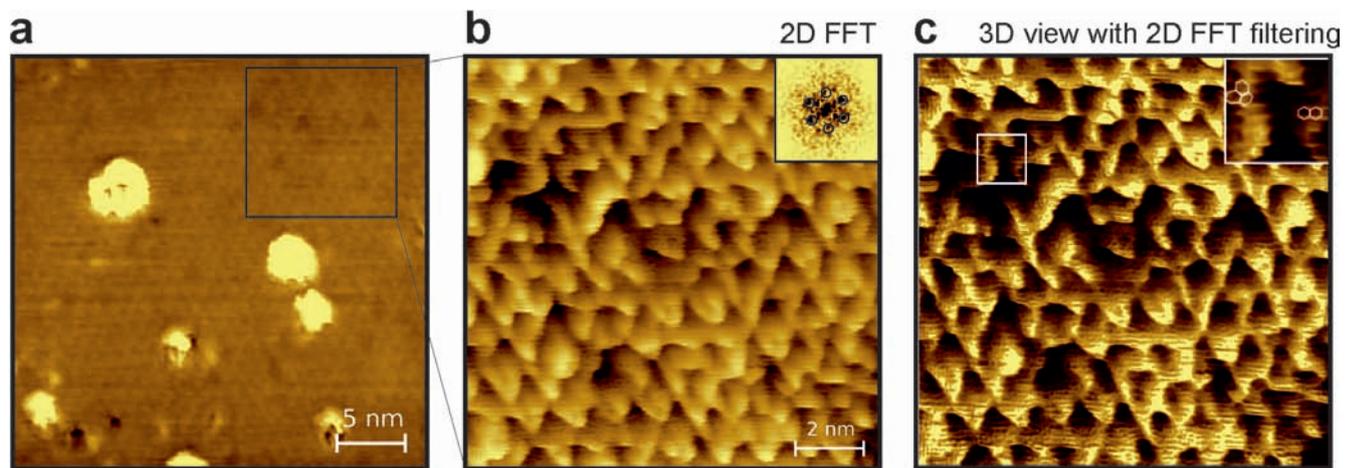


Рисунок 6.7 — СТМ изображения системы графен/Pt/SiC после отжига при температуре $T = 1100$ °С. Размеры изображения и параметры измерения следующие: (a) 30×30 нм, $V_s = -0.4$ В, $I_t = 0.5$ нА, (b) 11×11 нм, $V_s = -0.5$ В, $I_t = 0.5$ нА. 2D БПФ изображения СТМ показано на вставке на панели (b). (c) 3D вид изображения с 2D фильтрацией БПФ для визуализации решетки графена. Увеличенная область представлена на вставке.

полнена 2D БПФ фильтрацию изображения, результат которой представлен на 3D виде с подсветкой источником света. На изображении 2D БПФ показаны шесть рефлексов, соответствующих сверхструктуре, а на 3D изображении видна структура графена (см. рис. 6.7 (c)). На увеличенном изображении, отмеченном белым квадратом, за счет корrugации видна изогнутая решетка графена. Атомное разрешение графена ухудшается в некоторых областях из-за одновременного вклада в туннельный ток сигнала от разных атомов корrugированной поверхности, даже при условии использования острой иглы, достигающей атомное разрешение на поверхности графита.

6.2.3 Сравнение экспериментальных и теоретических результатов

Чтобы проанализировать полученные экспериментальные данные и понять природу гигантского спин-орбитального взаимодействия Рашбы, были проведены расчеты методом ТФП. Следует отметить, что какие-либо опубликованные данные об экспериментальном спин-орбитальном расщеплении в графене с

величиной расщепления более 100 мэВ обнаружить не удалось. Подобные экспериментальные значения расщепления были получены ранее, но только за счет обменного и спин-орбитального взаимодействий [6]. Более того, расчеты ТФП имели существенные отличия от экспериментальных результатов либо по величине спин-орбитального расщепления, либо по атомной структуре графена и нижележащего слоя. Из-за невозможности учесть в расчетах все особенности структуры реальной системы и необходимости достижения экспериментальных значений спинового расщепления обычно используются нереалистичные модели поверхности. В нашем случае однофазной системы оказалось возможным провести расчеты довольно реалистичных простых элементарных ячеек, которые могли бы пролить некоторый свет на сложную природу наблюдаемого гигантского эффекта Рашбы. Имея однофазную систему с разреженным слоем Pt с пустотами, можно теоретически упростить систему, как если бы она состояла из одиночных атомов Pt.

Первая модель на рис. 6.8 (а) представляет собой границу Gr/Pt с плоскими слоями. Расщепление близкое к 100 мэВ было получено на расстоянии $\sim 2,8 \text{ \AA}$, что меньше равновесного расстояния для системы Gr/Pt(111) ($\sim 3,3 - 3,4 \text{ \AA}$ согласно Параграфу 5.2.2). Тем не менее даже такого близкого расстояния недостаточно для получения величины расщепления, сравнимой с экспериментальной. Стоит учитывать, что дальнейшее уменьшение расстояния между графеном и слоем Pt приводит не только к увеличению расщепления, но и к разрушению конуса Дирака из-за сильной гибридизации с $5d$ состояниями Pt. Во второй модели было проверено влияние корrugации графена вблизи среднего расстояния Gr – Pt $\sim 2,8 \text{ \AA}$. Корrugация была получена после оптимизации структуры интерфейса Gr(8 × 8)/Pt с равновесным расстоянием $\sim 3,3 \text{ \AA}$. Поскольку расщепление незначительно увеличилось по сравнению с предыдущим случаем, а атомы углерода теперь имеют разное расстояние до слоя Pt, можно сделать вывод, что среднее расстояние между графеном и слоем Pt играет основную роль в эффекте Рашбы. Чтобы сократить это среднее расстояние, не сближая целиком графен и платину, был сделан точечный дефект в виде дополнительного атома Pt под графеном и проведена структурная оптимизация системы. При этом из-за образования в графене над дополнительным атомом Pt “шляпообразной” структуры графена некоторые атомы углерода имеют маленькое расстояние до ближайшего атома платины ($\sim 2,3 \text{ \AA}$), что должно увеличить спин-орбитальное взаимодействие, индуцированное в графене. Следует также

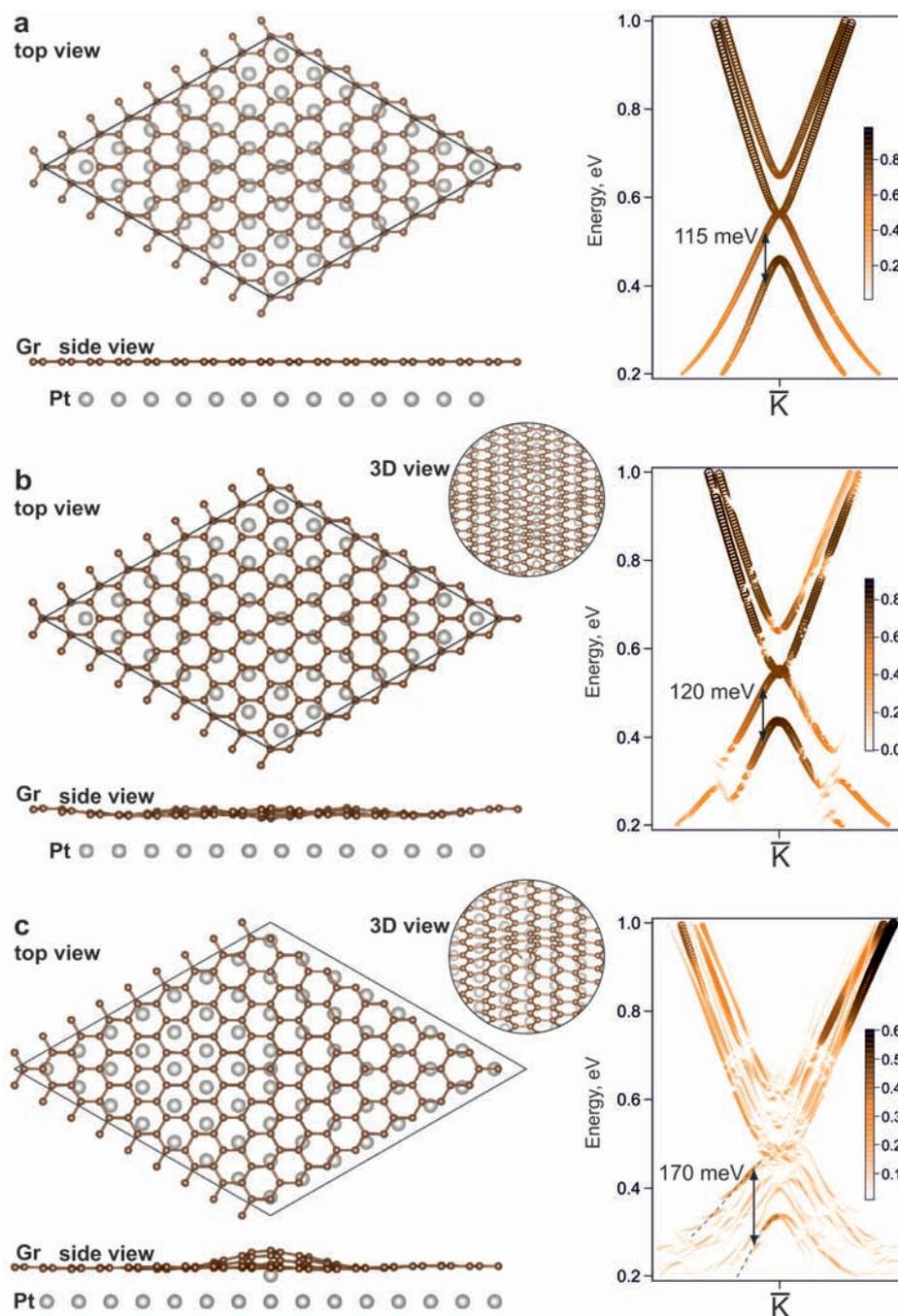


Рисунок 6.8 — Модельные системы границы Gr/Pt в виде пластин: (8×8) с плоским графеном и слоем Pt (a), (8×8) с крупномасштабной корrugацией графена (b) и (9×9) с наведенной атомом Pt корrugацией графена (c). Соответствующие развернутые зоны, рассчитанные методом ТФП вблизи \bar{K} точки вдоль направления $\bar{\Gamma}\bar{K}\bar{M}$ зоны Бриллюэна графена показаны справа. Размер символов и цветовая палитра обозначают блоховский спектральный вес атомов углерода для развернутой зонной структуры.

отметить, что в результате структурной оптимизации плоские участки оказались еще ближе к слою Pt ($\sim 2,5 \text{ \AA}$). Как оказалось, такой дефект усиливает расщепление до $\sim 170 \text{ мэВ}$. При этом, дисперсия графена в виде конуса Дирака не разрушается. В пределах экспериментального разрешения мы имеем хорошее согласие между этой моделью и экспериментом. Таким образом, существенными особенностями, выявленными впервые в расчетах, являются возможность корrugации графена в крупномасштабной элементарной ячейке с плоской подложкой и эффект сближения графена в случае точечных дефектов в виде одиночных атомов Pt под графеном.

Без всякого сомнения, используемые в расчетах элементарные ячейки имеют слишком малые латеральные параметры, и модель системы, основанная на данных СТМ, должна иметь элементарную ячейку минимальных размеров (15×15) с периодическим расположением пустот и квазипериодическим расположением атомов Pt между собой. По этой причине проведенные расчеты ТФП не могут полностью учитывать сложную структуру реальной поверхности, и необходимо решить сложную задачу расчета больших элементарных ячеек, чтобы в конечном итоге установить роль элементарных ячеек нанометрового масштаба в гигантском эффекте Рашбы. Однако, несмотря на описанные ограничения, проведенные расчеты модельных элементарных ячеек дают достаточно хорошее представление о возможной причине гигантского расщепления Рашбы в рассматриваемой системе, заключающейся в уменьшении среднего расстояния между атомами углерода и платины из-за появления под графеном упорядоченной сетки кластеров платины и пустот.

6.2.4 Выводы

Интеркаляция благородных металлов приводит к гигантским спин-орбитальным расщеплениям типа Рашбы электронных состояний в графене. Спин-орбитальное расщепление более 100 мэВ ранее не было достигнуто в графене на металлических или полупроводниковых подложках. Для графена с *p*-допированием, полученным интеркаляцией Pt нулевого слоя графена на подложке SiC, наблюдается спиновое расщепление $\sim 200 \text{ мэВ}$ в широком диа-

пазоне энергий связи. На основе проведенного анализа и сравнения результатов теоретических исследований различных моделей с результатами экспериментальных исследований методами спин-ФЭСУР, РФЭС и СТМ сделан вывод, что для получения гигантского спин-орбитального расщепления необходимо не только относительно близкое расстояние между графеном и слоем Pt, но и наличие корrugации графена, вызванной неплоским слоем Pt. Это позволяет найти компромисс между сильной гибридизацией и усилением спин-орбитального взаимодействия. В нашем случае субмонослой Pt обладает латеральным упорядочением нанометрового масштаба под графеном в виде разреженного слоя Pt с пустотами треугольной формы. Теоретическая модель с дополнительными атомами платины под графеном показывает уменьшение расстояния между графеном и атомами слоя Pt за счет эффекта сближения при корrugации графена в местах точечных дефектов. Предполагается, что в основе гигантского эффекта Рашбы лежит более сложная граница между графеном и интеркалированным слоем благородного металла. Тем не менее, синтезированная система является хорошим кандидатом для измерения спинового эффекта Холла, поскольку она выращена на подложке карбида кремния, а интеркаляция неполного монослоя Pt минимизирует электрическое шунтирование графена атомами металла.

6.3 Усовершенствованное графеновое записывающее устройство для магниторезистивной памяти на основе эффекта спин-орбитального крутящего момента

Магниторезистивная оперативная память на основе эффекта спин-орбитального крутящего момента (SOT-MRAM) является многообещающей технологией для реализации в компьютерах ближайшего будущего, поскольку она имеет ряд преимуществ, таких как энергонезависимость, высокая плотность хранения данных и масштабируемость. Далее, мы рассмотрим модель графенового записывающего устройства для элементарной ячейки SOT-MRAM, состоящего из квазисвободного графена, интеркалированного Au, и ультратонкого слоя Pt, расположенного между графеном и магнитным туннельным переходом (МТП). В результате использования элемента записи на основе графена будут достигну-

ты более быстрая работа памяти и меньшее потребление энергии при записи информации за счет уменьшения электрического тока, необходимого для записи. Эффективность графенового записывающего элемента была подтверждена экспериментальными результатами и теоретическими расчетами.

Современное развитие вычислительной техники и систем хранения данных требует миниатюризации запоминающих устройств, увеличения быстродействия и повышения энергоэффективности. Магниторезистивная оперативная память (MRAM) имеет ряд преимуществ по сравнению с другими широко используемыми типами памяти в современных компьютерах (DRAM, FLASH, SRAM). Важнейшим преимуществом MRAM является энергонезависимость ее элементов памяти, благодаря чему информация сохраняется не за счет электрического заряда, а за счет магнитного состояния вещества. Кроме того, MRAM имеет более высокую скорость работы, чем DRAM или FLASH. Запоминающий элемент, используемый в MRAM, состоит из двух ферромагнитных слоев: “неподвижного” слоя (далее фиксированный слой) с постоянной намагниченностью и “свободного” слоя (далее свободный слой) с изменяющейся намагниченностью, разделенных тонким изолирующим слоем, и работающий на основе МТП [480–483]. Процесс чтения в MRAM осуществляется путем измерения электрического сопротивления ячейки. Процесс записи представляет собой изменение ориентации намагничивания свободного слоя с помощью элемента записи (или линии записи).

Существуют различные методы записи данных в ячейку памяти. Классический метод использует пару строк для записи [484; 485]. Через них пропускают электрический ток, который приводит к наведению магнитного поля в месте перехода, после чего происходит изменение ориентации намагниченности свободного слоя. К сожалению, описанная конструкция MRAM требует высокого энергопотребления, а использование индуцированного внешнего магнитного поля затрудняет уменьшение размера элементарной ячейки при желаемой высокой плотности хранения данных.

Более эффективный способ записи информации в элементарную ячейку MRAM основан на эффекте переноса спинового момента (STT-MRAM) [485; 486] или эффекте спин-орбитального крутящего момента (SOT-MRAM) [45; 485; 487; 488]. Принципиальное различие STT-MRAM и SOT-MRAM заключается в управлении туннельным переходом. Запись и считывание информации в элементарную ячейку STT-MRAM происходит при пропускании токов, пер-

пендикулярных туннельному переходу. Это приводит к изнашиванию ячейки при записи и в процессе чтения, хотя токи при чтении значительно меньше, чем при записи. Ячейка туннельного перехода SOT-MRAM записывается пропусканием тока вдоль плоскости МТП, а не через все слои элементарной ячейки (рис. 6.9 (b)). Переключение намагниченности свободного слоя происходит спин-поляризованным током за счет передачи орбитального момента решетки спиновой системе. Геометрическое изменение способа пропускания токов существенно снижает износ ячейки и увеличивает скорость переключения свободного слоя [485; 487; 489]. В работах [487; 489; 490] показано, что величина тока записи для ячейки на основе эффекта спин-орбитального крутящего момента (spin-orbit torque, сокр. SOT) снижается по сравнению с величиной тока в ячейке на основе переноса спинового момента (spin-transfer torque, сокр. STT). Результаты показывают, что переключение намагниченности в устройстве SOT требует меньшего количества энергии, чем в устройстве, управляемым STT. Усовершенствованная магнитная память на основе эффекта SOT является отличным кандидатом на роль универсальной энергонезависимой памяти, решающей проблемы MRAM, и обещает снижение тока записи, низкое энергопотребление, высокую производительность и высокую плотность памяти. Поэтому поиск подходящих материалов и систем на их основе, в которых можно реализовать эффект спин-орбитального крутящего момента, является актуальной задачей. Устройства на основе эффекта SOT могут использоваться не только в ячейках памяти, но и логических элементах спинтроники.

Управление намагниченностью в наномагнетиках с помощью эффекта спин-орбитального крутящего момента, индуцированного током, привело к росту интереса к MRAM и реализации SOT-MRAM [457; 491; 492]. В некоторых предыдущих работах идея плоскостной инжекции спин-поляризованных токов в немагнитные материалы, такие как топологические изоляторы [492] и тонкие пленки Pt [491], использовалась для наведенной намагниченности в ферромагнитных слоях, расположенных поверх них, за счет явления спин-орбитального крутящего момента. В результате данного эффекта происходит перенос спина электрона из нижнего слоя топологического изолятора или Pt в ферромагнитный слой. В качестве ферромагнетика использовались слои Fe, Ni, Co или пермаллоя. В работе [492] между топологическим изолятором и ферромагнитным слоем использовался изолирующий слой (например, MgO или AlO_x) для сохранения электронной структуры топологических состояний конуса Дирака, играющей

главную роль в формировании спин-поляризованного тока. С другой стороны, использование Pt весьма перспективно, поскольку известно, что ее контакт с ферромагнетиком Co демонстрирует высокую эффективность спинового переноса [491; 493–496]. Альтернативным способом переключения намагниченности в квазидвумерных системах с сильным спин-орбитальным взаимодействием является спиновый момент, индуцируемый спиновым эффектом Холла [497]. Однако в этом случае направления приложенного электрического тока и спинового тока не совпадают.

Применение графена на немагнитных подложках Ir и Ru было предложено для переключения намагниченности в ячейке SOT-MRAM [498]. Графен является предпочтительным кандидатом для двумерной спинтроники из-за его большой длины спиновой релаксации и эффективного спинового транспорта при комнатной температуре [122–124]. Более того, графен можно рассматривать как перспективный элемент устройства, поскольку он способен выдерживать очень высокую плотность тока [124; 499]. Уникальные свойства графена, обеспечиваемые его электронной структурой с конусом Дирака, обещают снизить энергопотребление и ускорить работу ячейки памяти [124; 500]. В то же время графен обладает слабым собственным спин-орбитальным взаимодействием, что затрудняет его использование в спинтронике [501]. Однако для повышения спин-орбитального взаимодействия в графене были предприняты различные подходы [12; 502–505]. Обнаруженное в рамках данной работы индуцированное гигантское спин-орбитальное взаимодействие Рашбы в графене при контакте с некоторыми тяжелыми металлами (Au, Pt) увеличивает эффективность генерации спин-поляризованного тока, что также улучшает записывающие свойства. Однако следует отметить, что использование графена, сформированного на подложках из ферромагнитных металлов (Ni, Co) или некоторых переходных металлов (Ru, Re), неэффективно, поскольку контакт графена с указанными выше металлами приводит к разрушению линейной дисперсии π состояний, что было экспериментально подтверждено [14; 16; 108; 506; 507]. Вблизи \bar{K} точек зоны Бриллюэна графена π состояние графена существенно модифицируется за счет гибридизации с состояниями подложки. Это сопровождается потерей уникальных транспортных свойств графена и невозможностью передачи спинового момента из слоя графена в свободный ферромагнитный слой запоминающего устройства. Таким образом, контакт графена с Ni, Co, Re и Ru не может быть использован в качестве основы для записывающего элемента. Чтобы преодолеть

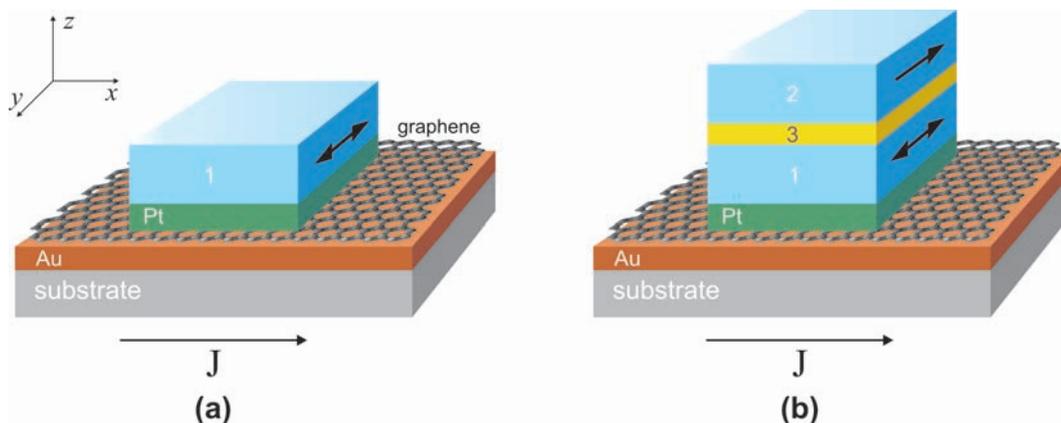


Рисунок 6.9 — (а) Модель графенового записывающего элемента. (б) Ячейка магнитной памяти типа SOT-MRAM с использованием графенового записывающего элемента. Обозначения слоев на рисунке следующие: подложка (слой серого цвета), Au (слой коричневого цвета), графен, Pt (слой зеленого цвета), свободный магнитный слой (1), диэлектрический слой (3), фиксированный магнитный слой (2). Части (1), (2), (3) образуют МТП ячейки памяти. Направление плоскостного электрического тока вдоль поверхности (J) перпендикулярно ориентации намагниченности магнитных слоев.

это ограничение, мы рассмотрим индуцированное спин-орбитальное взаимодействие в графене на ферромагнитной подложке с последующей интеркаляцией Au с целью использования в ячейке памяти. Преимущества применения графена в записывающем элементе SOT-MRAM будут обсуждены на основе полученных экспериментальных и теоретических результатов.

6.3.1 Описание устройства

Предлагаемая модель графенового записывающего элемента показана на рис. 6.9 (а). Настоящее устройство состоит из свободного магнитного слоя и записывающего элемента, изменяющего намагниченность свободного слоя в двух противоположных направлениях. Записывающий элемент основан на эффекте спин-орбитального крутящего момента и состоит из графена, лежащего на изолирующей подложке, с интеркалированным под ним тонким слоем золота и сверхтонким слоем платины, расположенным между графеном и свободным магнитным слоем. Свободный магнитный слой изготовлен из ферромагнитного

металла, такого как Ni, Co, Fe, или из сплава указанных металлов, а размеры свободного магнитного слоя и ультратонкого слоя платины составляют около 50 – 200 нм в плоскости и высотой 2 – 10 нм. В качестве подложки может быть использован карбид кремния SiC(0001), на поверхности которого можно синтезировать монослой графена. Ширина графена на подложке ограничена размером свободного магнитного слоя, а длина превышает длину свободного магнитного слоя в 2-3 раза. Между графеном и подложкой внедрен один монослой атомов золота.

На рисунке 6.9 (b) показана реализация ячейки магнитной памяти SOT-MRAM с использованием предложенного графенового записывающего элемента. Ячейка магнитной памяти состоит из записывающего элемента, описанного на рисунке 6.9 (a), и считывающего элемента, расположенного выше. Считывающий элемент включает в себя изолирующий слой и второй фиксированный магнитный слой для работы МТП. Намагниченность свободного и фиксированного слоев расположена в плоскости поверхности. Считывание информации происходит путем измерения электрического сопротивления ячейки.

Вернемся к рассмотрению заявленного записывающего устройства (рис. 6.9 (a)). В модели используется хорошо упорядоченный эпитаксиальный монослой графена, синтезированный на подложке SiC(0001). Однако известно, что спин-орбитальное расщепление π состояний в графене на подложке из карбида кремния очень мало, что усложняет использование графена в качестве активного элемента устройств спинтроники [468]. Напротив, при интеркаляции различных металлов происходит отделение нулевого слоя графена и образование квазисвободного графена (Глава 5 и [388; 508–512]). Интеркаляция Au приводит не только к образованию квазисвободного графена, но также к индуцированному спин-орбитальному взаимодействию в графене и спиновому расщеплению π состояний графена [512]. Спиновое расщепление π состояний графена величиной до 100 – 200 мэВ наблюдалось при интеркаляции Au под графен на Ni(111) и Co(0001) (см. Раздел 6.1 и Главу 7). Таким образом, использование интеркалированного Au графена позволит достичь высокой эффективности спиновой поляризации при пропускании тока через планарную систему графен/Au/подложка.

При прохождении электрического тока через систему графен/Au/подложка создается спин-поляризованный ток (спиновый ток) вдоль направления электрического тока с ориентацией спина, перпендикулярной току. При подаче

обратного тока ориентация спина также меняется на противоположную. При этом подложка из карбида кремния не шунтирует спиновый ток в графене, что приводит к увеличению эффективности устройства и упрощает внедрение элемента в конструкцию устройства спинтроники. Спиновый ток может индуцировать намагничивание свободного магнитного слоя ячейки SOT-MRAM за счет эффекта спин-орбитального крутящего момента. В этом случае изменение направления спинового тока приведет к переключению ориентации наведенной намагниченности в свободном слое.

Ультратонкий слой Pt (1-2 монослоя) размещен между контактом графен/Au/подложка и свободным магнитным слоем. С одной стороны, сверхтонкий слой Pt предотвратит разрушение дираковского конуса состояний графена при контакте с магнитным металлом свободного слоя, поскольку контакт графена с Pt позволяет сформировать квазисвободный графен [15]. С другой стороны, сильная магнитная анизотропия и передача спинового момента были обнаружены для многослойных структур Co и Pt [493]. Использование наноструктур Co/Pt для создания в них наведенной намагниченности при формировании спинового тока вдоль поверхности графена позволяет повысить эффективность работы. В публикации [513] был сделан вывод, что чем ближе по энергии d зона благородного металла к d зоне кобальта, тем более сильный эффект спин-орбитального крутящего момента наблюдается в системе. Таким образом, использование Pt или ее сплава с золотом $Au_{0.15}Pt_{0.85}$ является более подходящим для наблюдения эффекта.

Для формирования описываемой системы необходимы лишь циклы отжига и адсорбции атомов металлов (без скола, травления и т. п.), которые можно осуществить в промышленных масштабах, что делает предлагаемое устройство коммерчески привлекательным для реализации.

6.3.2 Экспериментальные результаты

Отличительной особенностью указанной модели записывающего элемента является использование уникальных характеристик графена и индуцированного спин-орбитального взаимодействия при контакте с Au. На рисунке 6.10 показаны

дисперсионные зависимости конуса Дирака π состояний графена на Ni(111) – (а) и на Co(0001) – (b), интеркалированном атомами Au, измеренные методом ФЭСУР в окрестности \bar{K} точки зоны Бриллюэна. Графен был синтезирован методом ХПО на поверхности подложек Ni(111)/W(110) или Co(0001)/W(110) с целью получения хорошо ориентированного графена на всей поверхности монокристаллов. Толщина пленок Ni или Co составляла около 50 – 100 Å. Интеркаляция монослоя Au осуществлялась путем адсорбции атомов золота на графен с последующим отжигом при температурах 450 – 600 °С. После интеркаляции Au образуется квазисвободный графен с небольшим p -допированием (точка Дирака расположена чуть выше уровня Ферми). Линейный характер дисперсии π состояний определяет уникальные физико-химические свойства графена. Данные ФЭСУР со спиновым разрешением представлены на рис. 6.10 (c,d). В результате гибридизации π состояний графена и d состояний золота обнаружено индуцированное спин-орбитальное расщепление π состояний. В случае графена на интеркалированном Au на Ni(111) величина спинового расщепления составляет около 100 мэВ, а в случае графена/Au/Co(0001) величина спинового расщепления достигает гигантской величины 150 – 200 мэВ вблизи \bar{K} точки зоны Бриллюэна. Рисунок 6.10 (e) показывает спин-разрешенные спектры π состояний графена для системы графен/Au/Co. Видно, что гигантское расщепление Рашбы π состояний графена наблюдается вплоть до 1,5 эВ ниже уровня Ферми.

Природу гигантского спинового расщепления можно объяснить сочетанием сильного магнетизма и сильного спин-орбитального взаимодействия в системе. В следующей главе будет показано, что сильное обменное взаимодействие, индуцированное подложкой Co, и спин-орбитальное взаимодействие, индуцированное Au, прекрасно достижимы в графене одновременно. За передачу обменного взаимодействия графену отвечает своеобразная перестройка границы между монослоем Au и Co(0001), в результате реализуется “магнитно-спин-орбитальный” вариант графена. На рис. 6.10 (f,g) показаны результаты СТМ измерений для поверхности Gr/Au/Co(0001). Прежде всего, поверх подложки Co(0001) формируется хорошо упорядоченный слой графена, интеркалированный Au. Результаты СТМ измерений зависят от используемого напряжения смещения V_t . При меньшем напряжении смещения (например, $V_t = 2$ мВ) наблюдается муаровая структура. А когда напряжение смещения увеличивается до $V_t = 10$ мВ (рис. 6.10 (f,g)), начинает проявляться картина периодических особенностей треугольной формы. В следующей главе будет показано, что благо-

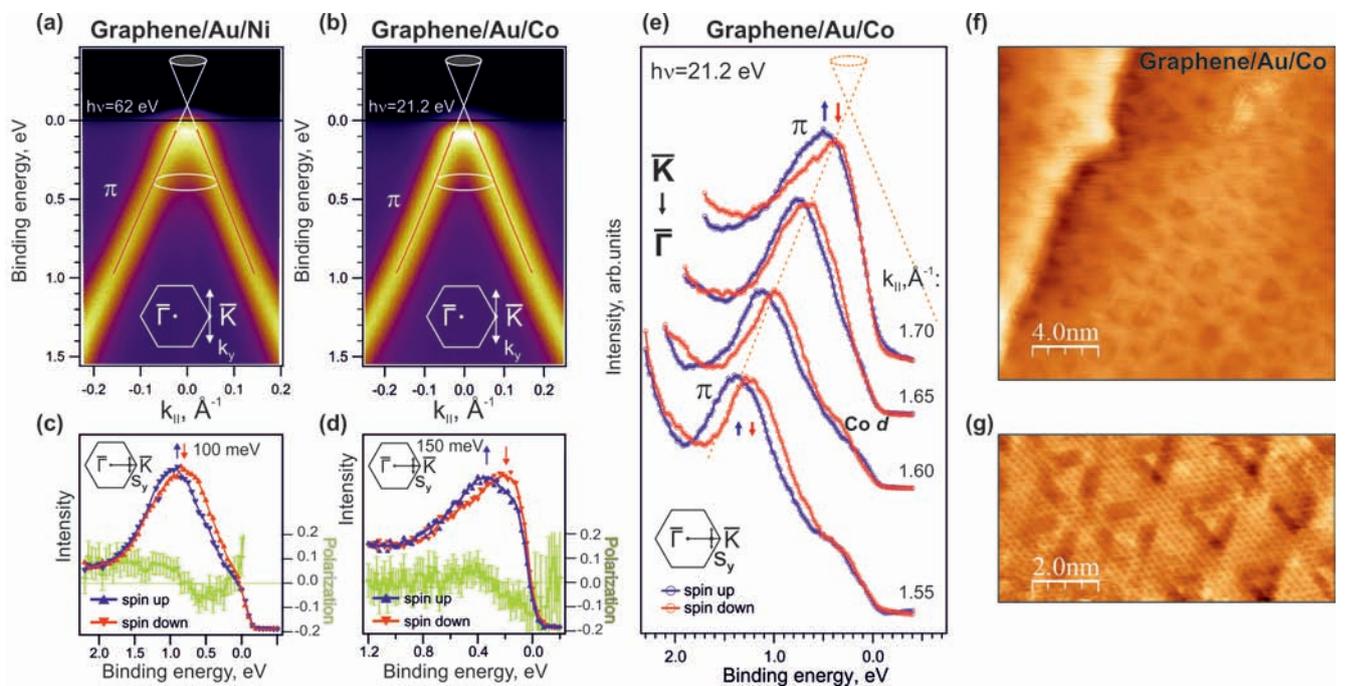


Рисунок 6.10 — (а) Дисперсия π состояний Gr/Au/Ni(111) вблизи \bar{K} точки, измеренная вдоль направления k_y ($\perp \bar{\Gamma}\bar{K}$) с использованием энергии фотонов 62 эВ. (б) Дисперсия π состояний Gr/Au/Co(0001), измеренная как и в (а), но с использованием энергии фотонов 21,2 эВ. Сплошные красные линии показывают результат аппроксимации кривых распределения квазиволнового вектора двумя пиками с формой Лоренца. (с, d) Спектры спин-ФЭСУР π состояний в окрестности \bar{K} точек для Gr/Au/Ni(111) и Gr/Au/Co(0001), соответственно. Зеленые кривые под спектрами показывают соответствующие спиновые поляризации. На панелях (с, d) синим и красным цветами обозначены противоположные по знаку проекции спина на ось, лежащую в плоскости и направленную перпендикулярно квазиимпульсу. (е) Спин-ФЭСУР спектры π состояний графена, измеренные вдоль $\bar{\Gamma}\bar{K}$ направления при нескольких k_{\parallel} . (ф) СТМ изображение 20×20 нм² Gr/Au/Co, полученное при туннельном токе $I_t = 0,45$ нА и напряжении смещения $V_t = 3$ мВ и (г) СТМ изображение 10×5 нм² при $I_t = 0,4$ нА и $V_t = 10$ мВ.

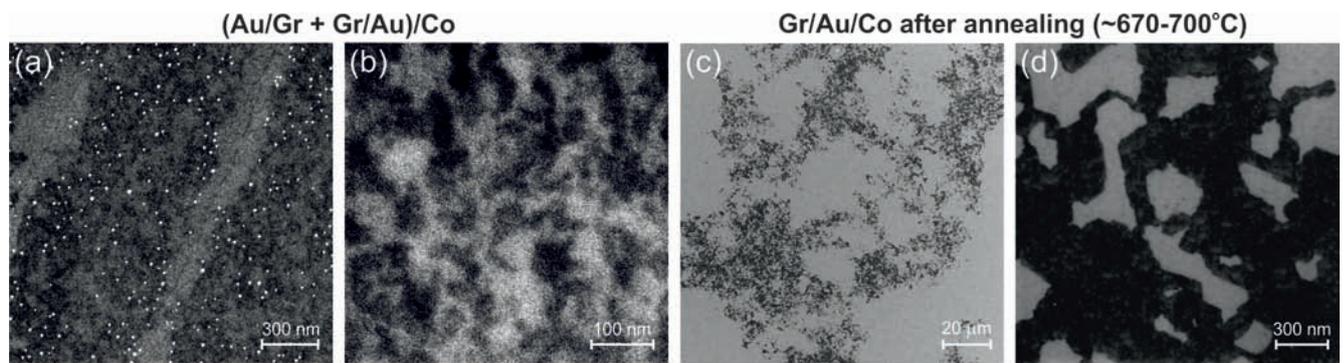


Рисунок 6.11 — (a,b) СЭМ изображения Gr/Co с нанесенным и частично интеркалированным 0,5 МС Au и (c,d) - перегретая система Gr/1МС Au/Co при температуре около 670 – 700 °С в течение 2 часов. Напряжение ЕНТ составляет 10 кВ для (a) и (c), 4 кВ для (b) и 0,5 кВ для (d).

даря этим структурным особенностям (петлевым дислокациям) в графене может индуцироваться магнитное обменное взаимодействие, что позволяет увеличить спиновое расщепление π состояний до значений 150 – 200 мэВ (рис.6.10 (d)).

Электронная и спиновая структура графена на SiC(0001), интеркалированного Au, подробно изучалась в работах [388; 468; 511; 512]. Показано образование квазисвободного графена после интеркаляции Au под графен на SiC. Обнаружено, что индуцированное спин-орбитальное расщепление в графене на Au/SiC(0001) достигает величины ~ 70 мэВ вблизи точки Дирака [512].

Для лучшего понимания процесса интеркаляции Au и термостабильности системы графен/Au/Co были проведены дополнительные исследования: формирование полуинтеркалированной системы и термическое разрушение полностью интеркалированного графена.

На СЭМ изображениях (рис. 6.11 (a,b)) системы, отожженной при температуре 550°C в течение 20 минут после адсорбции 0,5 МС Au, присутствуют интеркалированные области графена в светлом тоне и неинтеркалированные области в темном тоне. Остаточные кластеры также видны, поскольку для полной интеркаляции требуются более высокие температуры до 600 °С и более длительное время отжига (до 2 часов). На рисунке 6.11 (a) хорошо видно, что интеркаляция происходит более эффективно на краях ступенек. Отжиг системы при 670 – 700 °С приводит к разрушению графена, поскольку лишь небольшая часть поверхности покрыта графеновыми островками после отжига, показанными на рис. 6.11 (c,d). Это сопровождается отсутствием сигнала от π состояний графена в ФЭСУР, а в спектры валентной зоны вносят вклад только состояния Au и Co. Тем не менее, мы наблюдаем яркую картину ДМЭ (рис. 6.12 (b))

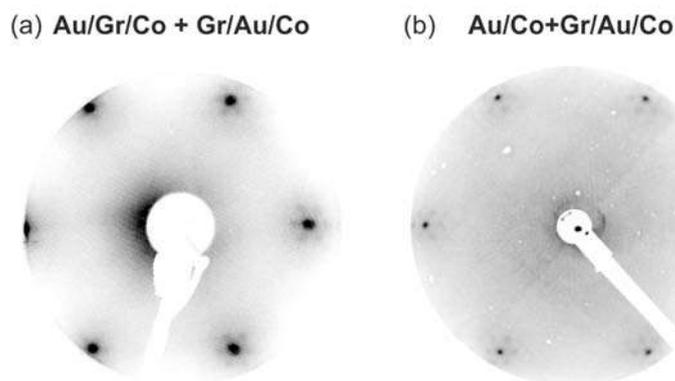


Рисунок 6.12 — (a) Изображение ДМЭ при $E_p = 63$ эВ для системы Au/Gr/Co+Gr/Au/Co, представленное на рис. 6.11 (a,b). (b) Изображение ДМЭ при $E_p = 65$ эВ для перегретой системы Gr/Au/Co, представленной на рис. 6.11 (c,d).

реконструированной поверхности Au/Co с дислокационными петлями, которая имеет менее интенсивные рефлексы графен/Co по сравнению с полуинтеркалированной системой.

Для тестирования электронной структуры в точке Дирака n -допированного графена была проведена адсорбция Gd на поверхность системы. Было обнаружено, что дисперсия состояний графена не меняется при адсорбции Gd, за исключением постепенного смещения точки Дирака ниже уровня Ферми (рис. 6.13 (a)) с увеличением количества адсорбированного Gd (до 1 МС). При этом, для немагнитного образца наблюдается спиновое расщепление Рашбы величиной $\sim 80 - 100$ мэВ (рис. 6.13 (b)), что и для системы графен/Au/Ni. Более того, нет явных признаков открытия запрещенной зоны в точке Дирака (значение ниже предела обнаружения ~ 20 мэВ).

Наблюдение гигантского спинового расщепления в графене при комнатной температуре позволяет спроектировать устройство, работающее в реальных условиях. Эффект индуцированного спин-орбитального расщепления в графене будет наблюдаться даже после нагрева до температур $600 - 650$ °С, что обеспечивает термическую устойчивость реального устройства, которая является стандартным требованием для задней части линии комплементарной структуры металл – оксид – полупроводник (CMOS BEOL) [490]. Адсорбция атомов Gd на графене приводит к контролируемому изменению положения точки Дирака в зависимости от количества Gd. Графен перспективен в качестве активного элемента устройств, поскольку он может выдерживать очень высокую плот-

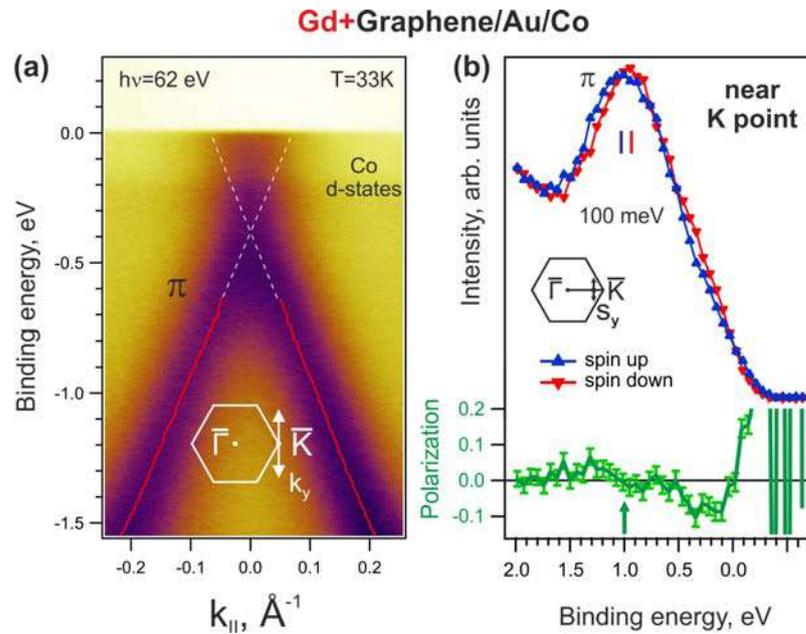


Рисунок 6.13 — (a) Дисперсия π состояний Gr/Au/Co с адсорбированными атомами Gd вблизи \bar{K} точки, измеренная вдоль направления k_y с использованием энергии фотонов 62 эВ. Сплошные красные линии показывают результат аппроксимации кривых распределения квазиволнового вектора двумя пиками с функциями Лоренца. (b) ФЭСУР-спектр со спиновым разрешением π состояния в окрестности \bar{K} точки для системы Gd/Gr/Au/Co. Зеленая кривая под спектром с разрешением по спину отображает спиновую поляризацию. Синим и красным цветами обозначены проекции спина разного знака на ось, лежащую в плоскости и направленную перпендикулярно квазиволновому вектору.

ность тока, механически прочен и химически инертен [124; 499]. Ожидается, что проведенное экспериментальное исследование систем на основе графена будет полезно для дальнейшего проектирования устройств, а также для контроля и управления ячейками памяти.

Накопление спина на границе раздела Gr/Au, вызванное эффектом Рашбы, можно рассматривать как эффективное внутреннее магнитное поле, способное намагничивать или перемагничивать свободный слой магнитной ячейки SOT-MRAM. Это эффективное магнитное поле, индуцированное спиновым током в графене, приводит к намагничиванию свободного магнитного слоя. Эффективное магнитное поле создает крутящий момент, действующий на намагниченность в слое (например, Ni-Fe), определяемый выражением [45; 488]:

$$\vec{T}_{SO} = [\vec{M} \times \vec{B}_{SO}] \quad (6.2)$$

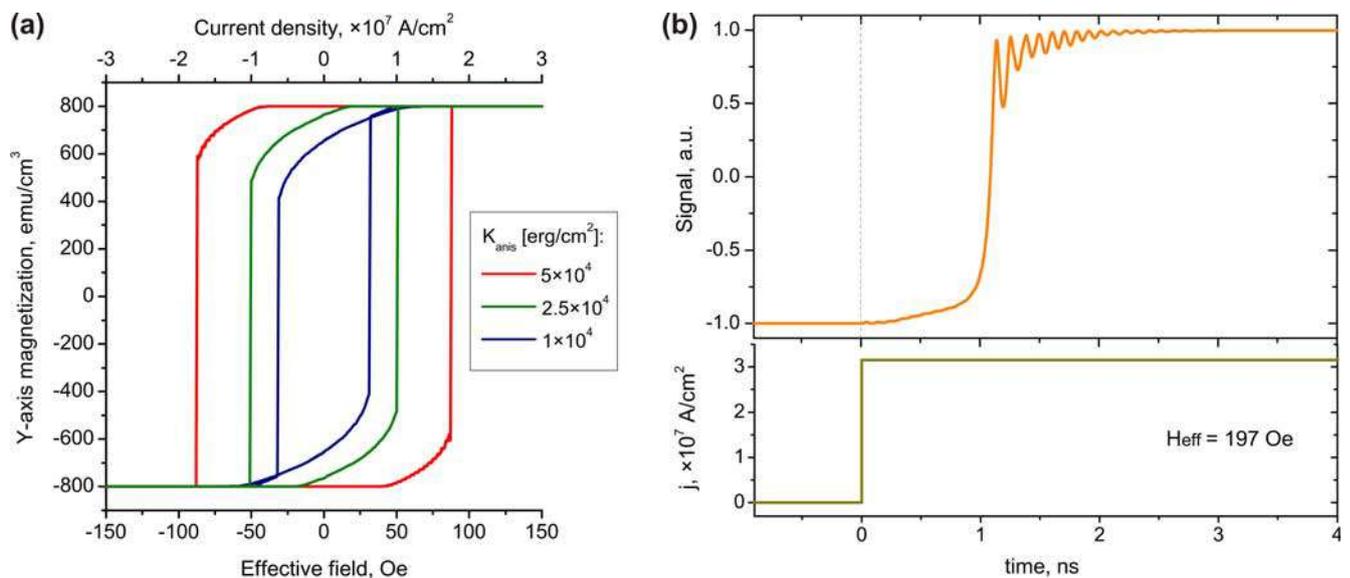


Рисунок 6.14 — (a) Рассчитанные петли гистерезиса свободного слоя для различных значений константы магнитной анизотропии. (b) Процесс переключения в случае эллиптического ($100 \times 160 \times 4 \text{ нм}^3$) свободного слоя. Взято из работы [18], расчеты были выполнены в группе проф. А.К. Звездина.

В нашем случае вектор спиновой поляризации находится в плоскости, поэтому наиболее перспективной конструкцией ячейки MRAM является ячейка в плоскости. Обычно в этом случае свободный магнитный слой не имеет перпендикулярной анизотропии, а имеет некоторую плоскостную анизотропию, обусловленную свойствами материала или анизотропией формы. Петли гистерезиса свободного слоя размером $50 \times 50 \times 2 \text{ нм}^3$ представлены на рис. 6.14 (a) для различных значений константы магнитной анизотропии. В то же время наиболее популярной конструкцией плоской ячейки памяти является эллиптическая квантовая точка из пермаллоя. В этом случае магнитостатическое взаимодействие допускает два состояния равновесия вдоль больших полуосей эллипса. Рассмотрим эллиптический свободный слой размером $100 \times 160 \times 4 \text{ нм}^3$. Полученная в результате микромагнитного моделирования временная зависимость сигнала туннельного магнитосопротивления (TMR), который представляет собой нормированное скалярное произведение намагниченностей свободного и фиксированного слоев, представлена на рис. 6.14 (b). Общее сопротивление МТП выражается как $R = R_0 + \Delta R * \text{Signal}/2$, где R_0 — среднее сопротивление МТП, а ΔR — разница между антипараллельным и параллельным состояниями МТП. Критическое эффективное магнитное поле, необходимое для перемагничивания такого устройства, составляет около 100 – 200 Э (что соответствует плотности тока до $1,6 - 3,2 \times 10^7 \text{ А/см}^2$), как показано на рис. 6.14.

6.3.3 Выводы

На основе проведенных исследований разработана модель графенового записывающего элемента для элементарной ячейки SOT-MRAM, состоящего из квазисвободного графена, интеркалированного Au, и ультратонкого слоя Pt, размещенного между графеном и свободным магнитным слоем. Спин-поляризованный ток создается при пропускании электрического тока через графен в результате спинового расщепления электронных состояний графена на уровне Ферми. Спиновый ток имеет ориентацию спина в плоскости квазидвумерной системы и перпендикулярно направлению тока. Это индуцирует намагниченность в свободном магнитном слое через ультратонкий слой платины, расположенный поверх системы графен/Au/подложка за счет эффекта спин-орбитального крутящего момента. В этом случае изменение направления спинового тока приведет к переключению ориентации наведенной намагниченности в свободном слое.

В результате использования предложенной модели записывающего элемента в устройствах магнитной памяти SOT-MRAM будет достигнуто более быстрое функционирование и более низкое энергопотребление при записи информации: увеличение скорости работы происходит за счет использования квазисвободного графена, который имеет более высокую подвижность носителей и более высокую электропроводность, чем его аналоги; наибольшая эффективность для передачи спинового момента благодаря использованию контакта магнитного слоя с Pt; снижение энергозатрат на запись информации за счет того, что контакт графена с золотом используется для создания спиновых токов без использования внешнего магнитного поля.

Глава 7. Эффект магнитной близости в графене

Магнитная близость — многообещающий путь реализации обменного расщепления в материале [87; 91; 150; 168; 170], который исходно не обладает спин-поляризованными электронными состояниями. Если симметрия обращения времени нарушается без внешнего магнитного поля и система по-прежнему остается топологически нетривиальной, реализуется квантовый аномальный эффект Холла. Модель Холдейна — первый пример топологического изолятора, обладающего свойствами далеко за рамками квантового эффекта Холла [91]. Она показывает, что если топологический индекс не равен нулю, то будут наблюдаться все явления, ожидаемые для квантового состояния Холла, включая квантованную холловскую проводимость и существование краевых состояний. Системы, подобные модели Холдейна, известны как изоляторы Черна (характеризуются средним магнитным полем равным нулю и сильным потенциалом решетки). Их топологические характеристики хорошо определены устойчивостью однонаправленных краевых состояний, ненулевым числом Черна и квантованной проводимостью. Показано, что контакт графена с антиферромагнитным оксидом приводит к возникновению квантового аномального и квантового долинного эффектам Холла в зависимости от ориентации намагниченности, перпендикулярно или вдоль плоскости поверхности [93]. В случае нулевых чисел Черна и противоположных кривизн Берри для долин \bar{K} и \bar{K}' теоретически был обнаружен эффект Холла циркулярного дихроизма и состояние изолятора Дирака–Мотта в антиферромагнитном суператомном графене [178].

Наиболее простым способом сделать графен магнитным является его синтез на магнитных подложках, таких как Ni(111) и Co(0001) [108; 421; 422; 514; 515]. Однако за это приходится платить: исходная электронная зонная структура изолированного графена сильно меняется из-за гибридизации π состояния и поверхностных состояний металла под графеном [108; 421; 422; 514; 515]. Другим альтернативным способом является использование немагнитных и относительно инертных подложек, позволяющих управлять намагниченностью графена путем создания изолированных вакансий [175; 516–519] или путем адсорбции легких атомов [516; 520–522]. Эти методы доказали свою экспериментальную осуществимость, хотя и требуют точного контроля распределения вакансий/адсорбатов, что представляется весьма сложной задачей. Несмотря на все эти

усилия, значительное спиновое расщепление, возникающее в результате комбинации спин-орбитального взаимодействия и наведенной намагниченности в графене, измерено не было.

7.1 Ферромагнитный графен (*p*-графен)

В данном разделе представлены первые экспериментальные доказательства квазисвободной электронной структуры графена, характеризующегося гигантским эффектом Рашбы и магнитным обменным взаимодействием (магнитно-спин-орбитального графена). В зависимости от того, допирован магнитно-спин-орбитальный графен дырками или электронами, мы будем называть его для краткости *p*-графен и *n*-графен, соответственно. Различное допирование графена связано с различным количеством интеркалированных атомов золота. Как мы покажем далее, графен двух типов характеризуется различной величиной спин-орбитального взаимодействия и различным магнитным упорядочением на атомах углерода.

Используя фотоэлектронную спектроскопию с угловым и спиновым разрешением для исследования *p*-графена, интеркалированного Au, на Co(0001)/W(110), обнаружено гигантское спиновое расщепление (до 200 мэВ) состояний Дирака, линейная дисперсия которого, тем не менее, в значительной степени сохраняется. Основываясь на расчетах теории функционала плотности, было установлено, что расщепление происходит в результате совместного действия обменного поля, обусловленного слоем Co, и спин-орбитального взаимодействия Рашбы, индуцированного Au. Отличительной чертой такого явления является сильная асимметрия зонной структуры относительно центра зоны Бриллюэна. Дальнейшие измерения с помощью сканирующей туннельной микроскопии показывают, что переносу обменного поля от слоя Co к графену способствует своеобразная реконструкция границы между Au и Co(0001). Эти результаты представляют собой яркий пример, в котором квазисвободный графен одновременно демонстрирует сильные спин-орбитальные и магнитные эффекты без внешних полей, что открывает многообещающие возможности для реализации графеновой спинтроники при температурах выше комнатной.

7.1.1 Асимметрия спинового расщепления

Начнем со структурной характеристики графена на $\text{Co}(0001)/\text{W}(110)$ до и после интеркаляции атомов золота. Картина дифракции медленных электронов, полученная для выращенного методом ХПО графена на $\text{Co}(0001)$, представляет собой идеальный шестиугольник с четкими и яркими рефлексами (рис. 7.1 (a)). Можно сделать вывод, что синтезированный графен имеет высокое структурное качество и соразмерен с поверхностью $\text{Co}(0001)$ в структуре (1×1) согласно Разделу 5.2.1. Известно, что графен растет с расположением одной подрешетки поверх атомов поверхностного слоя Co (“top” позиции), а другой подрешетки – поверх ГЦК полых мест $\text{Co}(0001)$ (“hollow” позиции) [174]. Связи, образуемые между “top” атомами графена и нижележащими атомами Co стабилизируют соразмерную структуру с небольшим несовпадением решеток. Однако, несмотря на химическую связь между графеном и Co , все еще возможно интеркалировать слой золота [422]. Как видно на рис. 7.1 (b), показывающем картину ДМЭ после интеркаляции Au , появляется дополнительная структура, состоящая из шести рефлексов, окружающих каждый (1×1) рефлекс, что можно идентифицировать как $\sim p(10 \times 10)$ суперструктуру. Аналогичная $p(9 \times 9)$ периодичность ранее наблюдалась для интеркалированного золотом графена на $\text{Ni}(111)$ [12; 149].

Еще одним убедительным свидетельством успешной интеркаляции золота является анализ ФЭСУР спектров образца Gr/Co до и после интеркаляции. Хорошо известно, что электронная структура графена сильно модифицируется при взаимодействии с ферромагнитными $3d$ подложками [16; 149; 173; 422]. Однако интеркаляция атомов немагнитного металла помогает восстановить зонную структуру графена, близкую к таковой у свободного графена [12; 14; 523]. Действительно, в отличие от случая Gr/Co , интеркалированная золотом система характеризуется хорошей линейной дисперсией π состояний вплоть до энергий связи 2 эВ, точка Дирака находится на уровне ~ 100 мэВ выше уровня Ферми E_F (рис. 7.1 (c,d)). Важным для формирования зонной структуры квазисвободного графена является то, что d состояния золота расположены в области энергий связи 2 – 6 эВ, где уже наблюдаются отклонения от линейной дисперсии из-за спин-зависимых эффектов “непересечения” [12; 14] (область отмечена большим прямоугольником на рис. 7.1 (d)). Отсутствие сигнала фотоэлектронной спектроскопии во второй зоне Бриллюэна вдоль направления $\overline{\text{KM}} \parallel k_x$ (см. рис. 7.2)

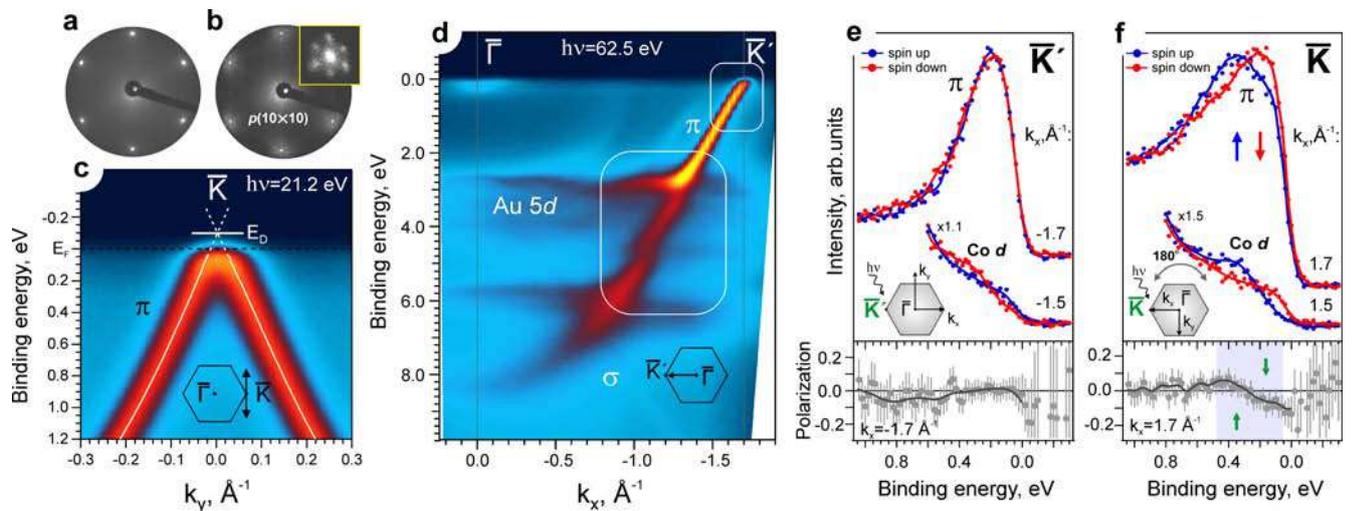


Рисунок 7.1 — ДМЭ и спин-ФЭСУР исследования кристаллической, электронной и спиновой структуры Gr/Co до и после интеркаляции Au. (a,b) ДМЭ картины Gr/Co(0001) и Gr/Au/Co(0001), соответственно, полученные при энергии $E_p = 113$ эВ. На вставке (b) показано увеличение (1×1) рефлекса с шестью дополнительными рефлексами. (c) Дисперсия π состояний Gr/Au/Co(0001) вблизи \bar{K} точки поверхностной зоны Бриллюэна, измеренная вдоль направления k_y с использованием энергии фотонов 21,2 эВ (сплошные белые линии показывают результат аппроксимации кривых распределения квазиволнового вектора двумя пиками с формой Лоренца). (d) Данные ФЭСУР Gr/Au/Co(0001), измеренные в направлении $\bar{\Gamma}\bar{K}'$ с энергией фотонов 62,5 эВ. (e,f) Спектры спин-ФЭСУР, измеренные в долинах точек \bar{K}' и \bar{K} , соответственно ($h\nu = 62,5$ эВ). На панелях под спин-разрешенными спектрами показаны соответствующие спиновые поляризации. Данные, полученные при $k_{\parallel} = 1,7 \text{ \AA}^{-1}$, соответствуют сигналу преимущественно от π зоны графена вблизи уровня Ферми, а Co d состояния наблюдаются при $k_{\parallel} = 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ (состояния вблизи краев спин-поляризованных d зон и локальной запрещенной зоны). На панелях (e,f) синий и красный цвета обозначают проекции разного знака спина электрона, лежащие в плоскости и направленные перпендикулярно квазиимпульсу. Данные кривой распределения энергии (EDC) со спиновым разрешением без сглаживания функции спиновой поляризации показаны красными и синими точками.

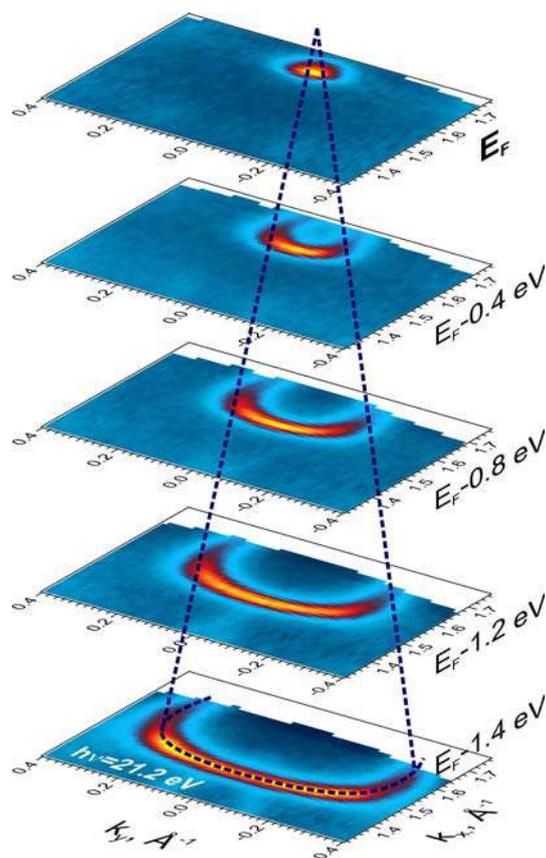


Рисунок 7.2 — Карты постоянной энергии интенсивности ФЭСУР для графен/Au/Co(0001) в \bar{K} точке.

указывает на то, что A – B симметрия подрешеток после интеркаляции золота более не нарушена [524; 525], в отличие от случая графен/Co [16]. Как было дополнительно подтверждено измерениями СТМ, сверхструктура $p(10 \times 10)$ не приводит к нарушению A – B симметрии. Таким образом, электронная структура графена, интеркалированного Au на Co(0001), оказывается во многом похожей на структуру свободного графена с сохранением его линейной дисперсии, при этом конус Дирака p -допирован и не имеет четких признаков открытия запрещенной зоны в точке Дирака. Однако, как мы покажем ниже, существует фундаментальное отличие от случая свободного графена – большое спиновое расщепление π зоны.

Сильные или даже гигантские спин-орбитальные эффекты можно ожидать при интеркаляции такого тяжелого элемента, как золото, под графен [12; 14; 135; 136]. Чтобы проверить их присутствие в системе Gr/Au/Co(0001), были проведены спин-ФЭСУР измерения со спиновым разрешением. Удивительно, но заметного расщепления π состояний вблизи \bar{K}' точки ($k_{\parallel} = -1,7 \text{ \AA}^{-1}$) обнаружено не было в пределах экспериментальной погрешности 20 мэВ, как можно увидеть на рис. 7.1 (е), на котором показан спектр в точке Дирака графена с

разрешением по спину. Затем был измерен спин-разрешенный спектр в \bar{K} точке ($k_{\parallel} = 1,7 \text{ \AA}^{-1}$), и в отличие от измерений для противоположной \bar{K}' точки, было обнаружено гигантское спиновое расщепление π состояний с величиной до 150 ± 20 мэВ (см. рис. 7.1 (f)). Следует отметить, что это измерение было выполнено после вращения образца на 180° вокруг нормальной оси (далее - азимутальной вращение), как показано в левом нижнем углу рисунка. Причина такого перехода между противоположными \bar{K} точками заключается в сохранении геометрии фотоэлектронного эксперимента при измерениях, то есть угла падения фотонов и эмиссии фотоэлектронов. Измерения без поворота азимутального угла также были выполнены, и полученный результат хорошо согласуется с результатами, показанными на рис. 7.1 (e,f). Асимметрия спинового расщепления для направлений $\pm k_{\parallel}$ в поверхностной зоне Бриллюэна предполагает, что его механизм выходит за рамки простой модели Рашбы в графене.

7.1.2 Комбинация спин-орбитального взаимодействия Рашбы и обменного поля

Основной причиной асимметрии электронной структуры в направлениях $\pm k_{\parallel}$ является нарушение симметрии обращения времени. Учитывая магнитную природу подложки Co, можно предположить, что ее намагниченность играет роль в формировании наблюдаемой электронной спиновой структуры. В частности, такая асимметрия может быть вызвана совместным эффектом Рашбы и обменного взаимодействия, который впервые наблюдался для поверхностей редкоземельных металлов [106], но позже был применен и к графену [108]. Однако для эффекта необходимо, чтобы вектор намагниченности лежал в плоскости поверхности, в то время как хорошо известно, что объемный Co в гексагональной плотноупакованной структуре имеет легкую ось намагничивания вдоль (0001) направления, то есть перпендикулярно базисной плоскости [526]. Напротив, для тонкопленочной системы с той же поверхностью эта ось лежит в плоскости поверхности из-за эффектов анизотропии поверхности [527; 528]. Именно это и происходит в слое Co(0001), выращенном на подложке W(110), для которой, как известно, намагниченность ориентирована вдоль направления $W[1\bar{1}0]$ в пленках

толщиной более 3 и до не менее 50 монослоев [527; 528]. Поскольку толщина выращенного слоя Co(0001) ($\sim 95 \text{ \AA}$ или 46 монослоев) близка к упомянутому верхнему пределу, направление легкой оси было проверено с помощью измерений спин-ФЭСУР. Это было сделано путем исследования d состояний Co как вблизи \bar{K} точки ($k_{\parallel} = 1,5 \text{ \AA}^{-1}$ вдоль k_x), так и в $\bar{\Gamma}$ точке при нормальной эмиссии. В первом случае, спиновая поляризация вдоль k_x отсутствовала, а вдоль k_y наоборот присутствовала (рис. 7.1 (e,f)). Измерения с энергией фотонов 120 эВ в $\bar{\Gamma}$ точке показали, что ось намагниченности вращается вместе с образцом, доказывая, что слой Co(0001) намагничен в плоскости поверхности вдоль оси $[01\bar{1}0]$ (т.е. параллельно $-k_y$).

Чтобы подтвердить, что именно совместное влияние спин-орбитального и магнитного обменного взаимодействий приводит к эффекту асимметрии спинового расщепления, были выполнены спин-ФЭСУР измерения после приложения внешнего магнитного поля сначала в $[01\bar{1}0]$ в направлении, а затем в противоположном направлении. Рассмотрим спектры в геометрии нормальной эмиссии, чтобы определить поляризацию d состояний Co после приложения магнитного поля. Результаты измерений показаны на рис. 7.3 (a,b). Энергия фотонов 21,2 эВ была выбрана неслучайно для наглядного сравнения с данными в работах [528; 529], и действительно, имеется хорошее согласие. Важно отметить, что, сравнивая два спектра, показанных на рис. 7.3 (a,b), можно увидеть изменение спиновой поляризации Co $3d$ состояний, свидетельствующее о перемагничивании образца.

Проведенный анализ изменений в электронной структуре графена, сопровождающих перемагничивание образца, показывает следующее. После приложения поля в направлении $-k_y$, мы обнаруживаем существенно увеличенное спиновое расщепление, равное 200 ± 40 мэВ в \bar{K} точке (рис. 7.3 (c)) и умеренное расщепление 40 ± 40 мэВ в \bar{K}' точке (рис. 7.3 (e)). Чтобы обнаружить признаки такой асимметрии в спин-интегрированном спектре ФЭСУР, был проведен анализ EDC в \bar{K} и \bar{K}' долинах. На рисунке 7.4 показаны спин-интегрированные EDC вблизи \bar{K}' (панель a, золотой цвет) и \bar{K} (панель b, зеленый цвет) точек. Измерения проводились вдоль направлений $\bar{\Gamma}\bar{K}$ и $\bar{\Gamma}\bar{K}'$ для намагниченности, направленной вдоль $+k_y$ ($[0\bar{1}10]$). На первый взгляд видно, что пики вблизи \bar{K}' точки существенно шире, чем вблизи \bar{K} (полная ширина на половине высоты $\sim 500 - 530$ мэВ и $\sim 410 - 450$ мэВ, соответственно), что согласуется с тем, что измеренное спиновое расщепление в \bar{K}' долине значительно больше, чем в

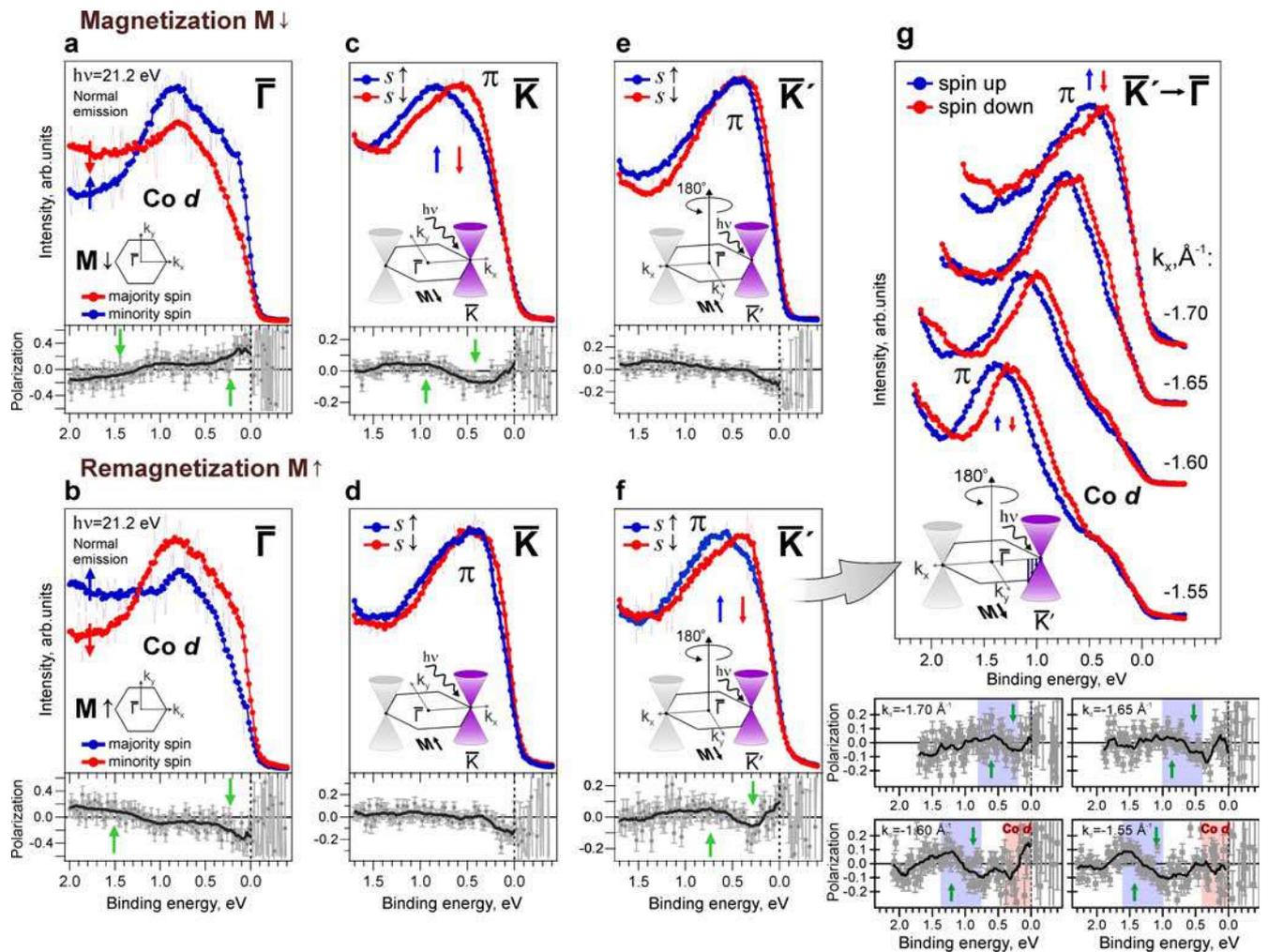


Рисунок 7.3 — Спиновые расщепления в Gr/Au/Co(0001) после намагничивания и перемагничивания внешним полем. (a,b) Спектр спин-ФЭСУР Co d зоны в геометрии нормальной эмиссии после приложения внешнего магнитного поля вдоль $[01\bar{1}0]$ (намагничивание) и $[0\bar{1}10]$ (перемагничивание) направлений, соответственно. Цветовые обозначения такие же, как на рис. 7.1. (c-f) Спин-ФЭСУР спектры π состояний графена в \bar{K} и \bar{K}' точках после намагничивания (c,e) и перемагничивания (d,f). Измерения в \bar{K}' были выполнены после поворота по азимутальному углу R2 на 180° ранее намагниченого (перемагниченого) образца. Данные EDC со спиновым разрешением без сглаживания функции спиновой поляризации показаны тонкими красными и синими линиями. (g) Спин-ФЭСУР спектры π состояний графена, измеренные вдоль $\bar{K}'\bar{\Gamma}$ направления для нескольких значений k_{\parallel} квазиволнового вектора после перемагничивания. На панелях под спин-разрешенными спектрами показаны соответствующие спиновые поляризации. Все измерения проводились при энергии фотонов 21,2 эВ.

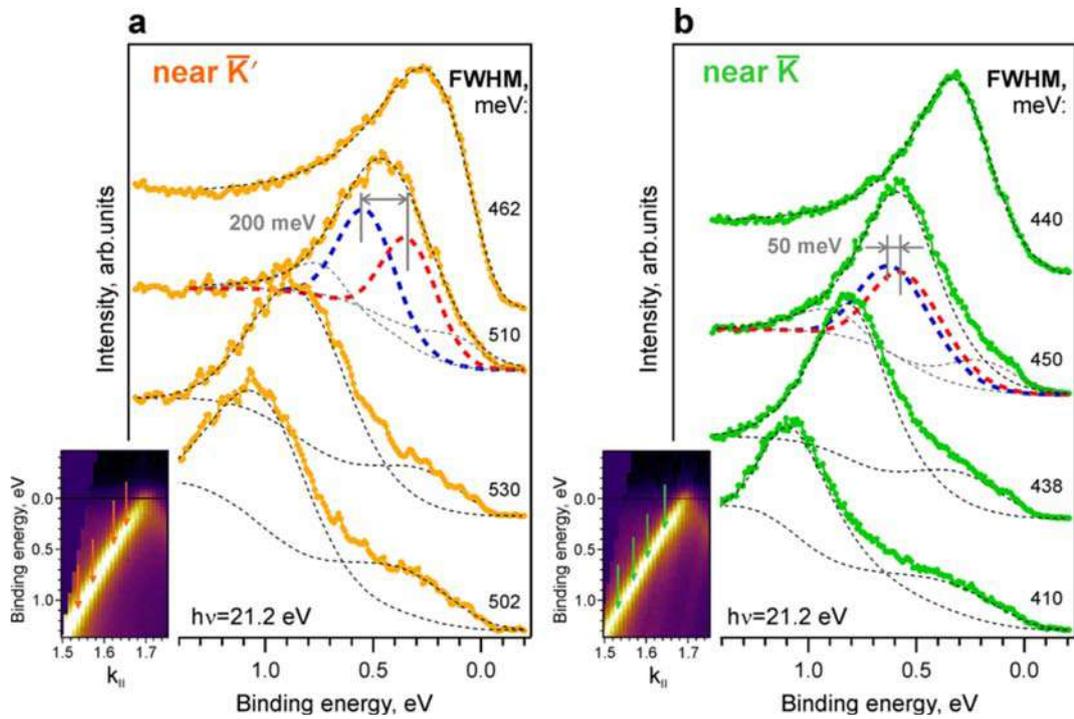


Рисунок 7.4 — (a,b) Кривые распределения энергии (EDC) вблизи \bar{K} точек с картами интенсивности ФЭСУР от E, k_x и кривыми аппроксимации основных пиков и фона при $k_{||} = \sim 1.6 \text{ \AA}^{-1}$ вдоль k_x . Самый верхний EDC в (a) имеет асимметричный пик из-за большой ПШПВ π состояний в \bar{K}' долине и близости уровня Ферми. Аппроксимация симметричным пиком может быть достигнута для самого верхнего пика в (b), поскольку ПШПВ π состояний в \bar{K} долине меньше, и пик не пересекает уровень Ферми. Спектры были измерены после приложения внешнего магнитного поля вдоль $[0\bar{1}10]$ ($M\uparrow$ на рис. 7.3).

\bar{K} долине. Следует отметить, что вблизи точки \bar{K}' точки ПШПВ резко уменьшается, что связано с близостью уровня Ферми, приводящей к “усеченной” форме пика π состояний (см. самый верхний EDC на рис. 7.4 (a)). Аппроксимация второго пика сверху дает две основные компоненты (показаны красным и синим), которые имеют различные энергии их максимумов. Эти синие и красные пики можно легко идентифицировать как состояния спинового расщепления на основе данных спин-ФЭСУР, показанных на рис. 7.3: спинового расщепления вблизи точки \bar{K}' является гигантским (200 мэВ, рис. 7.3 (f) и 7.4 (a)), а вблизи точки \bar{K} оно значительно меньше (40 – 50 мэВ, рис. 7.3 (d) и 7.4 (b)). Отметим, что по данным анализа EDC, полная ширина на половине высоты каждой из двух компонент π состояний достигает значения ~ 380 мэВ (рис. 7.4), что не позволяет увидеть спинового расщепления в спин-интегрированном спектре ФЭСУР.

Следует отметить, что после намагничивания ($M\downarrow$ на рис. 7.3) спиновое расщепление вблизи \bar{K} точки существенно увеличивается по сравнению с расщеплением, показанным на рис. 7.1 для спонтанной намагниченности, что можно объяснить ростом доменов, намагничиваемых полем в направлении $[01\bar{1}0]$. Подчеркнем, что наблюдаемое спиновое расщепление имеет рекордную величину 200 мэВ для графена с сохранением линейного закона дисперсии и групповой скорости. Ранее было обнаружено вдвое меньшее спиновое расщепление для интеркалированного золотом графена на Ni(111) [12], что объясняется чистым эффектом Рашбы из-за поворота на 90° оси легкого намагничивания при переходе от слоев Co(0001) к слоям Ni(111) тех же толщин (намагниченность в плоскости поверхности слоя). Далее, если предположить механизм спинового расщепления в результате комбинации взаимодействия Рашбы и обменного взаимодействия [106; 108], то после перемагничивания образца электронная спиновая структура должны поменяться симметричным образом относительно центра зоны Бриллюэна, см. рис. 7.3 (d,f). Действительно, после перемагничивания гигантское спиновое расщепление 200 мэВ теперь наблюдается в \bar{K}' точке, а маленькое расщепление появляется теперь в \bar{K} точке. Более того, как показано на рис. 7.3 (g), спиновое расщепление π состояний лежит в диапазоне 120 – 200 мэВ с погрешностью 40 мэВ вдоль $\bar{K}'\Gamma$, по крайней мере, до $k_{\parallel} = -1,55 \text{ \AA}^{-1}$, что согласуется с *ab initio* расчетами.

Еще раз отметим, что измерения в \bar{K} и \bar{K}' точках зоны Бриллюэна графена проводились путем поворота по азимутальному углу на 180° , как это показано на вставках к рис. 7.3 (c-g). Спектры Co *d* зон при нормальной эмиссии (см. рис. 7.5) показывают, что поворот азимутального угла на 180° эквивалентен перемагничиванию. Зоны majority и minority Co меняются местами при перемагничивании образца (см. переходы на рис. 7.5 (a) \rightarrow (b) и рис. 7.5 (c) \rightarrow (d)) аналогичным образом, как и при повороте образца на азимутальный угол 180° (см. переходы на рис. 7.5 (a) \rightarrow (c) и рис. 7.5 (b) \rightarrow (d)).

Для того чтобы проверить, что наблюдаемый эффект асимметрии спинового расщепления не связан с суммированием сигнала в спин-ФЭСУР данных от спин-расщепленных состояний графена и спин-поляризованных состояний Co (в точках \bar{K} и \bar{K}' , см. рис. 7.1 (e,f)), было проведено моделирование этой ситуации. Суммируя интенсивности спин-расщепленных состояний графена и спин-поляризованных *d* состояний Co, была обнаружена определенная асимметрия расщепления в спектрах суммарной интенсивности, 70 и 120 мэВ для \bar{K}' и

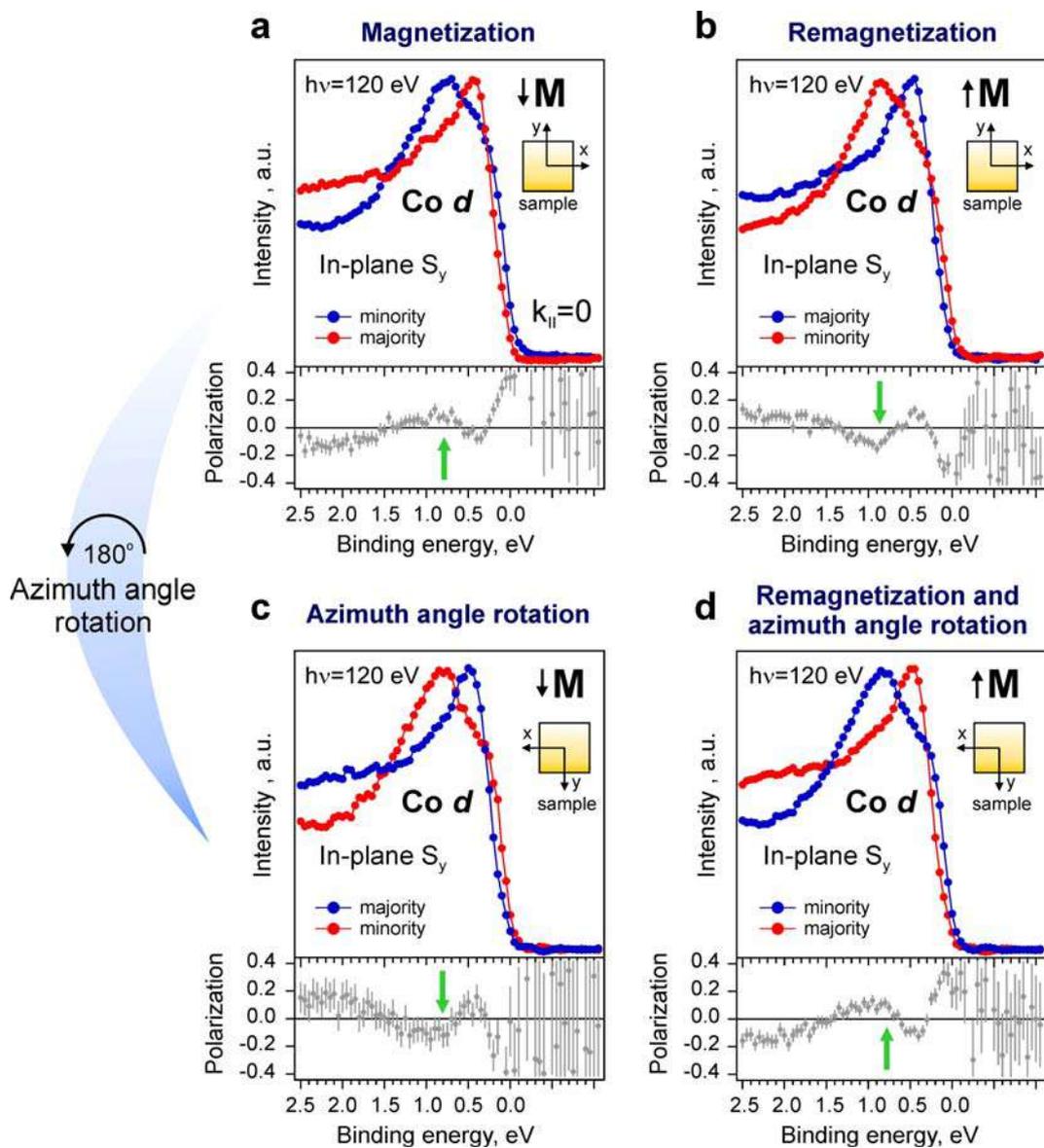


Рисунок 7.5 — Спектры спин-ФЭСУР Co *d* зоны со спиновым разрешением для двух геометрий эксперимента. (a, b) Спектры Co *d* зоны в геометрии нормальной эмиссии для Gr/Au/Co(0001) после намагничивания и перемагничивания соответственно. (c, d) Такие же спектры, но измеренные после поворота образца на 180° по азимутальному углу. (a,c) измерены после намагничивания M_{\downarrow} , а (b,d) — после перемагничивания M_{\uparrow} . Энергия фотонов – 120 эВ.

\bar{K} точек, соответственно. Однако эта степень асимметрии очень далека от измеренных значений, показанных на обоих рисунках 7.1 (e,f) (~ 0 и 150 ± 20 мэВ) и 7.3 (40 и 200 ± 40 мэВ). Поэтому асимметричное расщепление нельзя объяснить простым суммированием сигнала от состояний Со и графена, и для объяснения этого явления необходимо сосуществование эффекта Рашбы и обменного расщепления в графене.

7.1.3 Механизм переноса обменного поля

Для объяснения экспериментальных данных асимметрии спинового расщепления были проведены расчеты методом ТФП. Если пренебречь образованием поверхностного сплава Au-Co на границе раздела, то совместный эффект комбинации спин-орбитального и обменного взаимодействий оказывается незначительным. Фактически, неспособность теоретической модели с плоскими слоями описать индуцированные спин-орбитальное и обменное взаимодействия может указывать на более сложную кристаллическую структуру синтезированного образца. Поэтому до проведения теоретического анализа, были проведены дополнительные измерения атомной структуры методом СТМ. Было обнаружено, что СТМ изображения существенно зависят от напряжения смещения V_t . Как видно на рис. 7.6 (b), известная структура муара графена, интеркалированного Au, наблюдается при $V_t = 2$ мВ [12; 149; 523]. Однако если напряжение смещения увеличивается, например, до 5 мВ, начинает проявляться своеобразная периодическая картина из элементов треугольной формы (рис. 7.6 (a)). Использование промежуточного значения V_t , равного 3 мВ, позволяет получить как муар, так и треугольные узоры на одном и том же изображении – нижняя и верхняя половины рис. 7.6 (c). На рисунке 7.6 (d) показано хорошо разрешенное СТМ изображение структуры элементов треугольной формы, полученное при $V_t = 10$ мВ и $I_t = 0,4$ нА. Период структуры составляет $\sim 24 - 26 \text{ \AA}$, как показано на профиле на рис. 7.6 (e), что соответствует сверхструктуре $p(10 \times 10)$, определенной с помощью метода ДМЭ (рис. 7.1 (a)). Такие результаты СТМ получены на масштабах до $100 \times 100 \text{ нм}^2$. Отметим, что изменение приложенного напряжения смещения от 2 до 10 мВ сопровождается

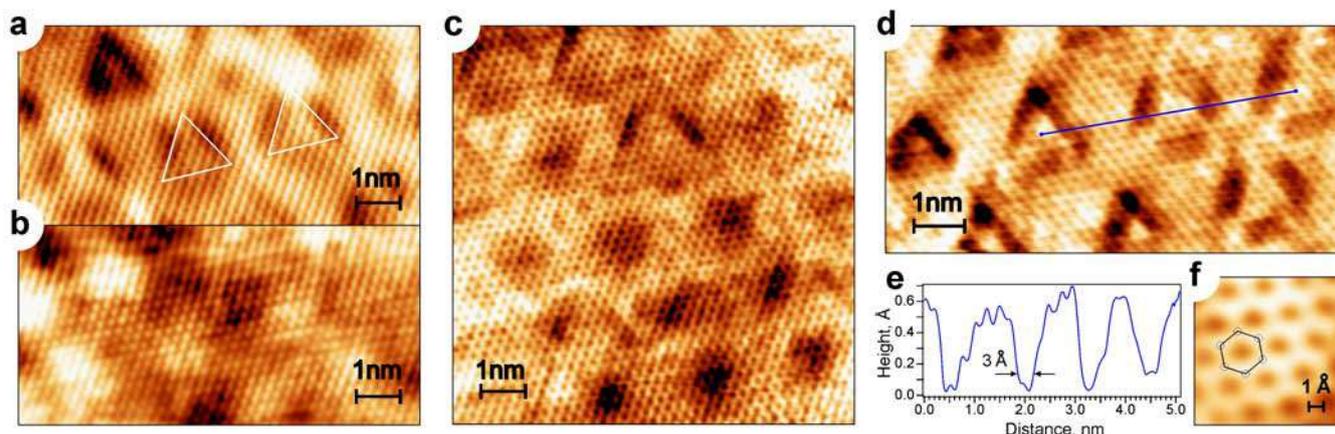


Рисунок 7.6 — СТМ исследования атомной структуры Gr/Au/Co(0001). (a,b) СТМ изображения $9 \times 4,5 \text{ nm}^2$, полученные для одной той же области с использованием различных напряжений смещения V_t : $V_t = 5 \text{ мВ}$, $I_t = 0,43 \text{ нА}$ (a) и $V_t = 2 \text{ мВ}$, $I_t = 0,43 \text{ нА}$ (b). (c) СТМ изображение $9 \times 9 \text{ nm}^2$, полученное при $V_t = 3 \text{ мВ}$ и $I_t = 0,4 \text{ нА}$. (d,e) СТМ изображение $9,42 \times 4,5 \text{ nm}^2$ периодической треугольной структуры ($V_t = 10 \text{ мВ}$ и $I_t = 0,4 \text{ нА}$) с профилем, взятым вдоль синей линии. (f) СТМ изображение $1 \times 1 \text{ nm}^2$ с атомным разрешением ($V_t = 5 \text{ мВ}$ и $I_t = 0,4 \text{ нА}$).

большим (до $3,5 \text{ \AA}$) изменением расстояния зонд-образец s , что подтверждает изменение структурного вида СТМ изображений, представленных на рис. 7.6. Только при использовании достаточно больших значений s (т. е. достаточно больших значений V) наблюдается треугольная сеть дислокаций, хотя точное пороговое значение V_t для ее наблюдения довольно низкое, всего лишь несколько мВ. Физическое объяснение этих наблюдений состоит в том, что состояния Au/Co(0001), близкие к уровню Ферми, имеют большую пространственную протяженность перпендикулярно поверхности, чем состояния графена, и, следовательно, только на достаточно больших расстояниях между зондом и образцом треугольная дислокационная сеть измеряется лучшим образом с минимальным влиянием состояний графена. Действительно, на рис. 7.6 (d) показано лучшее разрешение для треугольной дислокационной сети системы Gr/Au/Co(0001) на СТМ изображении, полученном при 10 мВ, т.е. на наибольшем расстоянии зонд-образец, с довольно размытой структурой графена поверх структуры Au-Co. При $V_t = 5 \text{ мВ}$ увеличение СТМ изображения между треугольниками позволяет разрешить гексагональную решетку графена (рис. 7.6 (f)).

Здесь стоит отметить, что наблюдаемый муар указывает на то, что сверхструктура $p(10 \times 10)$ практически не нарушает A – B симметрию графена,

поскольку две подрешетки неразличимы. Этот факт вместе с описанными выше отсутствием ФЭСУР сигнала от π состояний графена во второй зоне Бриллюэна указывает на отсутствие запрещенной зоны в точке Дирака любого происхождения. При этом, интеркалированный Au графен на Co(0001) имеет квазисвободный характер.

Насколько известно, структурные дефекты в виде треугольной формы для графена, интеркалированного Au, до сих пор не обсуждались в литературе, аналогичные структуры ранее были обнаружены СТМ методом для субмонослоя Au на Ni(111) с периодичностью $p(9.7 \times 9.7)$ и получили название „петлевые дислокации несоответствия“ [530]. Было обнаружено, что периодическая сетка треугольников, отражающая структуру на границе между Au и Ni(111), появляется из-за снятия деформации. При этом для формирования каждого треугольника требуется выдавливание из интерфейсного слоя Ni нескольких атомов, которые оказываются включенными в верхний слой Au, по-видимому, как в виде изолированных мономеров, так и в виде кластеров, состоящих из нескольких атомов [530]. Было обнаружено, что число атомов Ni, выдавленных из поверхностного слоя для образования нижележащих петлевых дислокаций, равно числу атомов Ni, включенных в слой Au. Возвращаясь к системе графен/Au/Co, можно обнаружить, что она имеет несколько сходств с системой Au/Ni(111). Во-первых, поверхности Co(0001) и Ni(111) имеют гексагональную структуру и близкие параметры решетки. Во-вторых, как свидетельствует СТМ, периодичности суперструктур очень близки: $p(10 \times 10)$ и $p(9.7 \times 9.7)$, соответственно. Для обеих систем наблюдается схожая периодическая сеть треугольников. Конечно, между этими системами есть принципиальная разница: наличие слоя графена поверх Au/Co(0001). В совокупности эти факты свидетельствуют о том, что граница раздела Au/Co(0001) под графеном такая же, как и граница, образующаяся в Au/Ni(111) без графена [530], что, в частности, означает наличие атомов кобальта, включенных в слой Au. К сожалению, проведенный РФЭС анализ не обнаружил сколько-нибудь заметный сдвиг энергии (более 0,1 эВ) основного уровня Co $2p$ после интеркаляции Au. Аналогичная ситуация на границе раздела Au/Co описана в работах [531; 532]. Что касается состояний валентной зоны, то d пик Co, измеренный при нормальной эмиссии, после интеркаляции Au уширяется, что можно объяснить гибридизацией между слоями, при этом заметного энергетического сдвига пика не наблюдается. Отметим, что отсутствие сдвигов основного уровня Co и состояний валентной зоны при интеркаляции Au

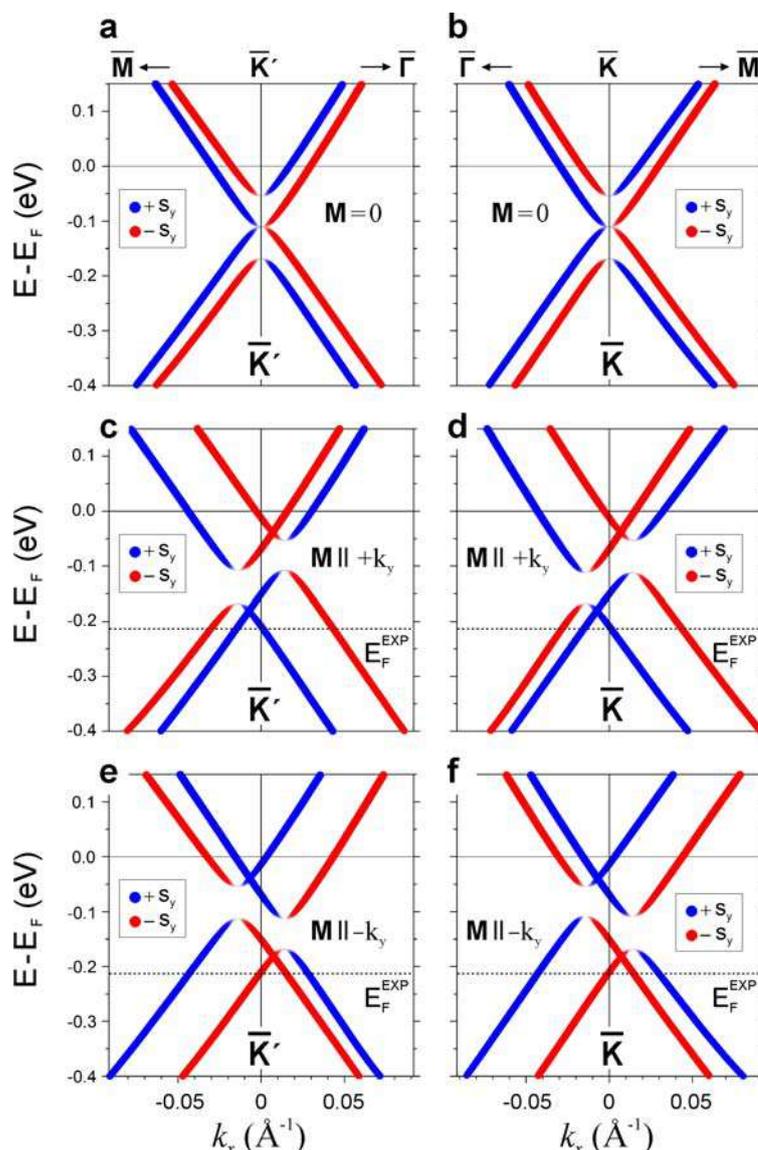


Рисунок 7.7 — Представление из первых принципов дисперсий π зон графена в системе Gr/Au в присутствии спин-орбитального взаимодействия Рашбы и обменного поля в плоскости поверхности. (a-f) Зонная структура графена с разрешением по спину и долинам без (a,b) и с (c-f) ограничением магнитных моментов на атомах углерода. Вектор намагниченности направлен вдоль $+k_y$ ($-k_y$) на c,d (e,f). На левой и правой панелях показаны зоны графена в \bar{K}' и \bar{K} долинах. Толщина цветных линий и степень их прозрачности отражают модуль проекций спина $\pm s_y$. Теоретические исследования выполнены М. М. Отроковым.

(по крайней мере, в пределах экспериментального разрешения) не исключает присутствия определенного количества атомов Co в слое Au, как объяснялось выше на примере модели треугольных дислокаций несоответствия [530].

Для подтверждения того, что такая асимметрия расщепления π состояния действительно может быть следствием совместного действия обменного поля и

спин-орбитального взаимодействия Рашбы, был выполнен ТФП расчет с ограничением магнитным моментов на атомах углерода. На рисунке 7.7 (a,b) показана рассчитанная в \bar{K} и \bar{K}' долинах зонная структура графена только со спин-орбитальным взаимодействием (т. е. для нулевого обменного поля). В этом случае ожидаемо обнаруживается спиновое расщепление типа Рашбы для конуса Дирака [152], параметр Рашбы λ_R равен 57 мэВ. Затем, если ввести обменное поле параллельно $+k_y$ направлению, тем самым зафиксировав магнитный момент $\sim 0,002 \mu_B$ на каждом атоме углерода (внутри сферы Вигнера-Зейтца), обменное расщепление конуса Дирака составляет ~ 140 мэВ, асимметричное расщепление наблюдается вдоль k_x направления в полном соответствии с экспериментом, достигая гигантского значения 175 мэВ вблизи \bar{K}' вдоль $\bar{\Gamma}\bar{K}'$ (рис. 7.7 (c)), и только 53 мэВ вблизи \bar{K} точки вдоль $\bar{\Gamma}\bar{K}$ (рис. 7.7 (d)). С другой стороны, при перемагничивании наблюдается гигантское (умеренное) расщепление вдоль направления $\bar{\Gamma}\bar{K}$ ($\bar{\Gamma}\bar{K}'$) (рис. 7.7 (e,f)). Дисперсия зон π состояний, представленная на рис. 7.7, качественно согласуется с полученной в расчетах в рамках модельного гамильтониана [454]. Заметим, несмотря на то что дисперсия графена имеет локальные запрещенные зоны в \bar{K} и \bar{K}' точках, фундаментальная запрещенная зона между π и π^* зонами отсутствует.

Следует также отметить, что выбор высоты адсорбции графена 2,65 Å и значения магнитного момента $0,002 \mu_B$ на атом С обеспечивает расчетные значения расщепления, находящиеся в наилучшем согласии с экспериментальными. Это расстояние адсорбции можно интерпретировать как среднее расстояние графен-Au с учетом корrugации, показанной на рис. 7.6 (d,e). Ожидается, что она обеспечит гибридизацию Со 3d и С 2p состояний, приводящую к намагничиванию графена. Также хотелось бы отметить, что для достижения гигантского расщепления в 175 мэВ требуется магнитный момент всего $\sim 0,002 \mu_B$ на один атом углерода. Эта величина на порядок меньше, чем наведенная на атомах С в графене/Со (т.е. без Au). Принимая во внимание, что под графеном расположен интеркалированный слой Au, такая величина намагниченности углерода выглядит вполне реалистичной, хотя на первый взгляд предполагает преимущественно ферромагнитное выравнивание локальных моментов атомов Со, включенных в слой Au.

7.2 Ферримагнитный графен (n -графен)

В предыдущем разделе мы подробно рассмотрели электронную и атомную структуры магнитно-спин-орбитального графена, синтезированного на поверхности Au/Co с петлевыми дислокациями. Было показано, что обменное взаимодействие в графене с гигантским расщеплением Рашбы приводит к асимметрии спинового расщепления в противоположных \bar{K} и \bar{K}' точках зоны Бриллюэна графена. Наблюдение гигантского расщепления Рашбы в графене на Au/Co хорошо согласуется с предыдущими экспериментами [12; 14; 150], но противоречит ТФП расчетам, результаты которых представлены в опубликованных работах [154–156]. С другой стороны, гигантский эффект Рашбы подтверждается ТФП расчетами системы Gr/Ni с интеркалированными кластерами Au [466] и расчетами методом сильной связи [467]. В работах [154–156] был сделан вывод, что значительные спиновые расщепления становятся гигантскими ($\sim 60 - 100$ мэВ) только вблизи запрещенных зон, формируемых в результате эффекта “непересечения” дисперсий. Авторы работы [156] утверждают, что экспериментальные величины спинового расщепления могут определяться магнитным взаимодействием с поверхностью металла, а не спин-орбитальным взаимодействием. Причинами несоответствия теоретических и экспериментальных результатов могут быть структурные отличия в синтезированных и модельных системах и дополнительное влияние фононных колебаний на спин-орбитальное взаимодействие [112; 533] в графене.

В данном разделе мы обратимся к давней проблеме гигантских спин-орбитальных и обменных расщеплений в графене, связанной с необходимостью ТФП расчетов крупномасштабных структур (включая дислокации несоответствия) для корректного описания намагниченности графена и объяснения экспериментальных данных. Магнитно-спин-орбитальный графен был исследован с помощью метода ТФП, примененного для элементарных ячеек большой размерности, и метода спин-ФЭСУР, чтобы понять механизм передачи обменного поля графену на ван-дер-ваальсовых расстояниях. Мы также обсудим роль, которую петлевые дислокации будут играть в переносе обменного поля и в подрешеточном ферримагнетизме в гексагональной решетке.

Прежде всего, обратимся к экспериментальной характеристике полностью интеркалированного графена с помощью дифракции медленных электронов и

измерений спин-ФЭСУР. На рисунке 7.8 (b) показана картина ДМЭ с периодичностью сверхструктуры $\sim (9 \times 9)$ и дифракционными рефlekсами до второго порядка. Как мы выяснили, монослой Au образует поверхностный сплав с Ni или Co с образованием петлевых дислокаций с латеральной периодичностью $(9-10) \times (9-10)$ [534; 535]. На рисунке 7.8 (a,c) построены карты интенсивности ФЭСУР в направлении $\bar{\Gamma}\bar{K}$ поверхностной зоны Бриллюэна. Были обнаружены следующие характерные особенности: открытие запрещенной зоны (E_g) 80 ± 25 мэВ (рис. 7.8 (c,d)) и асимметричное спиновое расщепление π зоны вблизи \bar{K} точки для противоположных направлений намагниченности. Спиновое расщепление показано синими и красными стрелками на рис. 7.8 (e) и составляет 40 ± 10 и 80 ± 10 мэВ для направления намагничивания кобальта “вверх” и “вниз”, соответственно. Намагниченность перпендикулярна направлению $\bar{\Gamma}\bar{K}$ (вдоль оси k_y). Изменение направления намагничивания путем поворота образца на 180° вокруг нормали к поверхности эквивалентно перемагничиванию образца и, следовательно, измерению в противоположных \bar{K} и \bar{K}' долинах. При этом намагниченность слоя кобальта остается постоянной, меняется только ее направление в плоскости поверхности на противоположное. Асимметричная картина спинового расщепления с одинаковым знаком спиновой поляризации (рис. 7.8 (e)) позволяет предположить, что спин-орбитальное расщепление преобладает над обменным [536]. В противном случае поляризационная кривая меняла бы знак для π состояний, как и для Co d состояний с изменением намагниченности.

Для объяснения полученной асимметрии спинового расщепления были проведены расчеты методом ТФП для большой элементарной ячейки $\text{Gr}(9 \times 9)/\text{Au}(8 \times 8)$. На рисунке 7.9 показан результат структурной релаксации элементарной ячейки с пятью отсутствующими атомами в слое Co, что согласуется с данными сканирующей туннельной микроскопии, показанными на вставке к рис. 7.9 (c). В результате структурной релаксации происходит образование дислокации несоответствия на границе Au-Co со смещением атомов Au в сторону слоя Co в углах треугольной дислокации, как в случае Au на Ni(111) [534; 535]. Расчеты зонной структуры для этой релаксированной элементарной ячейки, показанной на рис. 7.10 (a), показывают образование запрещенной зоны E_g около 60 мэВ в точке Дирака. Сравнивая спиновое расщепление вблизи \bar{K} и \bar{K}' точек, можно увидеть асимметрию спинового расщепления (23 мэВ против 38 мэВ при энергии связи 0,5 эВ). Однако она меньше полученной в эксперименте, что указывает на меньший спин-орбитальный вклад в спиновое расщепление в расчете.

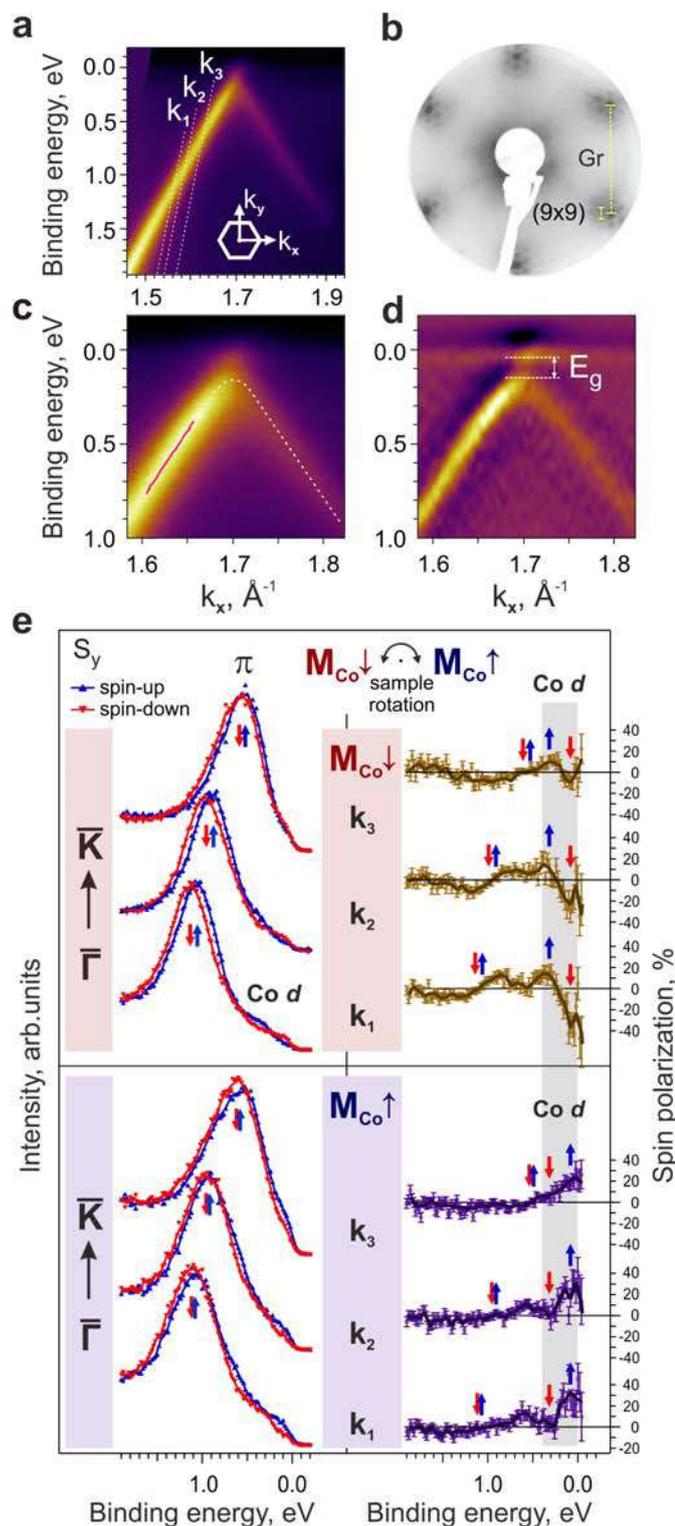


Рисунок 7.8 — (а) Карта интенсивности ФЭСУР для π зоны, включая увеличенную карту (с) и ее вторую производную по энергии (d). Сплошная красная линия показывает результат аппроксимации кривых распределения квазиволнового вектора двумя пиками с функциями Лоренца. (b) ДМЭ картина эпитаксиальной сверхрешетки графена $\sim (9 \times 9)$, сформированной на границе Au/Co(0001). (e) Спектры спин-ФЭСУР (со спиновой поляризацией справа) системы Gr/Au/Co(0001)/W(110), измеренные при k_1 , k_2 и k_3 значениях квазиволновых векторов, отмеченных на панели (а), и для противоположных направлений намагниченности, полученных поворотом образца на 180° . Энергия фотонов — 21,2 эВ.

Значение спин-орбитального расщепления $\sim 7,5$ мэВ, оцененное по результатам расчета, согласуется с ранее опубликованными значениями на равновесном расстоянии между графеном и Au $\sim 3,3 - 3,5$ Å [12; 154; 156]. На рис. 7.8 (е) можно заметить, что спиновая поляризация π состояний не меняется на обратную при изменении намагничивания в эксперименте. В этом случае спин-орбитальное расщепление составляет около 60 ± 10 мэВ, а обменное расщепление — около 20 ± 10 мэВ. Одной из причин заниженной оценки спин-орбитального расщепления в результатах расчетов может быть спин-орбитальное расщепление, обусловленное электрон-фононным взаимодействием [112; 533].

Неожиданно, но в слоях графена и Au наблюдается ферримагнитное (FIM) упорядочение (расчетные атомные магнитные моменты показаны синими и красными стрелками на рис. 7.9). Несмотря на разницу в величине магнитных моментов на атомах золота, атомные магнитные моменты на подрешетках графена имеют равномерное распределение с точностью $0,001 \mu_B$.

Чтобы предоставить дополнительные доказательства ферримагнитной природы запрещенной зоны и связи между FIM упорядочением и структурой петлевой дислокации, были проведены ТФП расчеты элементарной ячейки (9×9) , но без дислокационной петли (рис. 7.10 (b)). Элементарная ячейка была построена на основе исходной с расстоянием Gr-Au равным $3,36$ Å. В этом случае запрещенная зона в точке Дирака (см. состояния графена со спином- \uparrow) составляет примерно половину от таковой для структуры с дислокационными петлями из-за подавления подрешеточного ферримагнетизма (магнитные моменты на атомах графена A и B подрешеток имеют одинаковый знак и близки к $0,002$ и $0,007 \mu_B$). В то же время сильная гибридизация наблюдается для состояний со спином- \downarrow графена и кобальта в области точки Дирака. Подобная гибридизация между состояниями графена и кобальта ранее наблюдалась для элементарной ячейки (2×2) Gr/Au/Co [4]. Расчет зонной структуры графена с расстоянием между графеном и монослоем золота, уменьшенным на $0,2$ Å от равновесного расстояния, также подтверждает магнитную природу запрещенной зоны. При этом значения магнитных моментов на атомах графена уменьшаются на два порядка и запрещенная зона оказывается закрытой.

Чтобы лучше понять зонную структуру ферримагнитного графена, антиферромагнитное (AFM), ферримагнитное (FIM) и ферромагнитное (FM) состояния были рассчитаны с помощью модели сильной связи в графене с использованием результатов ТФП. Эффективный гамильтониан можно записать в

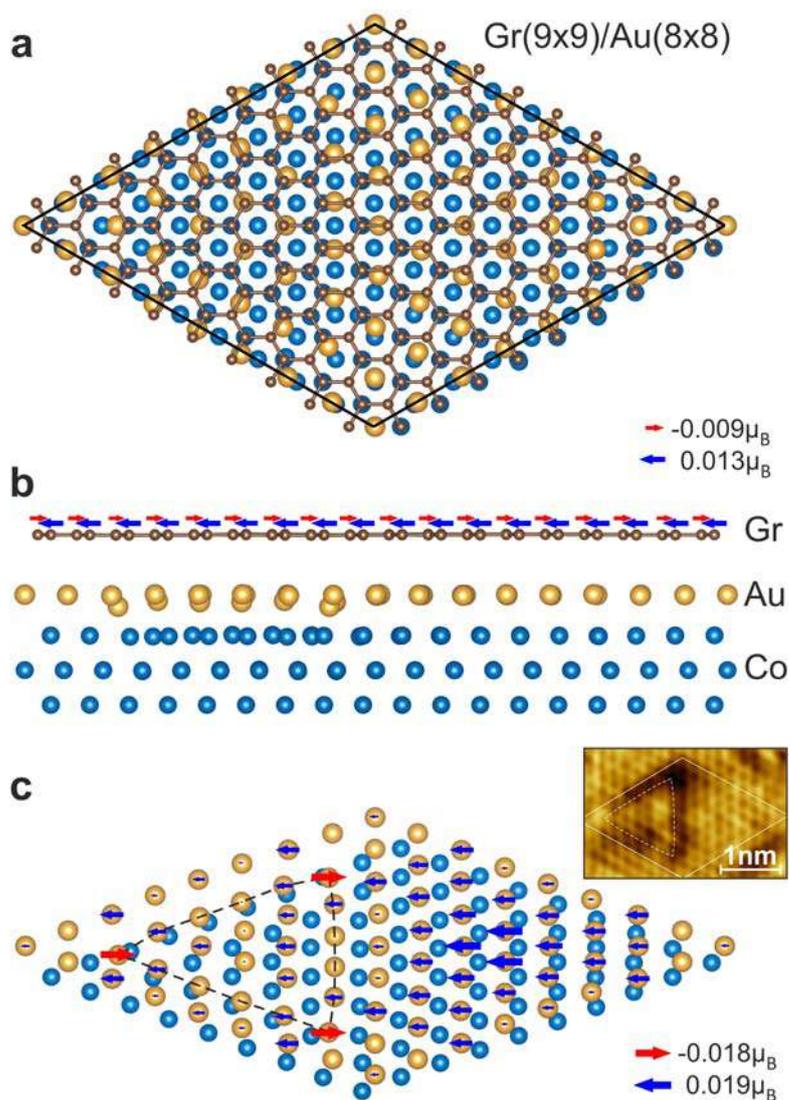


Рисунок 7.9 — Релаксированная элементарная ячейка структуры Gr/Au/Co с петлевой дислокацией: вид сверху (a), вид сбоку (b) и изометрический вид петлевой дислокации Au-Co под графеном (c). Петлевая дислокация отмечена пунктирной линией на панели (c) и на СТМ изображении на вставке. Размеры стрелок пропорциональны значениям атомных магнитных моментов на атомах золота и углерода. В легенды включены стрелки, указывающие максимальные магнитные моменты в двух противоположных направлениях для графена и петлевой дислокации Au-Co. Намагниченность слоя Co направлена вправо.

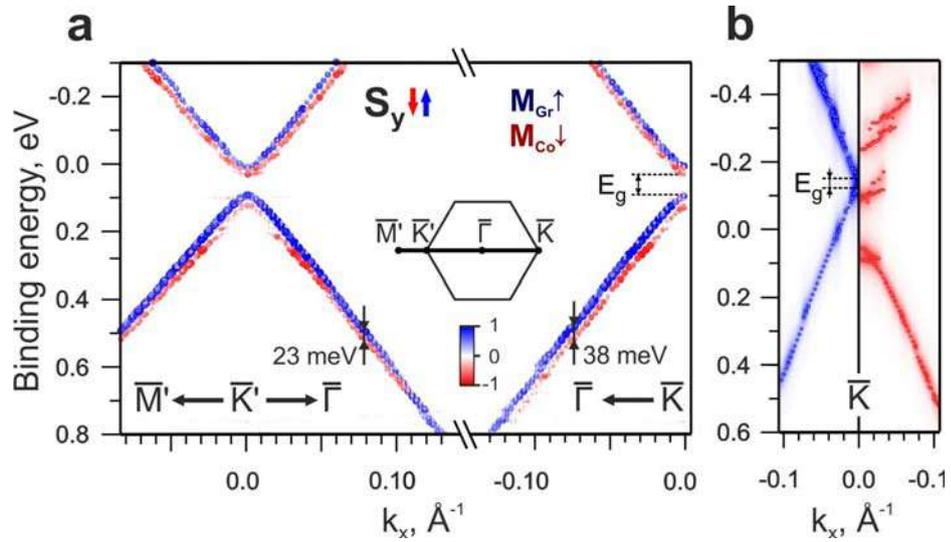


Рисунок 7.10 — (а) Развернутая (9×9) зонная структура Gr/Au/Co вблизи противоположных \bar{K}' и \bar{K} точек. Размер и цвет символов представляют собой спектральный вес Блоха для спиновой компоненты S_y . (б) Развернутая (9×9) зонная структура графен/Au/Co без дислокационной петли. Спектральные веса использовались для моделирования ФЭСУР, в котором зоны были уширены с использованием функции Лоренца с полушириной 0,02 эВ. В обоих расчетах слой кобальта намагничивался в плоскости, перпендикулярной направлению $\bar{\Gamma}\bar{K}(\bar{K}')$. $M_{Gr} \uparrow$ и $M_{Co} \downarrow$ обозначают направления намагничивания слоев графена и кобальта, соответственно.

виде:

$$\begin{aligned}
 H = & -t \sum_{\langle i,j \rangle \alpha} (\hat{c}_{i\alpha}^\dagger \hat{c}_{j\alpha} + h.c.) + U \sum_i (\hat{n}_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \hat{n}_{i\downarrow} n_{i\uparrow}) + \\
 & it_R \sum_{\langle i,j \rangle \alpha, \alpha'} (\hat{c}_{i\alpha}^\dagger [\boldsymbol{\sigma}_{\alpha, \alpha'}^s \times \tilde{\mathbf{d}}_{ij}]_z \hat{c}_{j\alpha'} - h.c.),
 \end{aligned} \tag{7.1}$$

где i, j обозначают узлы ближайших соседей в подрешетке A(B), фермионный оператор $\hat{c}_{i\alpha}^\dagger$ ($\hat{c}_{i\alpha}$) создаёт (уничтожает) электрон в i узле со спином α (\uparrow, \downarrow), и аналогичный для узла j , t – параметр перескока, U – сила отталкивания электронов в узле, имитирующая обменное взаимодействие с подложкой, $\hat{n}_{i\alpha}$ – оператор спиновой плотности ($\hat{n}_{i\alpha} = \hat{c}_{i\alpha}^\dagger \hat{c}_{i\alpha}$) и $n_{i\alpha}$ – число заполнения среднего поля, t_R – константа спин-орбитального взаимодействия Рашбы, где \mathbf{d}_{ij} – вектор решетки, указывающий из узла j в узел i ($\tilde{\mathbf{d}}_{ij}$ – соответствующий единичный вектор), и $\boldsymbol{\sigma}^s$ – вектор матриц Паули.

С модельным гамильтонианом возможны три случая намагничивания графена, как показано на рис. 7.11: AFM, FIM и FM. Очевидно, что AFM

упорядочение приводит к открытию запрещенной зоны. С другой стороны, наличие ненулевой намагниченности графена в FIM фазе приводит к уменьшению величины щели, которая полностью закрывается в FM фазе, но с ростом намагниченности усиливается обменное расщепление. Основное различие фаз AFM и FIM с взаимодействием Рашбы связано с отсутствием или наличием асимметрии спинового расщепления вблизи $\bar{K}(\bar{K}')$ точек. На рис. 7.11 (d) показаны результаты расчетов методом сильной связи со слабым и сильным взаимодействием Рашбы, которые лучше всего согласуются с ТФП и экспериментальными результатами. Таким образом, мы имеем конкурирующие вклады взаимодействия Рашбы и обменного взаимодействия, приводящие к асимметрии спинового расщепления относительно $\bar{\Gamma}$ точки.

Используя гамильтониан сильной связи с подобранными параметрами, были рассчитаны кривизны Берри и числа Черна для намагниченности в плоскости поверхности для анализа возможности реализации эффектов Холла [6]. Несмотря на то, что числа Черна равны нулю, кривизны Берри для всех зон имеют дипольную структуру и противоположные знаки для долин \bar{K} и \bar{K}' . Расчет холловской проводимости (рис. 7.11 (e)) с учетом вероятности оптических переходов показал наличие устойчивого эффекта Холла при использовании света с циркулярной поляризацией. Это явление связано с наличием дипольной структуры кривизн Берри вблизи точек $\bar{K}(\bar{K}')$ и неравновесным фотовозбуждением в этих областях.

Таким образом, мы показали существование ферромагнитного упорядочения в n -графене на поверхности Au/Co с петлевыми дислокациями и с однородной намагниченностью на подрешетках графена. Подобное магнитное упорядочение системы, как оказалось, приводит к появлению запрещенной зоны в \bar{K} и \bar{K}' точках графена и асимметрии его спиновой структуры. Результаты расчетов методом сильной связи хорошо согласуются с данными спин-ФЭСУР, показывая возможность реализации эффекта Холла циркулярного дихроизма.

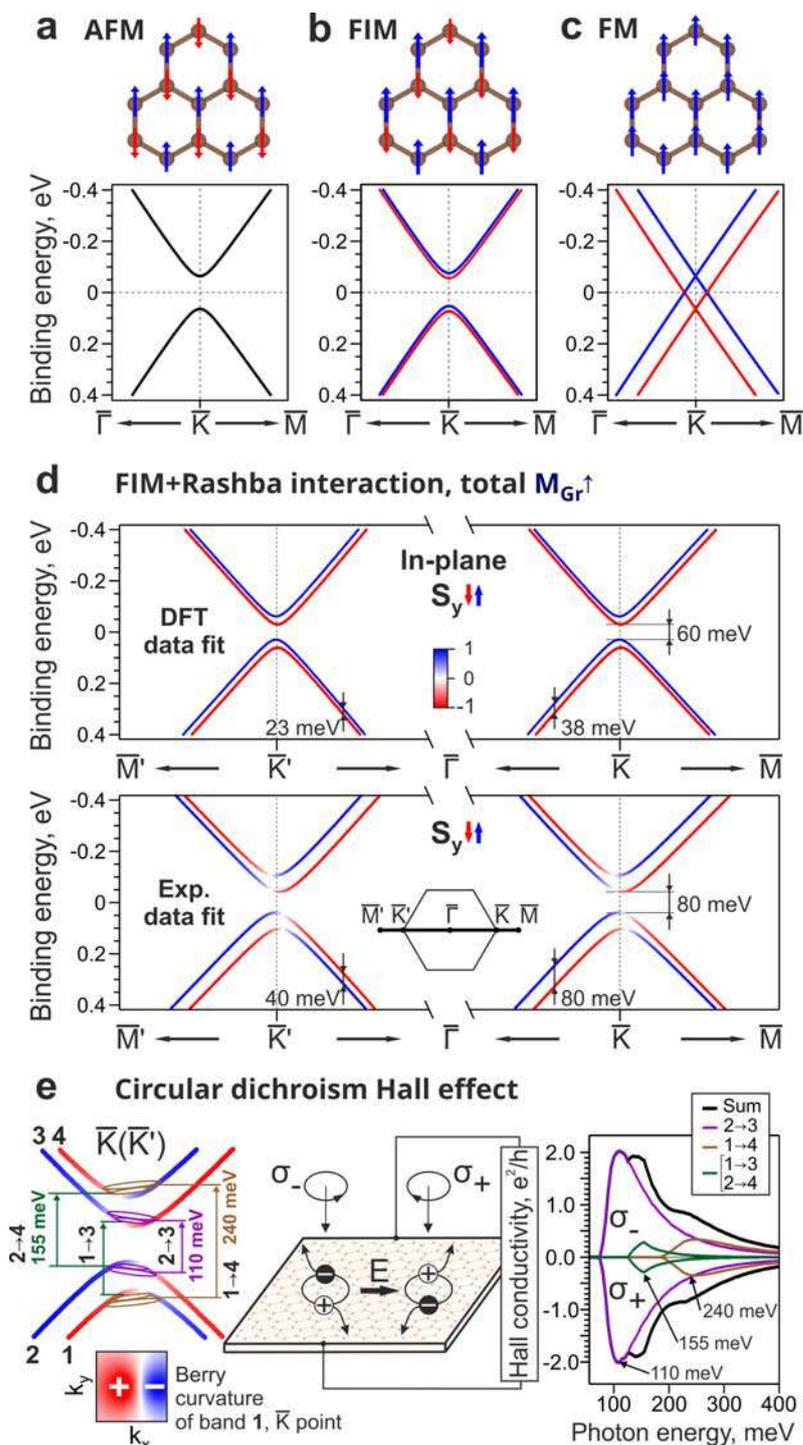


Рисунок 7.11 — Зонные структуры, рассчитанные вблизи \bar{K} (\bar{K}') точек с использованием модельного гамильтониана для различных намагниченностей графена и без учета спин-орбитального взаимодействия: AFM (a), FIM (b) и FM (c). На панели (d) показан случай FIM с взаимодействием Рашбы, соответствующий ТФП и экспериментальным данным. (e) Схематическая иллюстрация эффекта Холла циркулярного дихроизма с левой (σ_-) и правой (σ_+) поляризациями света. Максимумы на холловской кривой проводимости наблюдаются за счет включения новых межзонных переходов с ростом энергии фотонов. Для модельной кривой спектральной плотности мощности использовалась прямоугольная форма с $\Delta E/\hbar\omega = 10\%$. Расчеты выполнены А.В. Ерыженковым.

7.2.1 Роль петлевых дислокаций в формировании ферромагнетизма в графене

В данном параграфе представлены результаты исследований устойчивости ферромагнитного упорядочения на подрешетках графена, расположенного на Au/Co(0001), по отношению к возможным структурным изменениям в реальной системе: формирование петлевых дислокаций различного размера под графеном и появление дополнительных атомов кобальта и золота вблизи графена. Необходимость исследования данного вопроса подтверждается результатами диссертационной работы Л. П. Нильсен [537], где обсуждается наличие атомов никеля на поверхностном сплаве, вытесненных из верхнего атомного слоя никеля при сплавлении, и продемонстрировано формирование петлевых дислокаций различного размера для монослоя Au на Ni(111). С другой стороны, в работах [18; 466] сообщалось о наличии поверхностных фаз с кластерами золота под графеном и остаточными кластерами золота на поверхности графена после интеркаляции, которые могут влиять на электронную структуру графена. Таким образом, изучение роли структурных отличий синтезированной системы от модельной является актуальной задачей.

На рисунке 7.12 (а) показана картина ДМЭ с периодичностью суперструктуры $\sim (9 \times 9)$. Хорошо известно, что монослои благородных металлов (Ag, Au) сплавляются с переходными металлами (Ni, Co, Cu) с образованием петлевых дислокаций треугольной формы [4; 535; 537; 538]. Размер отдельно взятой дислокации зависит от количества вытесненных атомов из интерфейсного слоя переходного металла при ее образовании [535; 537]. Как видно на рис. 7.12 (b), петлевые дислокации, сформированные под графеном, носят периодический характер на достаточно больших площадях образца, но могут иметь два размера – с одним и тремя атомами золота в центре петлевой дислокации. Как и в работе [537], петлевые дислокации с тремя атомами золота в ее центральной части являются наиболее встречаемыми на поверхности. На рисунках 7.12 (c,d) показаны карты интенсивности ФЭСУР в направлении $\bar{\Gamma}\bar{K}$ поверхностной зоны Бриллюэна. Можно отметить, что в электронной структуре дираковского конуса графена наблюдается запрещенная зона E_g . С целью исследования электрон-

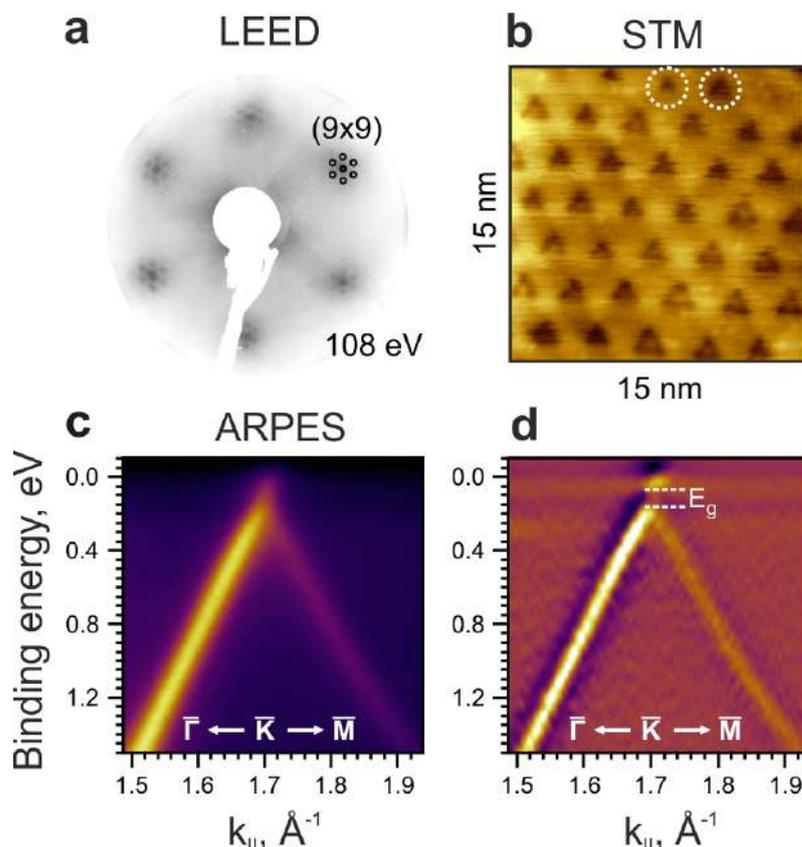


Рисунок 7.12 — (a) ДМЭ картина системы Gr/Au/Co/W(110). (b) Изображение поверхности, полученное методом сканирующей туннельной микроскопии. Петлевые дислокации различного размера отмечены окружностями с пунктирными линиями. (c) ФЭСУР карта в направлении $\bar{\Gamma}\bar{K}\bar{M}$ зоны Бриллюэна и (d) ее вторая производная по энергии.

ной структуры графена и анализа величины запрещенной зоны были проведены теоретические расчеты.

Проведенные ТФП расчеты электронной структуры системы Gr/Au/Co(0001), с периодом (9×9) и содержащей петлевые дислокации, показали, что графен характеризуется ферромагнитным порядком на А и В подрешетках. Результаты расчетов представлены на рис. 7.13. При структурной оптимизации узловые атомы золота в дислокации смещаются ближе к кобальтовому слою, и их магнитные моменты оказываются сонаправленными с намагниченностью кобальтового слоя. Большинство остальных атомов золота по периметру ячейки и в ее правой части намагничены против магнитных моментов атомов кобальта. В ячейке без петлевой дислокации, построенной на основе структурно оптимизированной ячейки с петлевой дислокацией с расстоянием Gr-Au равным $3,4 \text{ \AA}$, ферромагнитного упорядочения в слое золота не наблюдается (рис. 7.13 (c)). В этом случае все атомы золота имеют магнитные моменты сонаправленные с

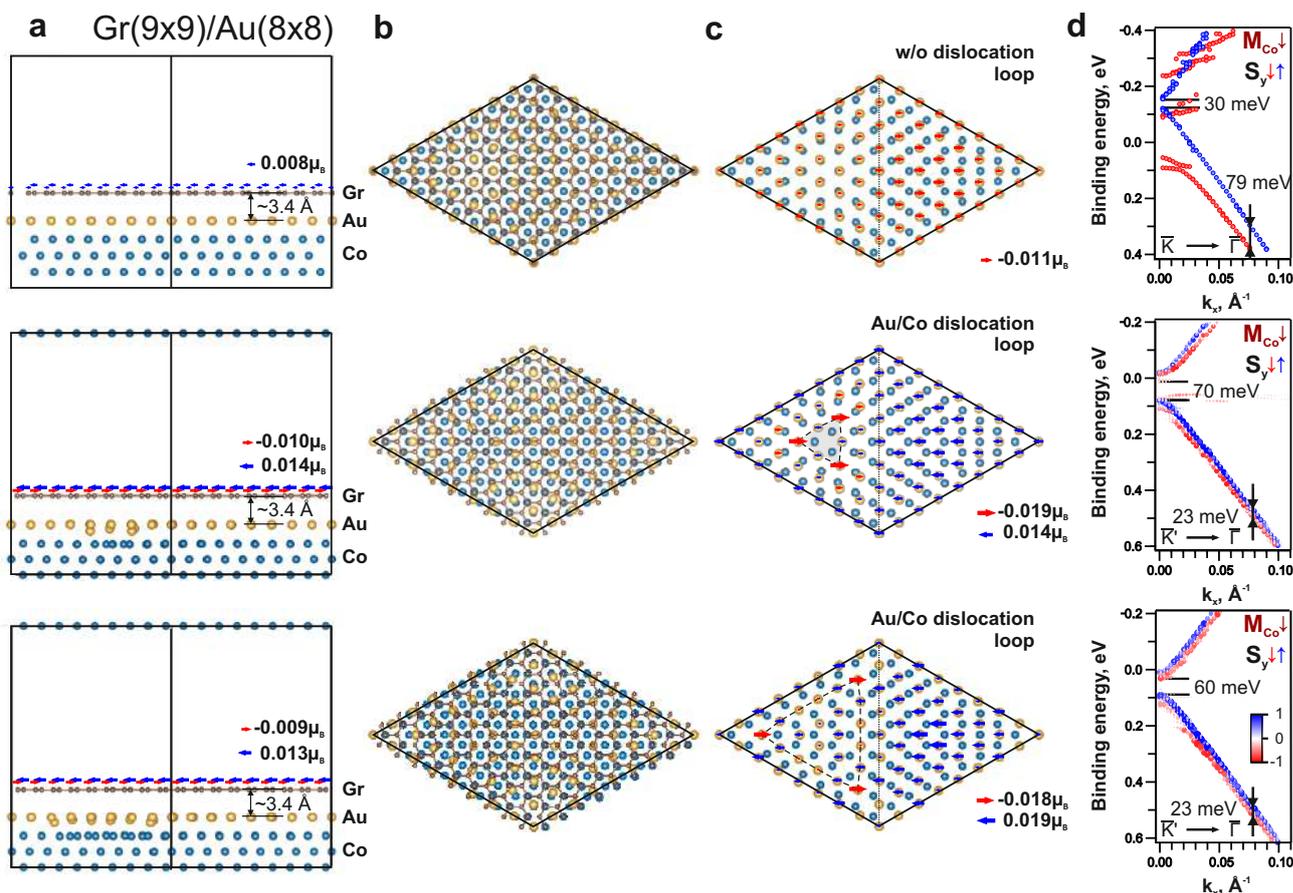


Рисунок 7.13 — Элементарные ячейки системы Gr(9×9)/Au(8×8)/Co(0001) без петлевой дислокации и с петлевыми дислокациями различных размеров: (a) вид сбоку, (b) вид сверху и (c) вид на интерфейс Au-Co под графеном. (d) Соответствующая развернутая (9×9) электронная структура в окрестности \bar{K} и \bar{K}' точек. Размер и цвет символов показывают спектральный вес Блоха для S_y компоненты спина.

магнитными моментами в слое кобальта. Теперь, если рассмотреть магнитные моменты на атомах графена для представленных ячеек, то можно заметить, что ферромагнитное упорядочение в слое графена присутствует только в ячейках с петлевыми дислокациями (рис. 7.13 (a)). Как видно на рис. 7.13 (d), ферромагнитное упорядочение в графене приводит к появлению запрещенной зоны в \bar{K} точках графена. Напротив, для ячейки без петлевой дислокации наблюдается сильная гибридизация с d состояниями кобальта, а запрещенная зона составляет не более 30 мэВ. Полученные теоретические результаты подтверждаются данными спин-ФЭСУР, по которым величина запрещенной зоны составляет 80 ± 25 мэВ (рис. 7.12 (c) и (d)).

Граница (монослой Au)/Co(0001) с периодическими петлевыми дислокациями играет ключевую роль в передаче обменного взаимодействия на графен,

поскольку именно присутствие дислокаций в модели кардинальным образом меняет картину электронной структуры графена, создавая в нем запрещенную зону из-за взаимодействия по типу Хаббарда и неэквивалентности А и В подрешеток.

7.2.2 Модель устройства инфракрасного детектора циркулярно-поляризованного излучения на основе графена

Проблема детектирования циркулярно-поляризованного излучения является актуальной задачей в связи с развитием оптических технологий, квантовых вычислений и обработки информации. При этом обычные инфракрасные детекторы требуют дополнительного использования поляризаторов, чтобы регистрировать поляризованное излучение, что усложняет конструкцию и повышает стоимость устройства. Поэтому более эффективным способом является прямое детектирование циркулярно-поляризованного излучения на основе чувствительных к данному излучению материалов. Существуют материалы и гетероструктуры, чувствительные к излучению с циркулярной поляризацией. Благодаря особенностям электронного строения материалов падающее излучение приводит к возникновению электрических эффектов и оптоэлектрическому преобразованию, регистрация которых позволяет обнаружение циркулярно-поляризованного излучения. В связи с этим изучение и синтез подобных перспективных материалов имеет большое значение для целей оптоэлектроники и валлитроники. Известны работы по изучению хиральных гетероструктур на основе CoPt , CuCl_4 , перовскитов PbI_x , чувствительных к циркулярно-поляризованному излучению в видимом диапазоне или ближнем инфракрасном диапазоне [539–541]. Также, известно техническое решение [542], в котором предложено использовать материалы на основе трехмерных вейлевских полуметаллов для генерации фототока при облучении циркулярно-поляризованным излучением. Недостатком использования данных материалов является низкая чувствительность к излучению в среднем инфракрасном диапазоне.

Известен способ определения знака циркулярной поляризации лазерного излучения [543] на основе явления поверхностного циркулярного фотогальванического эффекта в серебро-палладиевой резистивной пленке. Данный способ

позволяет регистрировать знак циркулярно-поляризованного излучения посредством измерения фотоэдс в рабочем диапазоне от ультрафиолета (0,25 мкм) до средней инфракрасной области (5 мкм). Недостатком этого способа является использование более толстых пленок из дорогостоящих драгоценных металлов и фоточувствительность материалов преимущественно в ультрафиолетовом и видимом диапазонах излучения, слабо затрагивая область среднего инфракрасного диапазона.

Перспективы использования двумерного материала графена в оптоэлектронных устройствах обусловлены наличием уникальных электронных и оптических свойств. Графен обладает высокой подвижностью носителей заряда, оптической прозрачностью, а также гибкостью, прочностью и устойчивостью к воздействию окружающей среды. Благодаря этому на сегодняшний день разработаны способы применения графена в солнечных элементах, светоизлучающих устройствах, сенсорных экранах, фотодетекторах и сверхбыстрых лазерах [544; 545]. Для детектирования циркулярно-поляризованного излучения известно техническое решение с использованием графена [546], в котором предложено использовать монослой графена, которые почти прозрачны для падающего излучения, благодаря чему происходит повышение эффективности переноса носителей заряда из поглощающего слоя SiGe. Известно также, что другие квазидвухмерные материалы, такие как черный фосфор (аллотропная модификация фосфора), монослой дихалькогенидов переходных металлов типа MX_2 находят широкое применение в оптоэлектронике среднего инфракрасного диапазона [547]. Однако применение графена в качестве активного элемента в подобных устройствах до сих пор оказывалось затруднительным.

На основе результатов проведенных исследований предложена модель устройства инфракрасного детектора циркулярно-поляризованного излучения на основе n -графена. Сущность предлагаемой модели устройства проиллюстрирована на рис. 7.11 (е). Справа показана теоретически рассчитанная зависимость поперечной холловской проводимости от энергии фотонов падающего излучения с циркулярной поляризацией. Верхняя кривая соответствует падающему излучению с отрицательной циркулярной поляризацией, а нижняя кривая – падающему излучению с положительной циркулярной поляризацией. Для спектральной плотности мощности падающего излучения была выбрана прямоугольная форма с $\delta E/\hbar\omega = 10\%$. Зависимость получена в результате расчетов методом сильной связи с выбором параметров для согласования с эксперимен-

тальными данными. Максимумы на кривой проводимости Холла наблюдаются из-за включения новых межзонных переходов с увеличением энергии фотонов. Суммарная кривая проводимости имеет несколько экстремумов и позволяет регистрировать холловское напряжение в широком диапазоне среднего инфракрасного излучения. При этом полярность напряжения Холла определяет знак преобладающей поляризации излучения. Таким образом, в заявленной модели устройства возможно будет регистрировать средний диапазон инфракрасного излучения с длинами волн от 15 мкм до 3 мкм (энергия излучения от 80 мэВ до 400 мэВ).

7.2.3 Влияние адатомов кобальта и золота

Для анализа влияния возможных структурных неоднородностей на электронную и спиновую структуру графена были выполнены ТФП расчеты для системы Gr/Au/Co с различными вариантами дополнительных атомов. Рассмотрим три основных случая.

1) Кластер из трех атомов кобальта под графеном, который может сформироваться при образовании петлевой дислокации минимальных размеров (см. рис. 7.14 (а)).

Как видно из рис. 7.14 (b), π состояния графена (отмечены пунктиром) сильно гибридизованы с d состояниями кобальта, дираковский конус оказывается разрушенным. При этом графен намагничен ферромагнитным образом по отношению к слою кобальта, с магнитными моментами на атомах углерода $\sim 0,9 \mu_B$.

2) Адатомы золота под графеном в результате избыточной интеркаляции (см. рис. 7.14 (с)).

Электронная структура графена для данного случая представлена на рис. 7.14 (d). Обнаружено, что для данной системы сохраняется ферромагнетизм в графеновой решетке с магнитными моментами $\sim 0.010 \div 0.011 \mu_B$ и $-(0.011 \div 0.012) \mu_B$ на подрешетках, дополнительный атом золота в ячейке приводит к увеличению расщепления Рашбы в области дираковского конуса до

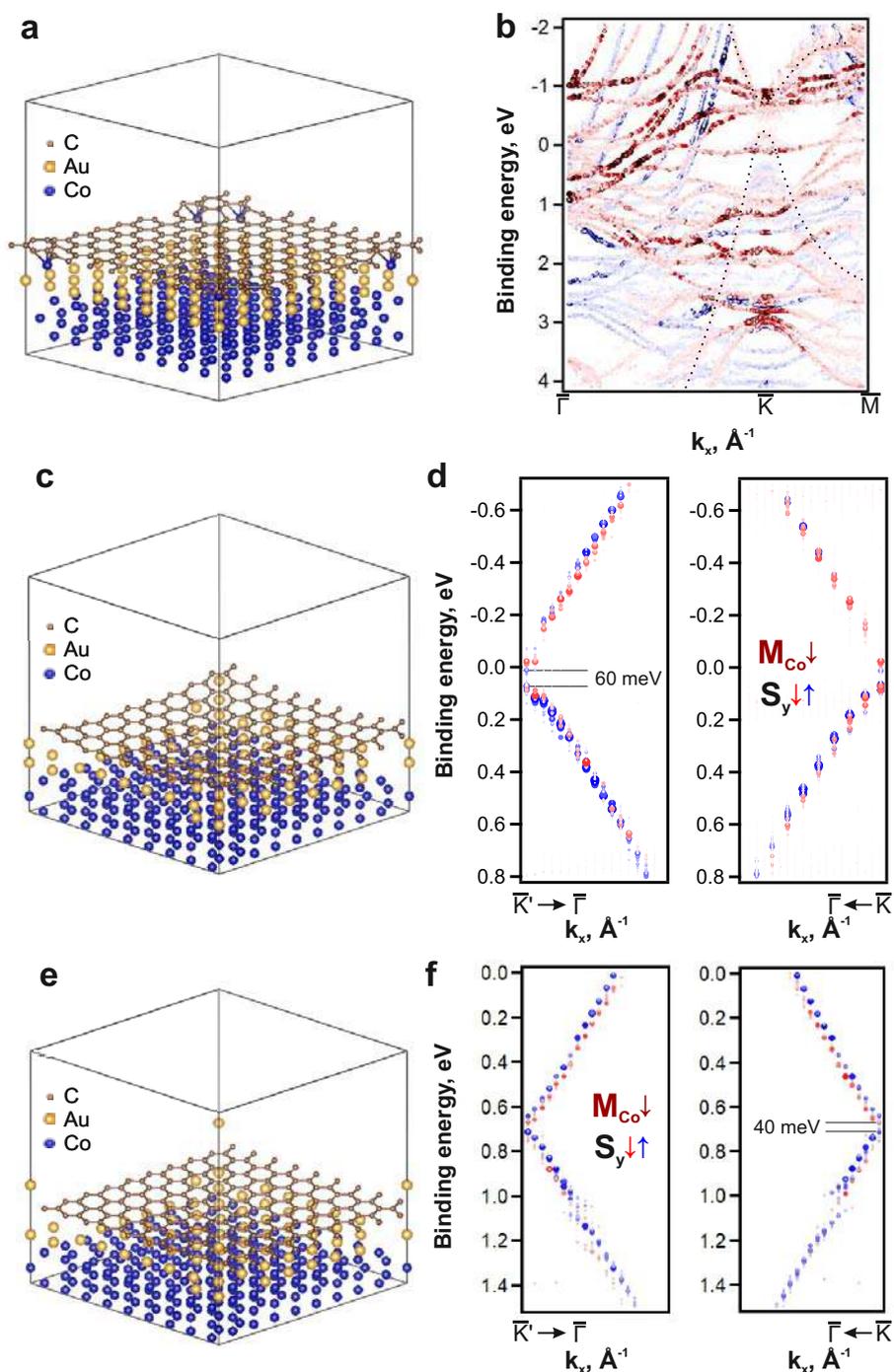


Рисунок 7.14 — Элементарные ячейки с дополнительными атомами: кобальта под графеном (а), золота под графеном (с) и золота над графеном (е). (b), (d) и (f) Соответствующая элементарным ячейкам, изображенным слева, развернутая электронная структура в окрестности \bar{K} и \bar{K}' точек. Графеновая π зона отмечена пунктиром на (b). Размер и цвет символов показывают спектральный вес Блоха для S_y компоненты спина.

~ 20 мэВ. Ширина запрещенной зоны составляет ~ 60 мэВ и появляется в результате антиферромагнитного взаимодействия в графене.

Хотелось бы отметить, что величина расщепления Рашбы в данном случае (~ 20 мэВ) все еще меньше экспериментального значения (~ 60 мэВ). Немаловажную роль в объяснении эффекта гигантского расщепления Рашбы могут играть корrugация слоя золота под графеном и вклад фононных колебаний графена.

3) Адатомы золота на графене, оставшиеся на поверхности после интеркаляции (см. рис. 7.14 (е)).

В данном случае увеличения расщепления Рашбы вблизи уровня Ферми не наблюдается, и оно составляет менее 7 мэВ. В отличие от предыдущего случая инверсия спина относительно $\bar{\Gamma}$ точки отсутствует, что свидетельствует о превалирующем вкладе обменного расщепления, величиной до ~ 50 мэВ. При этом, ферромагнитный порядок сохраняется, но доля антиферромагнитного взаимодействия уменьшается, что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны в точке Дирака до 40 мэВ. Аналогичное уменьшение доли антиферромагнитного упорядочения наблюдается и для случая приближенного к слою золота графена на $0,3 \text{ \AA}$ от равновесного состояния.

На основе проведенных исследований можно сделать вывод, что графен на петлевых дислокациях Au/Co различного размера характеризуется ферромагнитным упорядочением на его подрешетках. Наличие дополнительных адатомов золота под графеном усиливает индуцированное спин-орбитальное взаимодействие Рашбы в графене, но при этом не разрушает его ферромагнитное упорядочение. Управление количеством атомов золота над/под графеном может быть использовано для поиска оптимального соотношения между спин-орбитальным и обменным взаимодействиями для наблюдения квантового аномального эффекта Холла.

7.3 Сравнение *p*-графена и *n*-графена

Важно отметить, что свойства графена заметно зависят от атомарной плотности интеркалированного слоя Au. Для получения *n*-графена с образованием

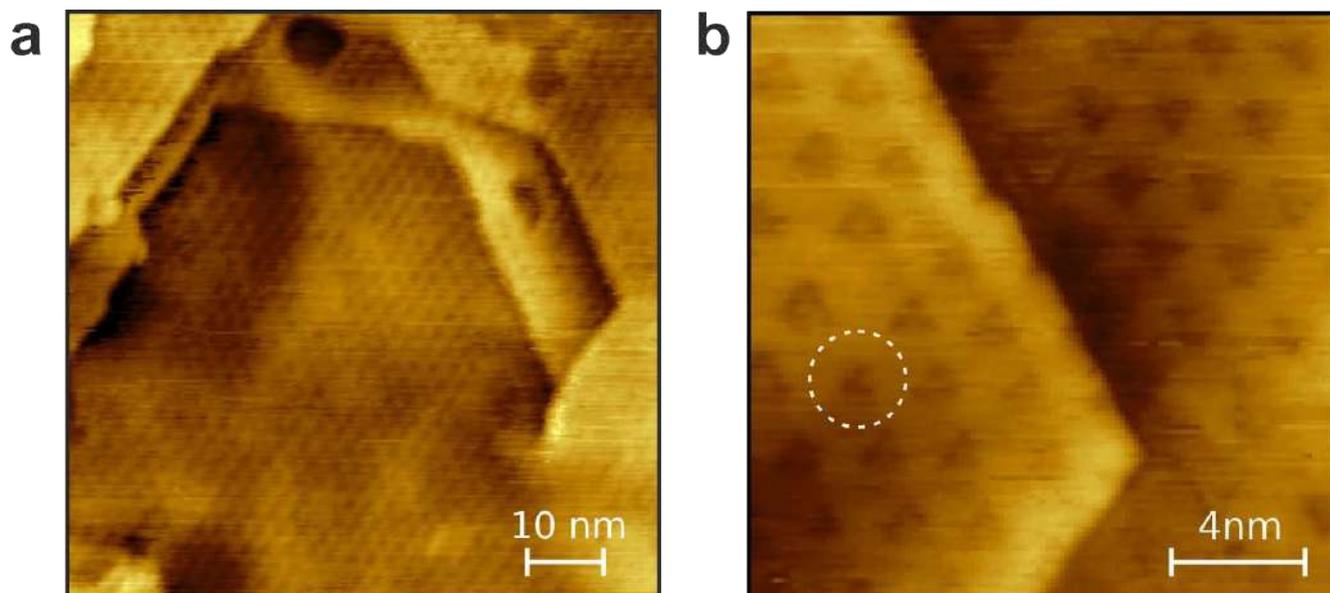


Рисунок 7.15 — СТМ изображения образца $n\text{-Gr/Au/Co(0001)/W(110)}$ на различных масштабах, параметры сканирования $V_t = 3$ мВ, $I_t = 4,5$ нА для (а), $V_t = 7$ мВ, $I_t = 5$ нА для (b).

упорядоченной (9×9) сверхструктуры адсорбировалось и интеркалировалось меньшее количество золота под графен, чем для получения p -графена. Это привело к проявлению совершенно новых свойств графена, а именно ферри-магнетизма на А и В подрешетках.

Выделим основные отличия двух систем с p -графеном и n -графеном:

1. меньшее количество адсорбированного и интеркалированного золота в случае n -графена. Для его получения напылялось $3,1 \text{ \AA}$ Au вместо $3,6 \text{ \AA}$, что привело к n -допированию графена после интеркаляции, вместо p -допирования. Сильная зависимость электронной структуры графена от количества интеркалированного золота также была продемонстрирована в работе [12].
2. различные периодичность и кристаллическое качество суперструктуры. Для n -графена на картине ДМЭ наблюдается периодичность (9×9) вместо (10×10) для p -графена с дифракционными рефлексами суперструктуры вплоть до второго порядка, что указывает на лучшее упорядочение по сравнению с p -графеном, для которого наблюдались только рефлексы первого порядка. Кроме того, для n -графена наблюдаются периодические петлевые дислокации на достаточно больших площадях образца (см. рис. 7.15). Увеличение спектрального веса графенового конуса Дирака по отношению к состояниям подложки связано

с лучшим кристаллическим совершенством синтезированной системы и меньшим количеством адсорбируемого золота. Спектральный вес конуса Дирака в случае p -графена был меньше из-за частичной разориентации графена и большего вклада состояний Au в ФЭСУР сигнал. Меньшее количество интеркалированного золота и, как следствие, формирование периодической структуры петлевых дислокаций с четко определенными размерами позволило получить новую систему с ферромагнитными свойствами.

3. различная асимметрия спинового расщепления, индуцированная спин-орбитальным и обменным расщеплением.
4. отсутствие/наличие ФЭСУР сигнала во второй зоне Бриллюэна вдоль направления \overline{KM} для p/n -графена показывает, что в случае p -графена симметрия A и B подрешеток не нарушается, а для случая n -графена нарушение симметрии косвенно подтверждает подрешеточный ферромагнетизм.

На рисунке 7.16 представлено сравнение данных для p - и n -графена. Для p -графена выявлены большая суммарная намагниченность графена и большее расщепление Рашбы, которые приводят к увеличению асимметрии расщепления. Если ограничить параметры сильной связи m_A и m_B максимальным абсолютным значением 0,013 (полученным в настоящей работе), то можно аппроксимировать экспериментальные данные, представленные на рис. 7.16 (а), с соответствующей асимметрией спинового расщепления и только чисто ферромагнитной фазой без открытия антиферромагнитной щели ($E_g = 0$ мэВ). При больших значениях параметров m_A и m_B по модулю можно достичь ферромагнитной фазы в соответствии с данными спин-ФЭСУР ($m_A = -0,01797$ и $m_B = 0,00515$ для $E_g = 50$ мэВ, $m_A = -0,02078$ и $m_B = 0,00798$ для $E_g = 80$ мэВ). Результаты расчета сильной связи для различных E_g представлены поверх данных ФЭСУР на рис. 7.16 (а). Тем не менее, ферромагнитная фаза со значительным увеличением атомных магнитных моментов на атомах углерода одной из подрешеток не подтверждается ТФП расчетами, в том числе с уменьшенным расстоянием между графеном и монослоем Au. По этой причине, можно предположить, что ферромагнитная фаза является наиболее вероятной для p -графена.

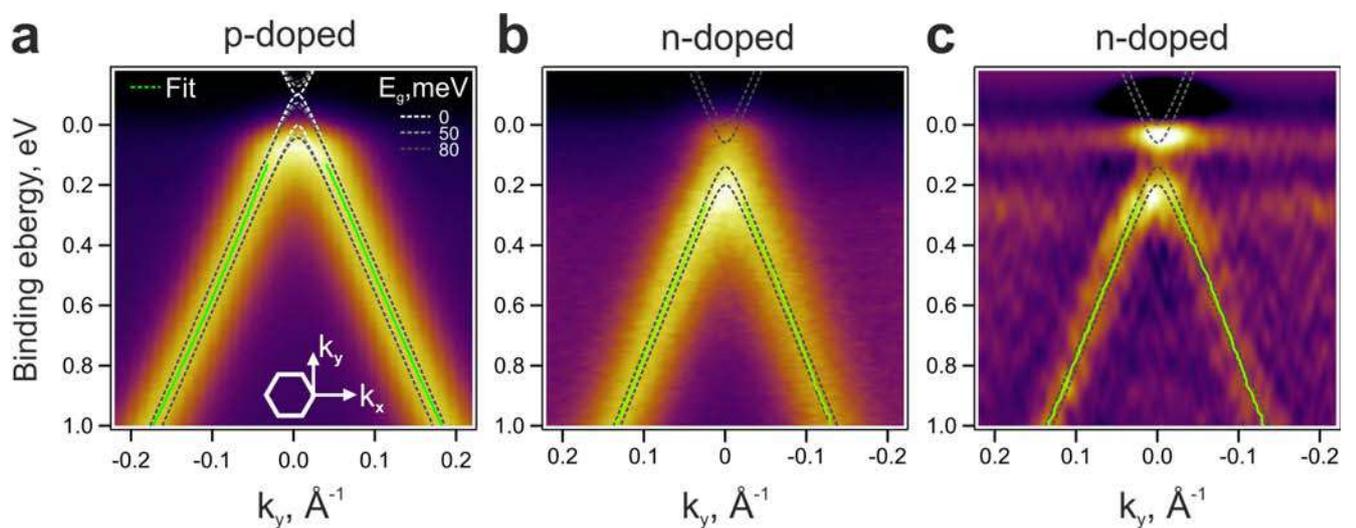


Рисунок 7.16 — Данные ФЭСУР для p -графена (а) и n -графена (б) с результатами расчета сильной связи для различных значений запрещенной зоны E_g . Вторая производная по энергии данных панели (б) показана на (с) для лучшей визуализации. Сплошные зеленые линии показывают результат аппроксимации кривых распределения квазиволнового вектора двумя пиками с функциями Лоренца.

7.4 Спектроскопические особенности двумерного магнетизма в графене и нижележащем монослое золота

Топологические поверхностные состояния (ТПС) в последние годы вызвали большой интерес в обществе физиков конденсированного состояния. ТПС были предсказаны и наблюдались в 2D и 3D топологических изоляторах, в которых спин и квазиимпульс связаны друг с другом и образуют геликоидальную спиновую текстуру в зоне Бриллюэна, подобную конусу Дирака. Другой класс материалов – топологические кристаллические изоляторы или полупроводники – может содержать одномерные топологические защищенные состояния на дефектах, таких как края ступеней и дислокации, которые соединяют объемные точки Ферми в импульсном пространстве [548–550]. Такие особенности, как высокая спиновая поляризация, устойчивость к магнитным возмущениям и температуре, делают ТПС подходящими для приложений спинтроники. Недавно в полупроводниках было показано, что спиновая текстура одномерных топологических состояний винтовой дислокации демонстрирует значительно более высокую степень спиновой когерентности, чем двумерное состояние спин-орбитального взаимодействия Рашбы/Дрессельхауса [548].

Металлические ТПС наблюдаются на поверхностях благородных металлов, таких как Au, Cu, Pt и Pd, что ранее считалось прототипом поверхностных состояний Шокли [551]. Они существуют в объемной запрещенной зоне благодаря нетривиальному \mathbb{Z}_2 индексу объема. Конусы Дирака глубоких d орбитальных поверхностных состояний наблюдались в Ag(111) и Au(111) [290]. Поскольку они обладают спиновой поляризацией верхнего и нижнего конусов Дирака, топологический характер состояний обсуждался с возможностью существования еще не открытых топологических инвариантов. Помимо благородных металлов, спин-поляризованные диракоподобные состояния были обнаружены на поверхности монокристалла W(110) (Глава 3). Сделанное предположение о топологических металлических состояниях нашло свое подтверждение спустя несколько лет в теоретической статье [263], несмотря на дальнейшее экспериментальное исследование тривиальных состояний вблизи $\bar{\Gamma}$ точки [261; 262]. Существование различных фермионных состояний в одном и том же топологическом металле не является противоречивым и было обнаружено для $\text{Hf}_2\text{Te}_2\text{P}$

с состояниями характерными как для сильного, так и для слабого топологического изолятора [552].

В наши дни поиск и исследование металлических топологических состояний является все еще актуальной задачей. Недавно сообщалось о линейной энергетической дисперсии поверхностного состояния Au в виде конуса Дирака в 1МС-Au/Pt(111) [553]. Это состояние находится в объемном континууме зон подложки Pt, что затрудняет его обнаружение. С другой стороны, в двумерном ферромагнетике Fe/W(110) обнаружена нетривиальная топология поверхности Ферми, возникшая в результате сложного взаимодействия между ферромагнетиком и тяжелым металлом с сильным спин-орбитальным взаимодействием [102].

Графен при контакте с квазидвумерным слоем, состоящим из ферромагнитного и тяжелого металлов, также приобретет топологические свойства, и в случае внеплоскостной намагниченности фаза КАЭХ была теоретически предсказана в работе [451].

В этом разделе будут исследованы особенности диракоподобных состояний на границе между монослоем Au и Co(0001) с петлевыми дислокациями, проанализирована их модификация для различных систем и установлена связь с двумерным ферромагнетизмом в графене и нижележащем монослоем Au. Существование спин-поляризованных состояний вблизи $\bar{\Gamma}$ точки, а также наличие энергетической запрещенной зоны в локальной плотности состояний графена является убедительным свидетельством подрешеточного ферромагнетизма. Важным подтверждением ферромагнетизма в графене будет сравнение экспериментальных СТС кривых и теоретических кривых локальной плотности состояний (LDOS) для намагниченности, перпендикулярной поверхности образца. Будет показано, что для ферромагнитного графена методом СТМ возможно измерить только одну подрешетку графена, а наличие дефектов в виде остаточных кластеров золота не влияет на ферромагнитное состояние графена.

Будет показано, что наблюдаемые конические состояния остаются устойчивыми при контакте с графеном, но не характерны для системы без петлевых дислокаций. Представленные экспериментальные и теоретические результаты позволяют рассматривать их как металлические ТПС, размещенные в поверхностном сплаве Au и Co с периодической петлевой дислокационной структурой.

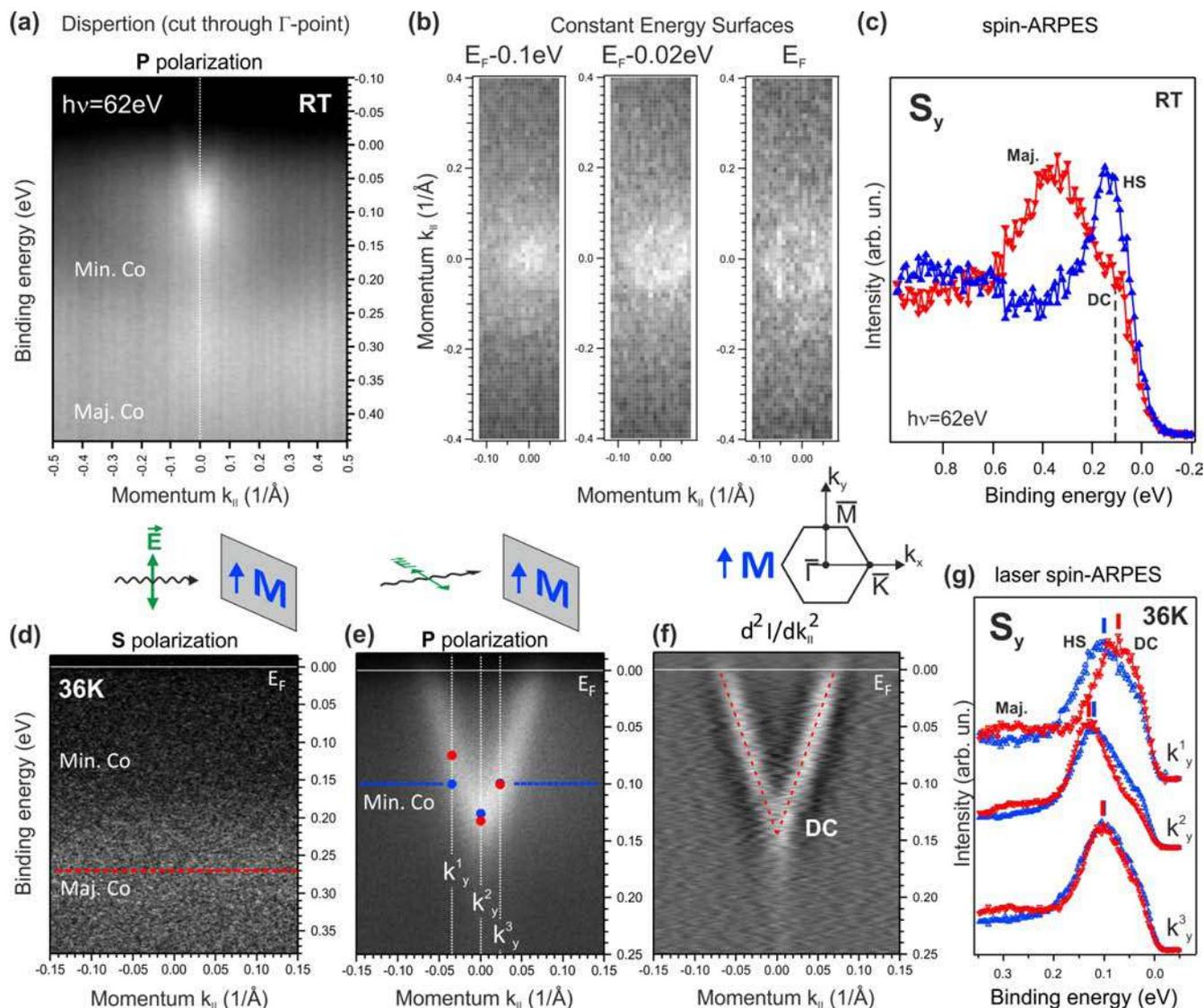


Рисунок 7.17 — Электронная структура интерфейсных состояний в точке $\bar{\Gamma}$ в графен/Au/Co, измеренная с помощью синхротронного (a-c) и лазерного (d-g) излучения. Спектры со спиновым разрешением, измеренные для определенных углов излучения, показаны на (c) и (g). Энергия фотонов составляет 62 эВ (a-c), 6,3 эВ (d) и 6,39 эВ (e-g).

7.4.1 Конические состояния в $\bar{\Gamma}$ точке

В ходе экспериментального исследования синтезированной системы Gr/Au/Co(0001)/W(110) были выявлены новые особенности электронной структуры в $\bar{\Gamma}$ точке поверхностной зоны Бриллюэна. На рисунке 7.17 представлена характеристика синтезированной системы экспериментальными методами ФЭСУР и спин-ФЭСУР с использованием синхротронного и лазерного излучений. Обнаружены интерфейсные состояния с линейным конусом в $\bar{\Gamma}$ точке по-

верхностной зоны Бриллюэна (отмечены на рисунке как “DC”). Согласно спин-разрешенным спектрам, эти конические состояния являются спин-поляризованными с такой же проекцией спина, как и у majority спиновой зоны кобальта (намагниченность слоя в плоскости поверхности), но расположены в области локализации minority зоны кобальта. Следует отметить, что эти состояния обладают сильным линейным магнитным дихроизмом. Как показано на вкладках (d) и (e) рис. 7.17, их довольно сложно обнаружить на картах интенсивности ФЭСУР с использованием *s*-поляризации, при этом состояния имеют максимальную интенсивность при *p*-поляризации. Интенсивность majority зоны наоборот максимальная при *s*-поляризации и минимальная при *p*-поляризации. Установлено, что дихроизм напрямую связан с направлением намагниченности системы, которое определяется намагниченностью слоя кобальта и не зависит от кристаллографической ориентации образца относительно плоскости фотоэлектронной эмиссии. Если вектор E падающего фотона параллелен направлению намагниченности слоя кобальта, то состояния подобные конусу Дирака имеют минимальную, практически нулевую интенсивность, а если он перпендикулярен, то максимальную интенсивность. Следует отметить, что помимо спин-поляризованного конуса электронных состояний в спектрах обнаруживается спин-поляризованный пик вблизи максимума пика minority зоны кобальта и с той же спиновой поляризацией (отмечен как “HS”). Его дисперсия имеет меньший наклон и противоположную спиновую поляризацию. На рис. 7.18 видно, что данное состояние значительно ослабляется для больших значений k_{\parallel} за пределами области локализации конических состояний. Спин-разрешенные измерения состояний кобальта (см. рис. 7.18) однозначно определяют направление намагниченности слоя кобальта, а именно, вдоль $\bar{\Gamma}\bar{M}$ направления, вдоль оси \vec{y} . Таким образом, данные измерения устанавливают точную пространственную связь между вектором намагниченности образца и вектором поляризации падающего излучения. Далее, мы рассмотрим ТФП расчеты систем с петлевыми дислокациями для обсуждения природы наблюдаемых состояний.

Расчеты ТФП, представленные на рис. 7.19, подтверждают существование состояний подобных конусу Дирака, как в системе Au/Co, так и в системе Gr/Au/Co. На панелях (d) и (e) в области, отмеченной черным прямоугольным прямоугольником, наблюдаются состояния, не обнаруженные при расчете тонкого слоя кобальта без монослоя золота и графена (сплошные линии на рисунке, граница проецированных объемных зон кобальта показана зеленой линией).

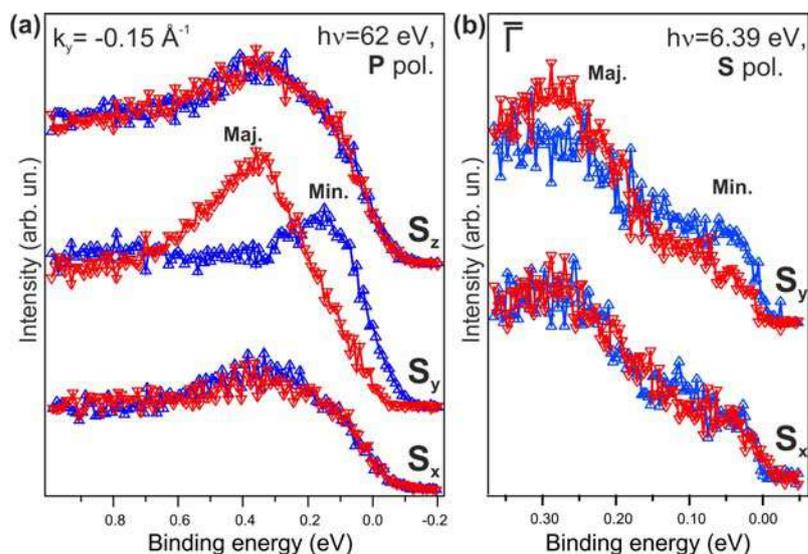


Рисунок 7.18 — Спин-разрешенные спектры d состояний вблизи $\bar{\Gamma}$ точки при использовании синхротронного (a) и лазерного излучений (b).

Очевидно, что состояния образуются в результате гибридизации d состояний кобальта и sp состояний золота. В связи с локализацией диракоподобного состояния с minority спином в запрещенной зоне для объемного Au(111) и Co(0001), состояние является поверхностным состоянием с отсутствием дисперсии при изменении энергии фотонов и максимумом интенсивности относительно интенсивности состояний подложки Co около 60 эВ. Как видно из рис. 7.20, электронная структура системы с остаточным количеством адсорбированного золота на поверхности графена после интеркаляции включает в себя помимо диракоподобных состояний и хорошо известные поверхностные состояния Au(111) с параболической дисперсией. Можно предположить, что появление поверхностных состояний Au(111) связано с формированием упорядоченных островков Au(111) на графене. Следует отметить, что интерфейсные состояния характерны только для ячеек с петлевой дислокацией и ферромагнитным упорядочением в слое Au. Расчет ячейки без дислокации (см. рис. 7.21) показал, что ферромагнитное упорядочение сменяется на ферромагнитное с неравномерным распределением магнитных моментов на атомах золота в левой и правой частях ячейки вследствие уменьшения расстояния между атомами золота и ближайшими соседними атомами кобальта. При этом, состояния с линейной дисперсией вблизи уровня Ферми отсутствуют. Форма дисперсии состояния с minority проекцией спина становится похожей на таковую для объемных состояний Co (см. рис. 7.19 (d)). Состояние с majority проекцией спина сдвигается в сторону больших энергий связи, что согласуется с переходом к ферромагнитному состоянию

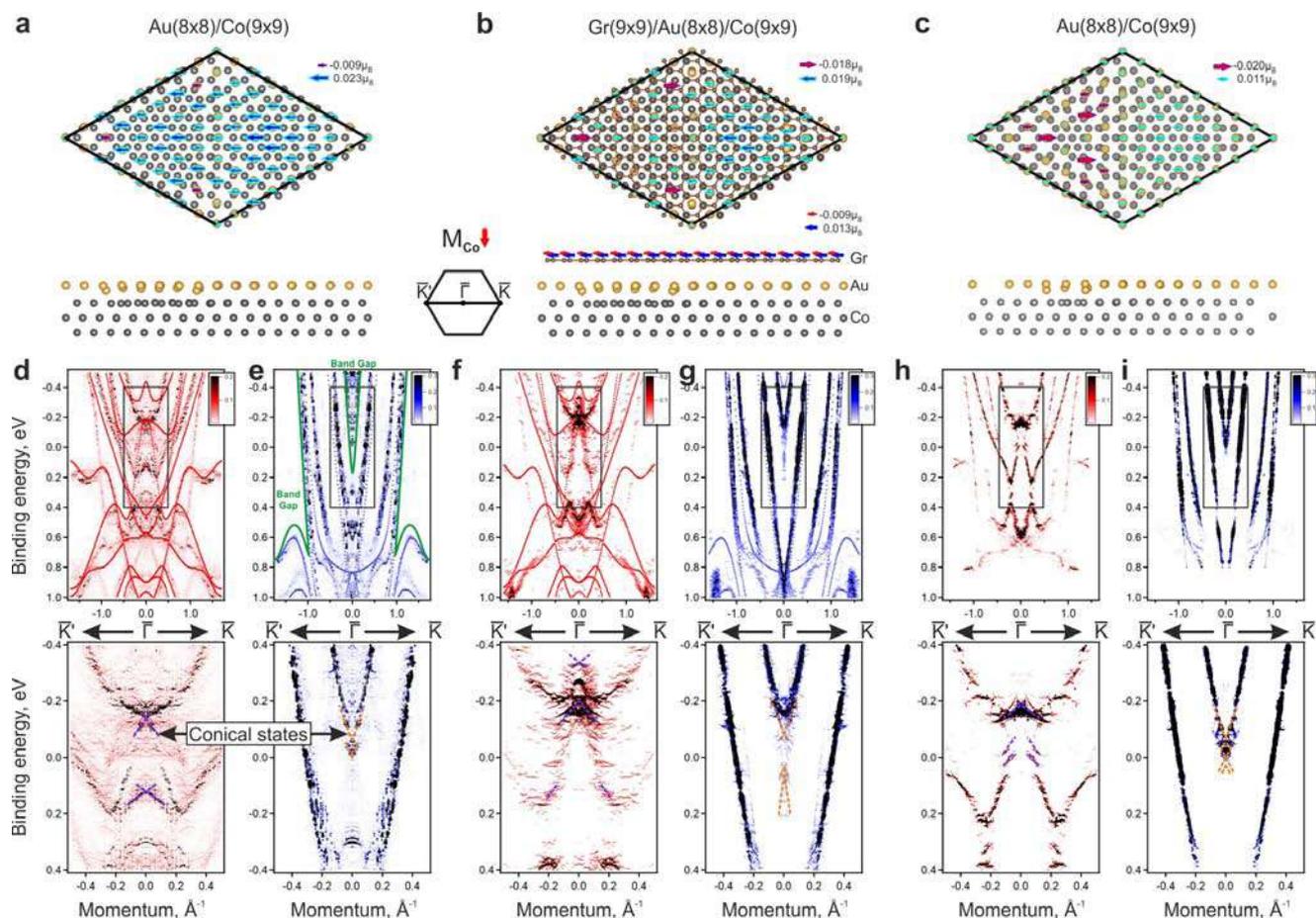


Рисунок 7.19 — Элементарные ячейки систем после оптимизации структуры: Au/Co с дислокационной петлей, окружающей центр кластера Au из 6 атомов (a), та же ячейка с графеном сверху (b) и Au/Co с дислокационной петлей, окружающей кластер Au нулевого размера (c). Размеры стрелок пропорциональны значениям атомных магнитных моментов на атомах золота и углерода. В легенды включены стрелки, указывающие максимальные магнитные моменты в двух противоположных направлениях для графена и дислокационной петли Au-Co. Намагниченность слоя Co направлена вправо. Чертежи элементарных ячеек созданы с помощью программного обеспечения VESTA [554]. (d-i) Развернутые зонные структуры в окрестности $\bar{\Gamma}$ точки для элементарных ячеек, показанных выше. Размер и цвет символа представляют спектральный вес Блоха для компонент со спином- \uparrow и \downarrow (показан в бело-сине-черной и бело-красно-черной палитрах, соответственно).

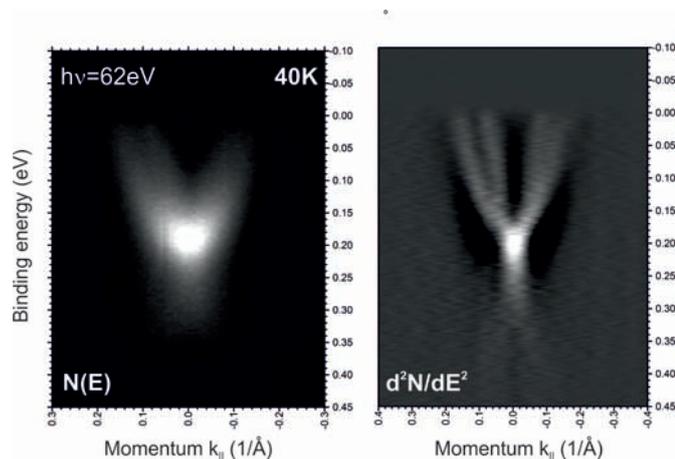


Рисунок 7.20 — Электронная структура интерфейсных состояний в $\bar{\Gamma}$ точке в графен/Au/Co после адсорбции $3,5 \text{ \AA}$ Au и интеркаляции под графен.

Au. Таким образом, наличие диракоподобных состояний вблизи уровня Ферми подтверждает ферромагнитное упорядочение в слое золота как с графеном, так и без него.

Для подтверждения существования интерфейсных состояний в системе Au/Co без графена был проведен отдельный эксперимент, результаты которого представлены на рис. 7.22. На тонкую пленку 132 \AA Co(0001) на W(110) было произведено осаждение $2,3 \text{ \AA}$ золота с последующим отжигом при температуре $400 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 35 мин. Картина дифракции содержит суперструктуру $\sim (10 \times 10)$. Известно, что адсорбция $0,8 \text{ MC}$ Au на Ni(111) с последующим отжигом при температурах выше $150 \text{ }^\circ\text{C}$ должна приводить к образованию петлевых дислокаций $\sim (10 \times 10)$. В случае с подложкой Co(0001) мы наблюдаем аналогичную периодичность. Как видно из карты интенсивности ФЭСУР, диракоподобные состояния были обнаружены в данной системе без графена. Графен является защитным слоем для поверхностного сплава Au-Co при экспозиции на атмосферу. Электронная структура, включая интерфейсные состояния, может быть восстановлена после обезгаживания образца в камере при температурах $\sim 300 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$.

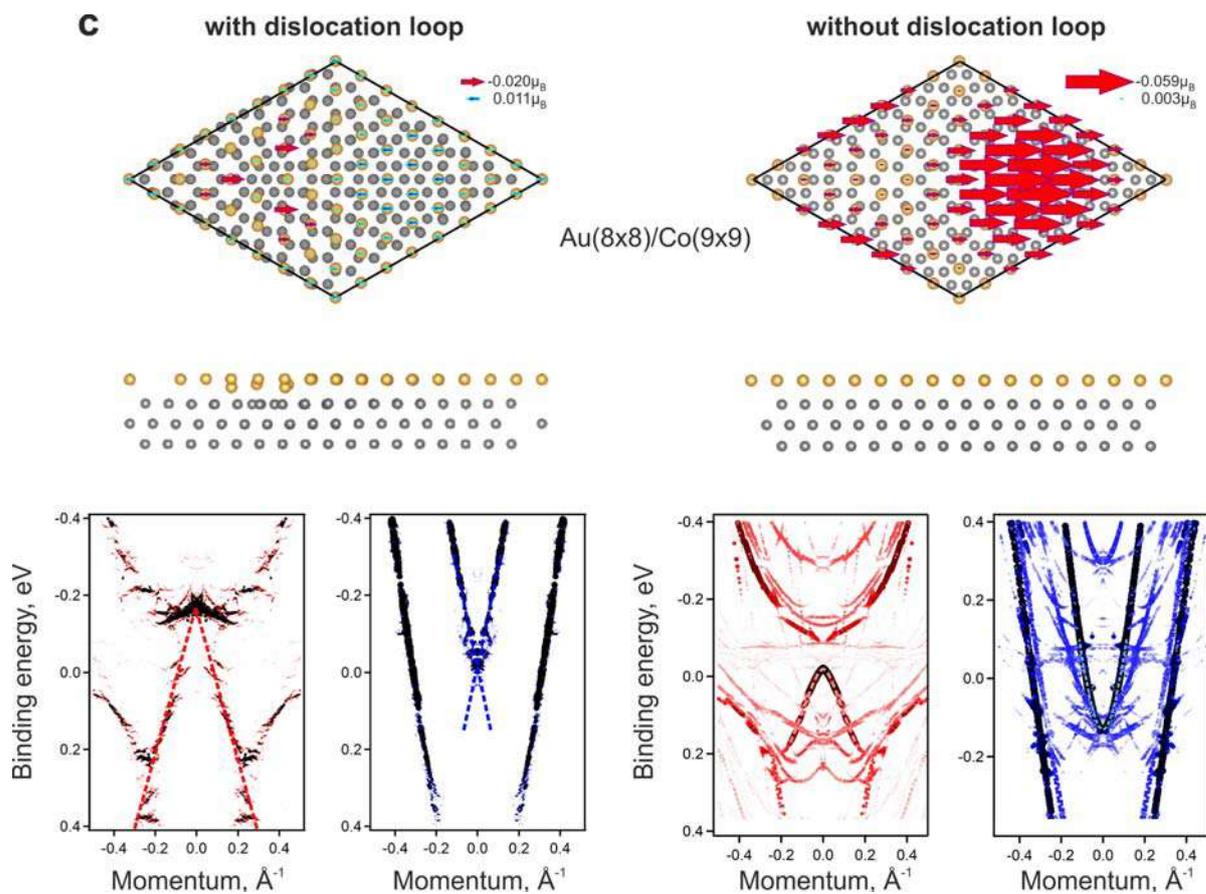


Рисунок 7.21 — Сравнение электронной структуры системы Gr/Au/Co вблизи $\bar{\Gamma}$ точки для случаев с петлевой дислокацией и без нее.

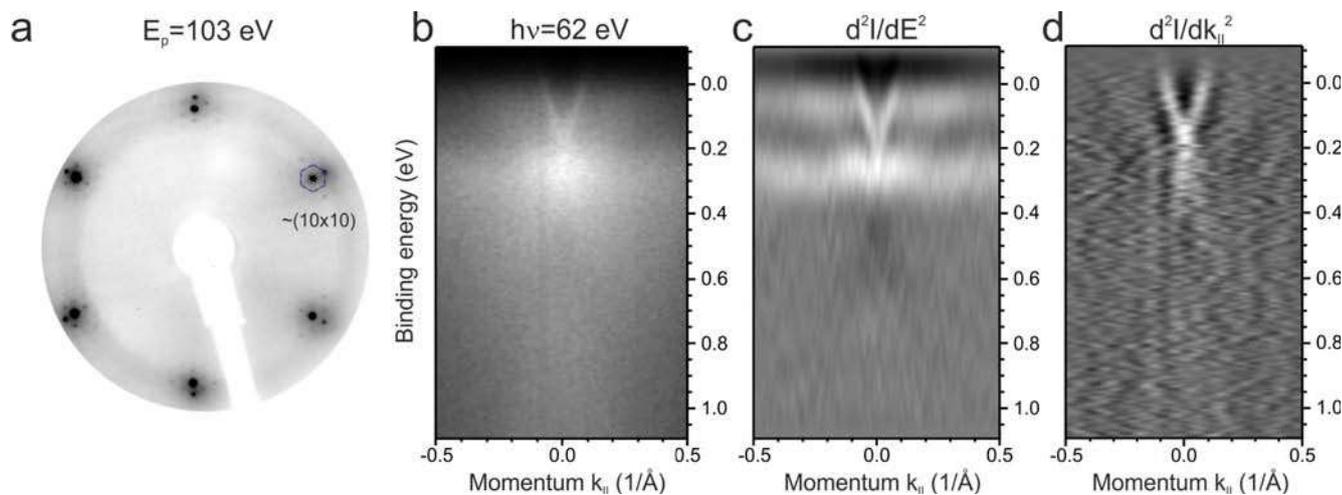


Рисунок 7.22 — Исследование системы Au/Co(0001): (a) ДМЭ картина, (b) карта интенсивности ФЭСУР вблизи $\bar{\Gamma}$ точки с вторыми производными (c,d).

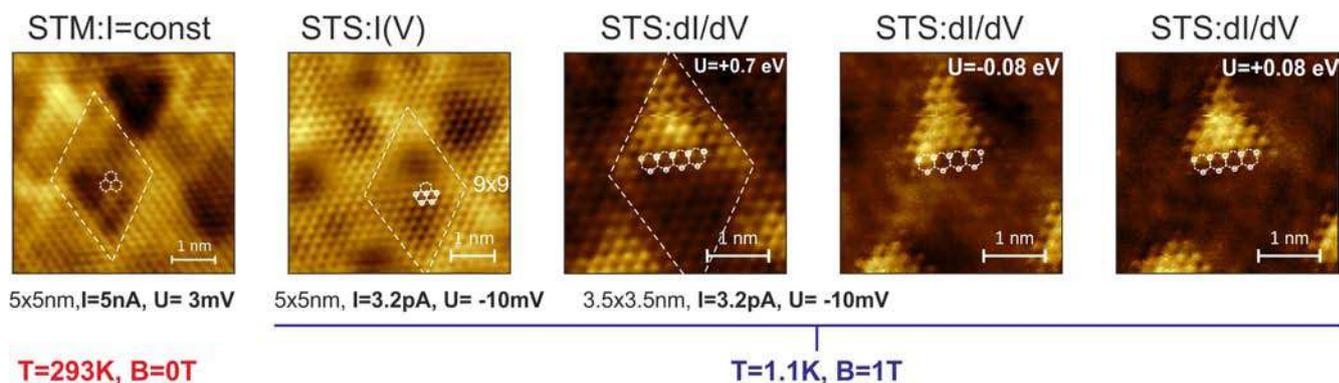


Рисунок 7.23 — СТМ изображения системы Gr/Au/Co, измеренные при различных температурах образца и внешнего внеплоскостного магнитного поля (перпендикулярного поверхности). Изображения, полученные при картировании в режиме СТС, показаны для различных значений туннельного напряжения.

7.4.2 Состояния конуса Дирака в \bar{K} точке

Как было показано ранее, подрешеточный ферромагнетизм в графене приводит к появлению запрещенной зоны в точке Дирака. Для исследования локальной запрещенной зоны и однородности ферромагнитного упорядочения на поверхности графена был использован метод СТМ/СТС. На рисунке 7.23 показаны измерения одной и той же системы при комнатной температуре образца и при охлаждении с использованием жидкого гелия и во внешнем магнитном поле. На изображении СТМ, полученном при комнатной температуре образца, можно различить две подрешетки графена. При этом, намагниченность ультратонкого слоя Co (толщина 80 Å) находится в плоскости поверхности. Измерения при температуре 1 К в перпендикулярном к поверхности магнитном поле 1 Тл показывают наличие одной подрешетки графена, расположенной в ГЦК пустотах и намагниченной в том же направлении, что и слой Co. Несмотря на то, что ТФП расчет, представленный на рис. 7.24, подтверждает ферромагнитное состояние в графене для перпендикулярной намагниченности системы (величина запрещенной зоны ~ 30 мэВ и спиновое расщепление вблизи \bar{K} точки ~ 40 мэВ), мы имеем существенное различие в СТМ изображениях. Картирование с измерением СТС спектров в каждой точке с отключением обратной связи также показало только одну подрешетку на срезах при различных туннельных напряжениях. Для объяснения наблюдаемого эффекта было проведено моделирование СТС спектров с уширением пиков контуром Лоренца на оптимальном

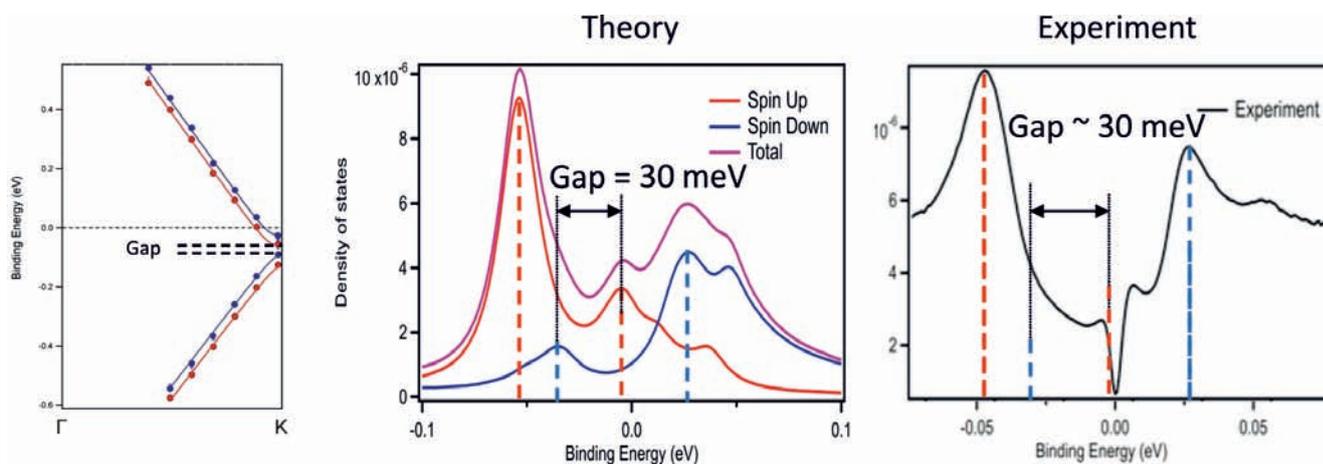


Рисунок 7.24 — СТС спектры системы Gr/Au/Co в сравнении с теоретическими кривыми локальной плотности электронных состояний. Срез электронной плотности был взят на высоте $\sim 2,3 \text{ \AA}$ от графена.

расстоянии $\sim 2,3 \text{ \AA}$, при котором было найдено хорошее совпадение с экспериментальным спектром. На рисунке 7.24 показано сравнение теоретической кривой спиновой плотности с суммарной экспериментальной кривой по всему изображению СТМ. Положение пиков графена и величина запрещенной зоны хорошо согласуются между собой. Однако, в экспериментальном спектре наблюдается запрещенная зона вблизи нуля, что возможно связано с открытием сверхпроводящей запрещенной зоны в системе при $\sim 1 \text{ K}$. С одной стороны, известно, что тонкие пленки кобальта на чистой поверхности W(110) растут в ГПУ геометрии, которая является магнитной [555]. Магнетизм пленки кобальта подтверждается и представленными выше спин-разрешенными измерениями d состояний кобальта. С другой стороны, сверхпроводимостью могут обладать только пленки кобальта в ГЦК геометрии [556]. Однако, не только геометрия материала, но и размерный фактор влияет на наличии сверхпроводимости, как это было показано теоретически на примере монослоя CoO_2 [557] и экспериментально на примере монослоя CoSb [558]. Более того, в недавних работах было показано, что сплав атомов золота с плюмбеном [559], как и сама пленка золота в контакте со сверхпроводником [560], являются сверхпроводящими. В нашем случае, образуется приповерхностный сплав Au-Co, сверхпроводящие особенности которого не могут быть проигнорированы и требуют дальнейшего исследования.

Как было ранее показано, после интеркаляции золота могут присутствовать кластеры золота на поверхности, возможно и образование кластеров под графеном. Теоретическими исследованиями было предсказано сохранение фер-

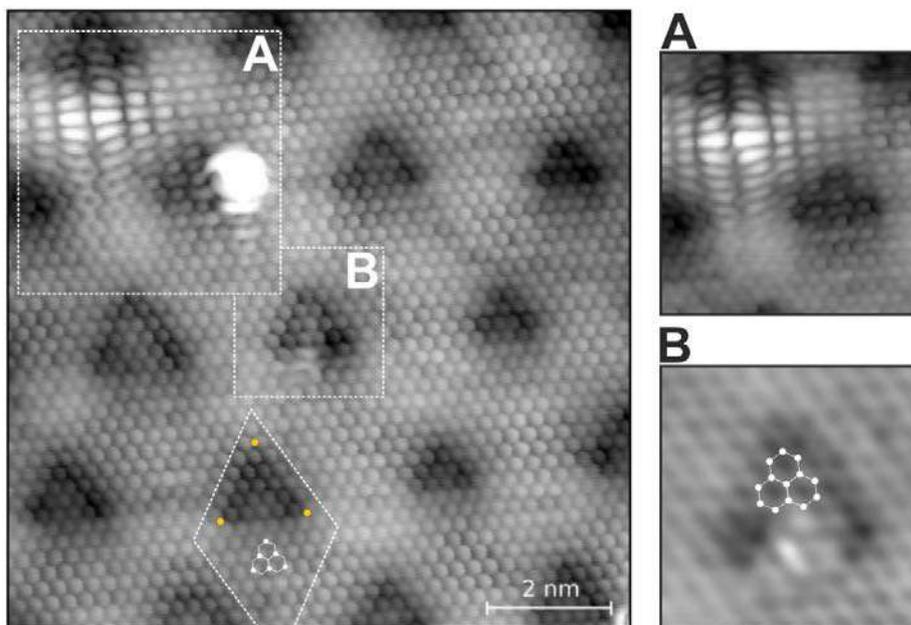


Рисунок 7.25 — СТМ изображение системы Gr/Au/Co с кластерами золота под/над графеном, измеренное при следующих параметрах: $T = 1,2$ К, $V = 1,5$ Тл, $U_t = -30$ мВ, $I_t = 53$ пА. Вставка А измерена после удаления кластера с поверхности и при тех же параметрах сканирования. Вставка В измерена после уменьшения туннельного тока до $I_t = 4,2$ пА.

римагнитного упорядочения и в таких случаях. На рис. 7.25 показано СТМ изображение в области кластеров золота. Один из кластеров является интеркалированным под графен, так как электронная плотность меняется непрерывным образом в области кластера, другой расположен на графене и в процессе измерений карт СТС при постоянном туннельном токе был захвачен иглой. Как видно на рис. 7.25, на вставке А, кластер был перемещен со своего прежнего места, но визуализация только одной подрешетки графена сохранилась. Немаловажным является однородное отображение электронной плотности графена и в области петлевых дислокаций различного размера, что подтверждает большой потенциал по использованию магнетизма в графене даже при структурном несовершенстве нижележащей границы. Следует отметить, что уменьшение туннельного тока более чем на порядок, что грубо соответствует отводу иглы от поверхности на ~ 1 Å приводит к визуализации на изображении уже двух подрешеток графена. Поскольку измерение было сделано на одном и том же участке поверхности с небольшим интеркалированным кластером (вставка В), было сделано сопоставление двух изображений (графеновая решетка показана на изображениях), подтверждающее измерение только одной подрешетки на более близких расстояниях к поверхности.

На основе проведенных исследований можно сделать следующие выводы. Ферримагнетизм в графене и нижележащем слое Au проявляется в виде спектроскопических особенностей, наблюдаемых методами ФЭСУР и СТС. В $\bar{\Gamma}$ точке вблизи уровня Ферми наблюдаются диракоподобные спин-поляризованные состояния. Данные состояния характерны для ферримагнитного упорядочения в слое Au, которое возникает в результате образования петлевых дислокаций. В сильном магнитном поле обнаружена запрещенная зона в электронной структуре графена, характерная для внеплоскостного ферримагнитного упорядочения. При этом, на изображениях СТМ при определенных параметрах измеряется только одна подрешетка графена. Наличие структурных дефектов в виде интеркалированного кластера золота или кластера золота на поверхности графена не влияет на измерение только одной подрешетки графена в области дефектов. Это указывает на сохранение ферримагнитного упорядочения и в области структурных дефектов. Таким образом, наличие ферримагнитного упорядочения в слоях можно подтвердить не только прямыми методами регистрирующими магнитные свойства системы или проекцию спина электронных состояний, но и на основе сделанных наблюдений спектроскопическими методами.

7.5 Выводы

В данной главе представлена реализация магнитно-спин-орбитального графена на подложке Au/Co(0001) с петлевыми дислокациями. Результаты исследований методами спин-ФЭСУР, СТМ и ТФП показали, что индуцированные в графене спин-орбитальное и магнитное обменное взаимодействия приводят к асимметрии спинового расщепления в противоположных \bar{K} и \bar{K}' точках. Интеркаляция меньшего количества золота под графен приводит к смещению точки Дирака графена из зоны проводимости в валентную зону, т. е. переходу от *p*-допированного к *n*-допированному графену. Наличие петлевых дислокаций под графеном является основной причиной ферримагнитного упорядочения магнитных моментов на атомах углерода двух подрешеток *n*-допированного графена и открытию магнитной запрещенной зоны в электронной структуре графена, которая наблюдается как в ФЭСУР, так и СТС данных. Дополнительным

свидетельством внутрислоевого ферромагнитного упорядочения в графене и монослое золота является обнаружение спин-поляризованных состояний с конической дисперсией вблизи уровня Ферми. Благодаря противоположным по знаку кривизнам Берри для \bar{K} и \bar{K}' долин синтезированная система оказывается перспективной для реализации эффекта Холла циркулярного дихроизма.

Заключение

В диссертации представлены основные результаты работы по разработке фундаментальных основ и практических подходов для формирования высококачественных систем на основе новых квазидвумерных материалов (графена, ультратонких слоев металлов, топологических изоляторов и других систем с поверхностными электронными состояниями), в которых в максимальной степени проявляются уникальные свойства, обеспечивающие совместное усиление спин-орбитального и магнитного обменного взаимодействий. Использование комбинации интегральных методов фотоэлектронной спектроскопии, локальных методов туннельной микроскопии/спектроскопии и теоретических методов теории функционала плотности и сильной связи позволило установить взаимосвязь между атомарным строением исследуемых систем и их уникальными электронными и магнитными свойствами. На основе разработанных подходов формирования высококачественных систем и всестороннего исследования их электронной, магнитной и кристаллической структур обнаружены эффекты, пригодные для практического использования в устройствах спинтроники, такие как гигантский эффект Рашбы в графене, гигантский двумерный фотовольтаический эффект в топологических изоляторах, спин-зависимый эффект “непересечения” в ультратонких слоях металлов, эффект магнитной близости в квазисвободном графене, эффект линейного магнитного дихроизма в поверхностном сплаве Au/Co и др. Разработаны модели спиновых электронных устройств с использованием уникальных свойств и соответствующих эффектов – графеновый спиновый фильтр, устройство записи информации для магниторезистивной оперативной памяти (реверсный переключатель намагниченности спиновым током) и инфракрасный детектор циркулярно-поляризованного излучения. Изобретения могут быть использованы в области спинтроники и оптоэлектроники.

Можно выделить следующие основные положения и выводы работы.

1. Проведены исследования электронной энергетической и спиновой структуры W(110) и ультратонких слоев Al и Au на W(110). Обнаружено, что атомарно чистая поверхность W(110) характеризуется спиновой поляризацией поверхностных d резонансов в псевдозапрещенной зоне вольфрама, открываемой в результате спин-орбитального взаимодействия. Спин-поляризованные поверхностные резонансы W(110) в $\bar{\Gamma}\bar{5}$

направлении поверхностной зоны Бриллюэна обладают линейной дисперсией и спиновой структурой, характерной для топологических поверхностных состояний. Для тонких слоев Al на W(110) спин-зависимые эффекты гибридизации между квантовыми электронными состояниями и интерфейсными состояниями на границе с подложкой приводят к аномально высокому спиновому расщеплению, не характерному для свободных слоев Al. Показана возможность передачи сильного спин-орбитального взаимодействия в подложке квантовым электронным состояниям в ультратонком слое Al вплоть до 15 монослоев.

2. В магнитно-допированном топологическом изоляторе обнаружен гигантский двумерный фотовольтаический эффект. Анализ результатов измерений для топологических изоляторов различного стехиометрического состава показал, что величина эффекта зависит от положения точки Дирака относительно уровня Ферми и края валентной зоны. Установлено, что фотовольтаический эффект имеет максимальную эффективность для топологических изоляторов с высокой заполненностью состояний верхнего конуса Дирака и точкой Дирака, расположенной внутри фундаментальной запрещенной зоны.
3. Проведены исследования электронной структуры и магнитных свойств полупроводников BiTeI, допированных магнитными металлами. Обнаружен немонотонный характер изменения величины энергетической запрещенной зоны и величины намагниченности насыщения с увеличением концентрации атомов магнитных примесей, что свидетельствует о магнитном характере наблюдаемой запрещенной зоны, модулируемом попарным взаимодействием между атомами допируемых магнитных металлов.
4. Разработаны новые способы формирования графена при повышенных температурах методом химического парофазного осаждения, что приводит к формированию высокоориентированного графена на Co(0001)/W(110) и на Pt(111), для которых стало возможным измерение карт интенсивности ФЭСУР вблизи \bar{K} точки графена без вклада от дополнительных поворотных доменов графена. Разработанные способы формирования графена открыли уникальные возможности по исследованию совместного влияния спин-орбитально-

го и обменного взаимодействий на электронную структуру в системе графен/Au/Co(0001), по исследованию электронной структуры квазидвумерных каталитически активных систем на основе графена и лантанидов платины и по применению в спинтронике интерфейса графен/Co с высокой спиновой поляризацией состояний на уровне Ферми.

5. Интеркаляция атомами гадолиния высокоориентированного графена на монокристалле Pt(111) позволила получить хорошо упорядоченный нанотонкий эпитаксильный слой сплава Pt₅Gd под графеном. При этом атомно-плоская поверхность сплава оканчивается атомным слоем Pt со структурой “кагоме”. Обнаружено, что поверхностная элементарная ячейка сплава повернута на 30° относительно поверхностной элементарной ячейки Pt(111) и соответствует ориентации графена. Привлечение комплекса методов исследования системы (ДМЭ, ФЭСУР, РФЭС и СТМ) на каждом этапе интеркаляции позволило определить оптимальные условия для синтеза сплава высокого структурного совершенства и однородного состава. Изменение стехиометрии сплава Pt_xGd под графеном является способом управления энергетическим положением точки Дирака в графене, а значит и концентрацией носителей заряда. Способ синтеза нанотонких эпитаксильных слоев Pt₅Gd, терминированных атомным слоем Pt со структурой “кагоме”, открывает большие возможности для более дешевого производства катализаторов.
6. Проведены систематические исследования спинового расщепления электронных состояний графена на ферромагнетиках и немагнитных *sp* и *d* металлах. Обнаружен эффект гигантского расщепления Рашбы в графене на монослое Au, на неполном монослое Pt и на подложке Pt(111), абсолютно не достижимый ранее в изолированном графене. Показано, что контакт графена с металлом с высоким атомным номером (Au, Pt) в отличие от металлов с существенно меньшими атомными номерами (Co, Ni, Cu) приводит к эффекту индуцированной спиновой поляризации состояний графена.
7. Квазисвободный графен, полученный путем интеркаляции неполного монослоя платины под нулевой слой графена на SiC(0001), характеризуется гигантским спин-орбитальным расщеплением типа Рашбы π электронных состояний, вплоть до значений ~ 200 мэВ. Показано, что

- наблюдение гигантского эффекта Рашбы связано с сокращением расстояния между атомами графена и платины при корrugации графена.
8. Интеркаляция золота под высокоориентированный графен на $\text{Co}(0001)/\text{W}(110)$ приводит к n - и p -допированию электронной структуры квазисвободного графена в зависимости от количества интеркалированного золота. Установлено, что графен является магнитно-спин-орбитальным, т.е. обладает сильным индуцированным спин-орбитальным и обменным взаимодействием.
 9. Показано, что квазисвободный графен на подложке $\text{Au}/\text{Co}(0001)/\text{W}(110)$ с p -типом допирования обладает магнетизмом в плоскости поверхности в том же направлении, что и тонкая пленка $\text{Co}(0001)$. Эффект намагничивания графена наблюдается в виде асимметричного спинового расщепления π электронных состояний графена в противоположных \bar{K} точках зоны Бриллюэна графена. Исследование поверхности методом сканирующей туннельной микроскопии выявило формирование петлевых дислокаций на границе слоев $\text{Au} - \text{Co}$, благодаря которым происходит передача магнитного обменного взаимодействия на графен.
 10. Показано, что квазисвободный графен на подложке $\text{Au}/\text{Co}(0001)/\text{W}(110)$ с n -типом допирования характеризуется однородным ферромагнитным упорядочением на его подрешетках, что позволило предсказать возможность наблюдения эффекта Холла циркулярного дихроизма в данной системе. Экспериментально измеренная величина запрещенной зоны 80 ± 25 мэВ в электронной структуре графена имеет магнитный характер и связана с электрон-электронным взаимодействием по типу Хаббарда и неэквивалентностью А и В подрешеток.
 11. В электронной структуре систем $\text{Au}/\text{Co}(0001)/\text{W}(110)$ и графен/ $\text{Au}/\text{Co}(0001)/\text{W}(110)$ вблизи уровня Ферми и $\bar{\Gamma}$ точки образуется спин-поляризованное интерфейсное состояние с конической дисперсией, что является следствием ферромагнитной намагниченности в монослое золота. В спектрах фотоэлектронной спектроскопии с использованием лазерного излучения наблюдается эффект сильного линейного магнитного дихроизма для данного состояния.
 12. Наличие ферромагнитного упорядочения в слоях графена и интеркалированного слоя золота можно подтвердить результатами измерений, сделанных спектроскопическими методами без спинового разрешения,

такими как ФЭСУР и СТС. Для ферромагнитного упорядочения характерно появление запрещенной зоны в электронной структуре графена в ФЭСУР/СТС результатах измерений и наблюдение только одной подрешетки графена в СТМ/СТС результатах (при определенных параметрах сканирования, определяющих расстояние от кончика СТМ иглы до поверхности).

13. Графен на петлевых дислокациях Au/Co различного размера характеризуется ферромагнитным упорядочением на его подрешетках. Наличие дополнительных адатомов золота под графеном усиливает индуцированное спин-орбитальное взаимодействие Рашбы в графене, но при этом не разрушает его ферромагнитное упорядочение. Управление количеством атомов золота над/под графеном может быть использовано для поиска оптимального соотношения между спин-орбитальным и обменным взаимодействиями для наблюдения КАЭХ.
14. Графен на интеркалированном слое Au термически стабилен до температур 600 – 650 °С. Установлено, что при длительном отжиге графена при температурах ~ 670 – 700 °С происходит его термическое разрушение, при этом, на поверхности остается поверхностный сплав Au с нижележащим переходным металлом.
15. Поэтапный высокотемпературный отжиг в сверхвысоковакуумной камере позволяет определить точные параметры для достижения высококачественного нулевого слоя графена на SiC(0001) путем анализа данных, полученных *in situ* методами ДМЭ, РФЭС и ФЭСУР. Показано, что высокотемпературный отжиг при 1150 – 1170 °С приводит к образованию нулевого слоя графена с реконструкцией $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ + (5 \times 5)$, предшествующего дальнейшему росту следующего слоя графена.
16. Показано, что интеркаляция атомов кобальта под нулевой слой графена на SiC(0001) приводит к его трансформации в графен монослойной толщины, при этом под графеном формируются ультратонкие слои силицидов CoSi и CoSi₂. Адсорбция атомов Co на поверхность нагретого образца приводит к более эффективной интеркаляции, чем в случае адсорбции на поверхность образца, находящегося при комнатной температуре, с последующим отжигом. Показано, что синтезированная система обладает ферромагнитным упорядочением.

Значимым результатом в технической и методической части работы над диссертацией является организация на базе ресурсного центра „Физические методы исследования поверхности“ экспериментального исследовательского комплекса, состоящего из целого ряда установок, включая УНУ Нанолаб.

В заключение автор выражает благодарность и большую признательность своему научному консультанту и руководителю, проф. А. М. Шикину за поддержку, помощь и обсуждение результатов на протяжении многих лет. Также хочется поблагодарить коллег, Дмитрия Ю. Усачева, Анну А. Рыбкину, Дмитрия А. Пудикова, Михаила М. Отрокова, Владимира Ю. Ворошнина, Илью И. Климовских, Артема В. Тарасова, Олега Ю. Вилкова, Анатолия Е. Петухова, Александра В. Ерыженкова, Евгения В. Жижина, Сергея О. Фильнова, Сергея В. Лебедева, руководителя лаборатории Е. В. Чулкова и весь коллектив лаборатории электронной и спиновой структуры наносистем СПбГУ, кафедры электроники твердого тела физического факультета СПбГУ и Научного парка СПбГУ за помощь в получении и обсуждении результатов. Автор выражает отдельную благодарность за предоставленную возможность проведения измерений в центрах синхротронного излучения, проведение низкотемпературных СТМ измерений В. С. Столярову (МФТИ), проведение измерений методом рамановской спектроскопии И. А. Елисееву и В. Ю. Давыдову (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН), проведение расчетов Е. Е. Красовскому (Университет Страны Басков) и проведение микромагнитного моделирования научной группе проф. А. К. Звездина (ИОФ им. А. М. Прохорова РАН).

Диссертационная работа была выполнена в рамках проекта государственного задания СПбГУ (шифр проекта №95442847) и грантов Российского научного фонда (№23-12-00016 и №23-22-00112).

Список сокращений

- АСМ – атомно-силовая микроскопия;
БПФ – быстрое преобразование Фурье;
ДМЭ – дифракция медленных электронов;
КАЭХ – квантовый аномальный эффект Холла;
КДЭХ – квантовый долинный эффект Холла;
КСЭХ – квантовый спиновый эффект Холла;
КЭС – квантовые электронные состояния;
МС – монослой;
МТП – магнитный туннельный переход;
НСГ – нулевой слой графена;
ПШПВ – полная ширина на половине высоты;
ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;
РВК – реакция восстановления кислорода;
РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;
СКВИД – сверхпроводящий квантовый интерферометр;
спин-ФЭСУР – спин-разрешенная фотоэлектронная спектроскопия валентной зоны с угловым разрешением;
СТМ – сканирующая туннельная микроскопия;
СТС – сканирующая туннельная спектроскопия;
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
ТИ – топологические изоляторы;
ТПС – топологические поверхностные состояния;
ТФП – теория функционала плотности;
УНУ Нанолаб – уникальная научная установка “Нанолаб”;
ФВЭ – фотовольтаический эффект;
ФЭСУР – фотоэлектронная спектроскопия валентной зоны с угловым разрешением;
ХПО – химическое парофазное осаждение;
ЭДС – электродвижущая сила;
AFM – antiferromagnetic (антиферромагнитный);
CMOS BEOL – complementary metal-oxide-semiconductor back end of line (задняя часть линии комплементарной структуры)

металл – оксид – полупроводник);
CVD – chemical vapor deposition (химическое паровозное осаждение);
DOS – density of states (плотность состояний);
EDC – energy distribution curve (кривая распределения энергий);
EDM – energy distribution map (карта распределения энергий);
EDX – energy-dispersive X-ray spectroscopy
(энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия);
ЭНТ - electron high tension (ускоряющее напряжение);
FC – field cooling (охлаждение в ненулевом поле);
fcc – face-centered cubic (гранцентрированная кубическая);
FIM – ferrimagnetic (ферримагнитный);
FM – ferromagnetic (ферромагнитный);
FWHM – full width at half maximum
(полная ширина на половине высоты);
GGA – generalized gradient approximation
(обобщенное градиентное приближение);
Gr – graphene (графен);
HAADF-STEM – high-angle annular dark-field scanning transmission
electron microscopy (сканирующая просвечивающая электронная
микроскопия в темном поле с большим углом);
hcp – hexagonal close-packed (гексагональная плотноупакованная);
HRTEM – high-resolution transmission electron microscopy
(просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения);
LDA – local-density approximations (приближение локальной плотности);
LDOS – local density of states (локальная плотность состояний);
ML – monolayer;
ORR – oxygen reduction reaction (реакция восстановления кислорода);
PAW – projector augmented wave method
(метод проекционно-присоединенных волн);
QАHE – quantum anomalous Hall effect;
QSHE – quantum spin Hall effect;
QVHE – quantum valley Hall effect (квантовый долинный эффект Холла);
SOT-MRAM – spin-orbit torque magnetoresistive random-access memory
(магниторезистивная оперативная память на основе
эффекта спин-орбитального крутящего момента);

SQUID – superconducting quantum interference device;

STT-MRAM – spin-transfer torque magnetoresistive random-access memory
(магниторезистивная оперативная память на основе эффекта переноса
спинового момента);

TMR – tunnel magnetoresistance (туннельное магнитосопротивление);

VP-QAHE – valley-polarized quantum anomalous Hall effect

(квантовый аномальный эффект Холла с долиной поляризацией);

ZFC – zero field cooling (охлаждение в нулевом поле);

ZLG – zero-layer graphene (нулевой слой графена).

Список цитированной литературы

1. Large spin-orbit splitting in light quantum films: Al/W(110) / A. G. Rybkin [et al.] // Phys. Rev. B. — 2010. — Vol. 82, issue 23. — P. 233403. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.233403>.
2. Spin-dependent avoided-crossing effect on quantum-well states in Al/W(110) / A. G. Rybkin [et al.] // Phys. Rev. B. — 2012. — Vol. 85, issue 4. — P. 045425. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.045425>.
3. Topology of spin polarization of the $5d$ states on W(110) and Al/W(110) surfaces / A. G. Rybkin [et al.] // Phys. Rev. B. — 2012. — Vol. 86, issue 3. — P. 035117. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.035117>.
4. Magneto-Spin-Orbit Graphene: Interplay between Exchange and Spin-Orbit Couplings / A. G. Rybkin [et al.] // Nano Letters. — 2018. — Vol. 18, no. 3. — P. 1564–1574. — URL: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b01548> ; PMID: 29365269.
5. A new approach for synthesis of epitaxial nano-thin Pt₅Gd alloy via intercalation underneath a graphene / A. G. Rybkin [et al.] // Applied Surface Science. — 2020. — Vol. 526. — P. 146687. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433220314446>.
6. Sublattice Ferrimagnetism in Quasifreestanding Graphene / A. G. Rybkin [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2022. — Vol. 129, issue 22. — P. 226401. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.129.226401>.
7. Устойчивый ферримагнетизм в квазисвободном графене / А. Г. Рыбкин [и др.] // Письма в ЖЭТФ. — 2023. — Т. 117, вып. 8. — С. 626. — URL: http://jetpletters.ru/ps/2418/article_35652.shtml.
8. Quasi-freestanding graphene on SiC(0001) via cobalt intercalation of zero-layer graphene / A. A. Rybkina [et al.] // Phys. Rev. B. — 2021. — Vol. 104, issue 15. — P. 155423. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.104.155423>.
9. Влияние интеркаляции золота на электронную структуру графена на Co-Si/SiC(0001) / А. А. Рыбкина [и др.] // ФТТ. — 2022. — Т. 64, № 8. — С. 1122. — URL: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/52716>.

10. Origin of Giant Rashba Effect in Graphene on Pt/SiC / A. A. Rybkina [et al.] // *Symmetry*. — 2023. — Vol. 15, no. 11. — P. 2052. — URL: <https://www.mdpi.com/2073-8994/15/11/2052>.
11. Магнитные эффекты в электронной структуре новых квантовых материалов / А. М. Шикин [и др.] // *Квантовые структуры для посткремниевой электроники* / под ред. А. В. Латышева. — Новосибирск, Параллель : Минобрнауки России; Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, 2023. — С. 111–128. — URL: <https://www.isp.nsc.ru/nauka/izdaniya/kvantovye-struktury-dlya-postkremnievoj-elektroniki>.
12. Giant Rashba splitting in graphene due to hybridization with gold / D. Marchenko [et al.] // *Nature Communications*. — 2012. — Vol. 3, no. 1. — P. 1232. — URL: <https://doi.org/10.1038/ncomms2227>.
13. The graphene/Au/Ni interface and its application in the construction of a graphene spin filter / A. A. Rybkina [et al.] // *Nanotechnology*. — 2013. — Vol. 24, no. 29. — P. 295201. — URL: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/29/295201>.
14. Induced spin-orbit splitting in graphene: the role of atomic number of the intercalated metal and π -d hybridization / A. M. Shikin [et al.] // *New Journal of Physics*. — 2013. — Vol. 15, no. 1. — P. 013016. — URL: <https://doi.org/10.1088/1367-2630/15/1/013016>.
15. Nontrivial spin structure of graphene on Pt(111) at the Fermi level due to spin-dependent hybridization / I. I. Klimovskikh [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 2014. — Vol. 90, issue 23. — P. 235431. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.235431>.
16. Observation of Single-Spin Dirac Fermions at the Graphene/Ferromagnet Interface / D. Usachov [et al.] // *Nano Letters*. — 2015. — Vol. 15, no. 4. — P. 2396–2401. — URL: <https://doi.org/10.1021/nl504693u> ; PMID: 25734657.
17. Gigantic 2D laser-induced photovoltaic effect in magnetically doped topological insulators for surface zero-bias spin-polarized current generation / A. M. Shikin [et al.] // *2D Materials*. — 2018. — Vol. 5, no. 1. — P. 015015. — URL: <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aa928a>.

18. Advanced graphene recording device for spin-orbit torque magnetoresistive random access memory / A. A. Rybkina [et al.] // Nanotechnology. — 2020. — Vol. 31, no. 16. — P. 165201. — URL: <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab6470>.
19. Non-monotonic variation of the Kramers point band gap with increasing magnetic doping in BiTeI / A. M. Shikin [et al.] // Scientific Reports. — 2021. — Vol. 11, no. 1. — P. 23332. — URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-02493-8>.
20. Графеновый спиновый фильтр : патент RU 2585404 C1 : МПК G01R 33/05 / А. М. Шикин [и др.] ; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский государственный университет" (СПбГУ) ; патент. поверенный А. А. Матвеев. — № 2015113131/28 ; заявл. 09.04.2015 ; опубл. 27.05.2016, бюл. № 15. — 11 с. : ил.
21. Устройство записи информации для магниторезистивной оперативной памяти : патент RU 2677564 C1 : МПК G11C 11/16 / А. М. Шикин [и др.] ; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский государственный университет" (СПбГУ) ; патент. поверенный А. А. Матвеев. — № 2017138165 ; заявл. 01.11.2017 ; опубл. 17.01.2019, бюл. № 2. — 16 с. : ил.
22. Инфракрасный детектор циркулярно-поляризованного излучения на основе графена : патент RU 2805784 C1 : МПК G01J 4/04 / А. Г. Рыбкин [и др.] ; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский государственный университет" (СПбГУ) ; патент. поверенные А. А. Матвеев, Т. И. Матвеева, И. Ф. Леонов. — № 2023109819 ; заявл. 17.04.2023 ; опубл. 24.10.2023, бюл. № 30. — 11 с. : ил.
23. Программа для записи фотоэлектронных спектров (XPS spectra) : свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ 2020610365 / А. Г. Рыбкин [и др.] ; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский государственный университет" (СПбГУ). — № 2019666984 ; заявл. 19.12.2019 ; опубл. 13.01.2020.

24. *F. J. Himpsel J. E. Ortega, G. J. M.* Magnetic nanostructures / *G. J. M. F. J. Himpsel J. E. Ortega, R. F. Willis* // *Advances in Physics*. — 1998. — Vol. 47, no. 4. — P. 511–597. — URL: <https://doi.org/10.1080/000187398243519>.
25. Exchange split quantum well states of a noble metal film on a magnetic substrate / *C. Carbone [et al.]* // *Phys. Rev. Lett.* — 1993. — Oct. — Vol. 71, issue 17. — P. 2805–2808. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.71.2805>.
26. *Garrison, K.* Spin polarization of quantum well states in copper thin films deposited on a Co(001) substrate / *K. Garrison, Y. Chang, P. D. Johnson* // *Phys. Rev. Lett.* — 1993. — Oct. — Vol. 71, issue 17. — P. 2801–2804. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.71.2801>.
27. *Ortega, J. E.* Quantum well states as mediators of magnetic coupling in superlattices / *J. E. Ortega, F. J. Himpsel* // *Phys. Rev. Lett.* — 1992. — Aug. — Vol. 69, issue 5. — P. 844–847. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.69.844>.
28. *Johnson, P. D.* Spin-polarized photoemission / *P. D. Johnson* // *Reports on Progress in Physics*. — 1997. — Nov. — Vol. 60, no. 11. — P. 1217. — URL: <https://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/60/11/002>.
29. *Qiu, Z. Q.* Oscillatory interlayer magnetic coupling of wedged Co/Cu/Co sandwiches grown on Cu(100) by molecular beam epitaxy / *Z. Q. Qiu, J. Pearson, S. D. Bader* // *Phys. Rev. B*. — 1992. — Oct. — Vol. 46, issue 13. — P. 8659–8662. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.46.8659>.
30. *Žutić, I.* Spintronics: Fundamentals and applications / *I. Žutić, J. Fabian, S. Das Sarma* // *Rev. Mod. Phys.* — 2004. — Apr. — Vol. 76, issue 2. — P. 323–410. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.76.323>.
31. *Ahn, E. C.* 2D materials for spintronic devices / *E. C. Ahn* // *npj 2D Materials and Applications*. — 2020. — June. — Vol. 4, no. 1. — P. 17. — URL: <https://doi.org/10.1038/s41699-020-0152-0>.
32. *Barla, P.* Spintronic devices: a promising alternative to CMOS devices / *P. Barla, V. K. Joshi, S. Bhat* // *Journal of Computational Electronics*. — 2021. — Apr. — Vol. 20, no. 2. — P. 805–837. — URL: <https://doi.org/10.1007/s10825-020-01648-6>.

33. Electronic spin transport and spin precession in single graphene layers at room temperature / N. Tombros [et al.] // *Nature*. — 2007. — Aug. — Vol. 448, no. 7153. — P. 571–574. — URL: <https://doi.org/10.1038/nature06037>.
34. Рауба, Э. Симметрия энергетических зон в кристаллах типа вюрцита. II. Симметрия зон с учётом спиновых взаимодействий / Э. Рауба, В. Шека // *Физика твёрдого тела*. — 1959. — Т. 1, № 2. — С. 162–176.
35. *Datta, S.* Electronic analog of the electro-optic modulator / S. Datta, B. Das // *Appl. Phys. Lett.* — 1990. — Vol. 56, no. 7. — P. 665–667. — URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/56/7/10.1063/1.102730>.
36. Gate Control of Spin-Orbit Interaction in an Inverted $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ Heterostructure / J. Nitta [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 1997. — Feb. — Vol. 78, issue 7. — P. 1335–1338. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.78.1335>.
37. Origin of Spin-Orbit Splitting for Monolayers of Au and Ag on W(110) and Mo(110) / A. M. Shikin [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — Feb. — Vol. 100, issue 5. — P. 057601. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.057601>.
38. Quantum Cavity for Spin due to Spin-Orbit Interaction at a Metal Boundary / A. Varykhalov [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — Dec. — Vol. 101, issue 25. — P. 256601. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.256601>.
39. Rashba-Type Spin-Orbit Splitting of Quantum Well States in Ultrathin Pb Films / J. H. Dil [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — Dec. — Vol. 101, issue 26. — P. 266802. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.266802>.
40. Substrate-induced spin-orbit splitting of quantum-well and interface states in Au, Ag, and Cu layers of different thicknesses on W(110) and Mo(110) surfaces / A. M. Shikin [et al.] // *Physics of the Solid State*. — 2010. — July. — Vol. 52, no. 7. — P. 1515–1525. — URL: <https://doi.org/10.1134/S1063783410070280>.
41. New perspectives for Rashba spin-orbit coupling / A. Manchon [et al.] // *Nature Materials*. — 2015. — Sept. — Vol. 14, no. 9. — P. 871–882. — URL: <https://doi.org/10.1038/nmat4360>.

42. Rashba-like physics in condensed matter / G. Bihlmayer [et al.] // Nature Reviews Physics. — 2022. — Oct. — Vol. 4, no. 10. — P. 642–659. — URL: <https://doi.org/10.1038/s42254-022-00490-y>.
43. *D'yakonov, M. I.* Possibility of Orienting Electron Spins with Current / M. I. D'yakonov, V. I. Perel' // ZhETF Pis. — 1971. — Vol. 13, issue 11. — P. 657. — URL: http://jetpletters.ru/ps/0/article_24366.shtml.
44. Spin to Charge Conversion at Room Temperature by Spin Pumping into a New Type of Topological Insulator: α -Sn Films / J.-C. Rojas-Sánchez [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2016. — Mar. — Vol. 116, issue 9. — P. 096602. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.116.096602>.
45. *Lin, X.* Magnetization switching in van der Waals systems by spin-orbit torque / X. Lin, L. Zhu // Materials Today Electronics. — 2023. — Vol. 4. — P. 100037. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S277294942300013X>.
46. *Kane, C. L.* Quantum Spin Hall Effect in Graphene / C. L. Kane, E. J. Mele // Phys. Rev. Lett. — 2005. — Nov. — Vol. 95, issue 22. — P. 226801. — URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.95.226801>.
47. Experimental Observation of the Quantum Anomalous Hall Effect in a Magnetic Topological Insulator / C.-Z. Chang [et al.] // Science. — 2013. — Vol. 340, no. 6129. — P. 167–170. — URL: <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1234414>.
48. *Kitaev, A. Y.* Unpaired Majorana fermions in quantum wires / A. Y. Kitaev // Physics-Uspekhi. — 2001. — Oct. — Vol. 44, 10S. — P. 131. — URL: <https://dx.doi.org/10.1070/1063-7869/44/10S/S29>.
49. *Hasan, M. Z.* Colloquium: Topological insulators / M. Z. Hasan, C. L. Kane // Rev. Mod. Phys. — 2010. — Nov. — Vol. 82, issue 4. — P. 3045–3067. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.82.3045>.
50. *Qi, X.-L.* Topological field theory of time-reversal invariant insulators / X.-L. Qi, T. L. Hughes, S.-C. Zhang // Phys. Rev. B. — 2008. — Nov. — Vol. 78, issue 19. — P. 195424. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.195424>.

51. A tunable topological insulator in the spin helical Dirac transport regime / D. Hsieh [et al.] // *Nature*. — 2009. — Aug. — Vol. 460, no. 7259. — P. 1101–1105. — URL: <https://doi.org/10.1038/nature08234>.
52. Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface / H. Zhang [et al.] // *Nature Physics*. — 2009. — June. — Vol. 5, no. 6. — P. 438–442. — URL: <https://doi.org/10.1038/nphys1270>.
53. *Moore, J.* The next generation / J. Moore // *Nature Physics*. — 2009. — June. — Vol. 5, no. 6. — P. 378–380. — URL: <https://doi.org/10.1038/nphys1294>.
54. Electrical detection of charge-current-induced spin polarization due to spin-momentum locking in Bi_2Se_3 / C. H. Li [et al.] // *Nature Nanotechnology*. — 2014. — Mar. — Vol. 9, no. 3. — P. 218–224. — URL: <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.16>.
55. Magnetization switching through giant spin-orbit torque in a magnetically doped topological insulator heterostructure / Y. Fan [et al.] // *Nature Materials*. — 2014. — July. — Vol. 13, no. 7. — P. 699–704. — URL: <https://doi.org/10.1038/nmat3973>.
56. Spin-transfer torque generated by a topological insulator / A. R. Mellnik [et al.] // *Nature*. — 2014. — July. — Vol. 511, no. 7510. — P. 449–451. — URL: <https://doi.org/10.1038/nature13534>.
57. Optimizing $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ solid solutions to approach the intrinsic topological insulator regime / Z. Ren [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 2011. — Oct. — Vol. 84, issue 16. — P. 165311. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.165311>.
58. Terahertz conductivity of topological surface states in $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{1.8}\text{Se}_{1.2}$ / C. S. Tang [et al.] // *Scientific Reports*. — 2013. — Dec. — Vol. 3, no. 1. — P. 3513. — URL: <https://doi.org/10.1038/srep03513>.
59. Quantized topological magnetoelectric effect of the zero-plateau quantum anomalous Hall state / J. Wang [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 2015. — Aug. — Vol. 92, issue 8. — P. 081107. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.081107>.

60. High-precision realization of robust quantum anomalous Hall state in a hard ferromagnetic topological insulator / C.-Z. Chang [et al.] // *Nature Materials*. — 2015. — May. — Vol. 14, no. 5. — P. 473–477. — URL: <https://doi.org/10.1038/nmat4204>.
61. Quantized Anomalous Hall Effect in Magnetic Topological Insulators / R. Yu [et al.] // *Science*. — 2010. — Vol. 329, no. 5987. — P. 61–64. — URL: <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1187485>.
62. *Pesin, D.* Spintronics and pseudospintronics in graphene and topological insulators / D. Pesin, A. H. MacDonald // *Nature Materials*. — 2012. — May. — Vol. 11, no. 5. — P. 409–416. — URL: <https://doi.org/10.1038/nmat3305>.
63. *Han, W.* Perspectives for spintronics in 2D materials / W. Han // *APL Materials*. — 2016. — Feb. — Vol. 4, no. 3. — P. 032401. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.4941712>.
64. Magnetic topological insulators and quantum anomalous hall effect / X. Kou [et al.] // *Solid State Communications*. — 2015. — Vol. 215/216. — P. 34–53. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109814004438>.
65. Oxide spin-orbitronics: spin–charge interconversion and topological spin textures / F. Trier [et al.] // *Nature Reviews Materials*. — 2022. — Apr. — Vol. 7, no. 4. — P. 258–274. — URL: <https://doi.org/10.1038/s41578-021-00395-9>.
66. Valleytronics in 2D materials / J. R. Schaibley [et al.] // *Nature Reviews Materials*. — 2016. — Aug. — Vol. 1, no. 11. — P. 16055. — URL: <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.55>.
67. *Gilbert, M. J.* Topological electronics / M. J. Gilbert // *Communications Physics*. — 2021. — Apr. — Vol. 4, no. 1. — P. 70. — URL: <https://doi.org/10.1038/s42005-021-00569-5>.
68. Graphene products: introduction and market status. — 2023. — [Online; as of 20.09.2024]. <https://www.graphene-info.com/graphene-products>.
69. Graphene enabled products. — 2023. — [Online; as of 20.09.2024]. <https://graphene-flagship.eu/about/first-10-years/products/>.
70. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems / A. C. Ferrari [et al.] // *Nanoscale*. — 2015. — Vol. 7, issue 11. — P. 4598–4810. — URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C4NR01600A>.

71. Recent Development of Graphene-Based Ink and Other Conductive Material-Based Inks for Flexible Electronics / D. S. Saidina [et al.] // Journal of Electronic Materials. — 2019. — June. — Vol. 48, no. 6. — P. 3428–3450. — URL: <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07183-w>.
72. Graphene pads. — 2023. — [Online; as of 20.09.2024]. <https://absoluteblack.cc/graphenpads-worlds-best-disc-brake-pads-disc-34-dura-ace>.
73. *Bierman, J.* 4C Graphene compound / J. Bierman. — 2019. — [Online; as of 20.09.2024]. <https://int.vittoria.com/pages/materials-1>, <https://www.bicyclerollingresistance.com/road-bike-reviews/vittoria-corsa-graphene2>.
74. *Collomb, D.* Frontiers of graphene-based Hall-effect sensors / D. Collomb, P. Li, S. Bending // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2021. — May. — Vol. 33, no. 24. — P. 243002. — URL: <https://dx.doi.org/10.1088/1361-648X/abf7e2>.
75. *Sun, J.* Application of graphene derivatives and their nanocomposites in tribology and lubrication: a review / J. Sun, S. Du // RSC Adv. — 2019. — Vol. 9, issue 69. — P. 40642–40661. — URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C9RA05679C>.
76. Broadband image sensor array based on graphene–CMOS integration / S. Goossens [et al.] // Nature Photonics. — 2017. — June. — Vol. 11, no. 6. — P. 366–371. — URL: <https://doi.org/10.1038/nphoton.2017.75>.
77. Application of graphene in energy storage device – A review / A. Olabi [et al.] // Renewable and Sustainable Energy Reviews. — 2021. — Vol. 135. — P. 110026. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032120303178>.
78. Graphene Acoustic Devices / H. Tian [et al.] // Graphene and Its Derivatives / ed. by I. Ahmad, F. I. Ezema. — Rijeka : IntechOpen, 2019. — Chap. 5. — URL: <https://doi.org/10.5772/intechopen.81603>.
79. *Wei, W.* Graphene-Based Electrode Materials for Neural Activity Detection / W. Wei, X. Wang // Materials. — 2021. — Vol. 14, no. 20. — P. 6170. — URL: <https://www.mdpi.com/1996-1944/14/20/6170>.

80. High-density transparent graphene arrays for predicting cellular calcium activity at depth from surface potential recordings / M. Ramezani [et al.] // *Nature Nanotechnology*. — 2024. — Jan. — URL: <https://doi.org/10.1038/s41565-023-01576-z>.
81. The electronic properties of graphene / A. H. Castro Neto [et al.] // *Rev. Mod. Phys.* — 2009. — Vol. 81. — P. 109.
82. *Yazyev, O. V.* Emergence of magnetism in graphene materials and nanostructures / O. V. Yazyev // *Rep. Prog. Phys.* — 2010. — Vol. 73, no. 5. — P. 056501. — URL: <http://stacks.iop.org/0034-4885/73/i=5/a=056501>.
83. Graphene spintronics / W. Han [et al.] // *Nat. Nanotech.* — 2014. — Vol. 9, no. 10. — P. 794–807.
84. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems / A. C. Ferrari [et al.] // *Nanoscale*. — 2015. — Vol. 7, no. 11. — P. 4598–4810.
85. Graphene spintronics: the European Flagship perspective / S. Roche [et al.] // *2D Mater.* — 2015. — Vol. 2, no. 3. — P. 030202. — URL: <http://stacks.iop.org/2053-1583/2/i=3/a=030202>.
86. *Kane, C. L.* Z_2 Topological Order and the Quantum Spin Hall Effect / C. L. Kane, E. J. Mele // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — Sept. — Vol. 95, issue 14. — P. 146802. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.95.146802>.
87. *Phong, V. T.* Effective interactions in a graphene layer induced by the proximity to a ferromagnet / V. T. Phong, N. R. Walet, F. Guinea // *2D Materials*. — 2017. — Dec. — Vol. 5, no. 1. — P. 014004. — URL: <https://dx.doi.org/10.1088/2053-1583/aa9fca>.
88. *Zhou, Y.* Realization of an Antiferromagnetic Superatomic Graphene: Dirac Mott Insulator and Circular Dichroism Hall Effect / Y. Zhou, F. Liu // *Nano Letters*. — 2021. — Jan. — Vol. 21, no. 1. — P. 230–235. — URL: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c03579>.
89. Synthesis and characterization of triangulene / N. Pavliček [et al.] // *Nature Nanotechnology*. — 2017. — Apr. — Vol. 12, no. 4. — P. 308–311. — URL: <https://doi.org/10.1038/nnano.2016.305>.

90. Large magnetic exchange coupling in rhombus-shaped nanographenes with zigzag periphery / S. Mishra [et al.] // *Nature Chemistry*. — 2021. — June. — Vol. 13, no. 6. — P. 581–586. — URL: <https://doi.org/10.1038/s41557-021-00678-2>.
91. *Haldane, F. D. M.* Model for a Quantum Hall Effect without Landau Levels: Condensed-Matter Realization of the "Parity Anomaly" / F. D. M. Haldane // *Phys. Rev. Lett.* — 1988. — Oct. — Vol. 61, issue 18. — P. 2015–2018. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.61.2015>.
92. Quantum Spin Hall States and Topological Phase Transition in Germanene / P. Bampoulis [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2023. — May. — Vol. 130, issue 19. — P. 196401. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.130.196401>.
93. Magnetoelectric control of topological phases in graphene / H. Takenaka [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 2019. — Sept. — Vol. 100, issue 12. — P. 125156. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.100.125156>.
94. An epitaxial graphene platform for zero-energy edge state nanoelectronics / V. S. Prudkovskiy [et al.] // *Nature Communications*. — 2022. — Dec. — Vol. 13, no. 1. — P. 7814. — URL: <https://doi.org/10.1038/s41467-022-34369-4>.
95. Ultrahigh-mobility semiconducting epitaxial graphene on silicon carbide / J. Zhao [et al.] // *Nature*. — 2024. — Jan. — Vol. 625, no. 7993. — P. 60–65. — URL: <https://doi.org/10.1038/s41586-023-06811-0>.
96. Vacancy growth of monocrystalline SiC from Si by the method of self-consistent substitution of atoms / A. S. Grashchenko [et al.] // *Catalysis Today*. — 2022. — Vol. 397–399. — P. 375–378. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586121003680>.
97. Semiconductor to metal transition in two-dimensional gold and its van der Waals heterostack with graphene / S. Forti [et al.] // *Nature Communications*. — 2020. — May. — Vol. 11, no. 1. — P. 2236. — URL: <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15683-1>.
98. Observation of giant spin–orbit interaction in graphene and heavy metal heterostructures / A. M. Afzal [et al.] // *RSC Adv.* — 2019. — Vol. 9, issue 54. — P. 31797–31805. — URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C9RA06961E>.

99. Induced superconductivity in graphene / H. B. Heersche [et al.] // Solid State Communications. — 2007. — Vol. 143, no. 1. — P. 72–76. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109807003031> ; Exploring graphene.
100. *Feigel'man, M. V.* Proximity-induced superconductivity in graphene / M. V. Feigel'man, M. A. Skvortsov, K. S. Tikhonov // JETP Letters. — 2008. — Feb. — Vol. 88, no. 11. — P. 747–751. — URL: <https://doi.org/10.1134/S0021364008230100>.
101. Controlling in-gap end states by linking nonmagnetic atoms and artificially-constructed spin chains on superconductors / L. Schneider [et al.] // Nature Communications. — 2020. — Sept. — Vol. 11, no. 1. — P. 4707. — URL: <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18540-3>.
102. Spanning Fermi arcs in a two-dimensional magnet / Y.-J. Chen [et al.] // Nature Communications. — 2022. — Sept. — Vol. 13, no. 1. — P. 5309. — URL: <https://doi.org/10.1038/s41467-022-32948-z>.
103. Atmospheric stability and doping protection of noble-metal intercalated graphene on Ni(111) / D. Marchenko [et al.] // Applied Physics Letters. — 2011. — Vol. 98, no. 12. — P. 122111. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.3565248>.
104. Room Temperature Ferromagnetism in Graphene/SiC(0001) System Intercalated by Fe and Co / S. O. Filnov [et al.] // physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters. — 2024. — Vol. 18, no. 3. — P. 2300336. — URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssr.202300336>.
105. Spin-orbit splitting of interface and quantum well states developed in thin Al layers on a W(110) surface / A. Rybkin [et al.] // Book of abstracts of 449. WE-Heraeus-Seminar "Rashba and related spin-orbit effects in metals". — 53604, Germany, Bad Honnef, Hauptstrasse 5 : Physikzentrum, 2010. — P. 44.
106. Rashba effect at magnetic metal surfaces / O. Krupin [et al.] // Phys. Rev. B. — 2005. — Vol. 71. — 201403(R).
107. Rashba Effect in the Graphene/Ni(111) System / Yu. S. Dedkov [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2008. — Mar. — Vol. 100, issue 10. — P. 107602. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.107602>.

108. Is There a Rashba Effect in Graphene on $3d$ Ferromagnets? / O. Rader [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2009. — Vol. 102. — P. 057602.
109. *Sakurai, J.* Modern Quantum Mechanics / J. Sakurai, J. Napolitano. — Addison-Wesley, 2011. — URL: https://www.google.ru/books/edition/_/N4I-AQAACAAJ?hl=en&sa=X&ved=2ahUKEwiEqZCVpJyHAXVTJxAIHUYaAjMQ8fIDegQIAxAn.
110. *Elliott, R. J.* Spin-Orbit Coupling in Band Theory—Character Tables for Some "Double" Space Groups / R. J. Elliott // Phys. Rev. — 1954. — Oct. — Vol. 96, issue 2. — P. 280–287. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.96.280>.
111. *Dresselhaus, G.* Spin-Orbit Interaction and the Effective Masses of Holes in Germanium / G. Dresselhaus, A. F. Kip, C. Kittel // Phys. Rev. — 1954. — July. — Vol. 95, issue 2. — P. 568–569. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.95.568>.
112. *Schlipf, M.* Dynamic Rashba-Dresselhaus Effect / M. Schlipf, F. Giustino // Phys. Rev. Lett. — 2021. — Dec. — Vol. 127, issue 23. — P. 237601. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.127.237601>.
113. *Kramers, H. A.* Théorie générale de la rotation paramagnétique dans les cristaux / H. A. Kramers // Proceedings of the Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences (in French). — 1930. — T. 33, n° 6-10. — P. 959-972. — URL : <https://dwc.knaw.nl/DL/publications/PU00015981.pdf>.
114. *LaShell, S.* Spin Splitting of an Au(111) Surface State Band Observed with Angle Resolved Photoelectron Spectroscopy / S. LaShell, B. A. McDougall, E. Jensen // Phys. Rev. Lett. — 1996. — Oct. — Vol. 77, issue 16. — P. 3419–3422. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3419>.
115. *Rotenberg, E.* Spin-Orbit Coupling Induced Surface Band Splitting in Li/W(110) and Li/Mo(110) / E. Rotenberg, J. W. Chung, S. D. Kevan // Phys. Rev. Lett. — 1999. — May. — Vol. 82, issue 20. — P. 4066–4069. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.82.4066>.
116. *Petersen, L.* A simple tight-binding model of spin-orbit splitting of sp-derived surface states / L. Petersen, P. Hedegård // Surface Science. — 2000. — Vol. 459, no. 1. — P. 49–56. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602800004416>.

117. Origin of Spin-Orbit Splitting for Monolayers of Au and Ag on W(110) and Mo(110) / A. M. Shikin [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — Feb. — Vol. 100, issue 5. — P. 057601. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.057601>.
118. Бычков, Ю. А. Свойства двумерного электронного газа со снятым вырождением спектра / Ю. А. Бычков, Э. И. Рашба // *Письма в ЖЭТФ*. — 1984. — Т. 39, № 2. — С. 66—69.
119. A first-principles study on the Rashba effect in surface systems / M. Nagano [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2009. — Jan. — Vol. 21, no. 6. — P. 064239. — URL: <https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/21/6/064239>.
120. Scaling law for Rashba-type spin splitting in quantum-well films / R. Noguchi [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 2021. — Nov. — Vol. 104, issue 18. — P. L180409. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.104.L180409>.
121. Band-structure topologies of graphene: Spin-orbit coupling effects from first principles / M. Gmitra [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 2009. — Dec. — Vol. 80, issue 23. — P. 235431. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.235431>.
122. Graphene spintronics / W. Han [et al.] // *Nature Nanotechnology*. — 2014. — Vol. 9. — P. 794—807.
123. Experimental Demonstration of xor Operation in Graphene Magnetologic Gates at Room Temperature / H. Wen [et al.] // *Phys. Rev. Applied*. — 2016. — Apr. — Vol. 5, issue 4. — P. 044003. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevApplied.5.044003>.
124. Transport Properties of Graphene in the High-Current Limit / A. Barreiro [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Aug. — Vol. 103, issue 7. — P. 076601. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.076601>.
125. *Cho, S.* Gate-tunable graphene spin valve / S. Cho, Y.-F. Chen, M. S. Fuhrer // *Applied Physics Letters*. — 2007. — Sept. — Vol. 91, no. 12. — P. 123105. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.2784934>.
126. Intrinsic and Rashba spin-orbit interactions in graphene sheets / H. Min [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 2006. — Oct. — Vol. 74, issue 16. — P. 165310. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.165310>.

127. *Bernevig, B. A.* Quantum Spin Hall Effect / B. A. Bernevig, S.-C. Zhang // Phys. Rev. Lett. — 2006. — Mar. — Vol. 96, issue 10. — P. 106802. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.96.106802>.
128. Engineering a Robust Quantum Spin Hall State in Graphene via Adatom Deposition / C. Weeks [et al.] // Phys. Rev. X. — 2011. — Oct. — Vol. 1, issue 2. — P. 021001. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.1.021001>.
129. Giant Topological Insulator Gap in Graphene with 5*d* Adatoms / J. Hu [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2012. — Dec. — Vol. 109, issue 26. — P. 266801. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.109.266801>.
130. Transport study of graphene adsorbed with indium adatoms / Z. Jia [et al.] // Phys. Rev. B. — 2015. — Feb. — Vol. 91, issue 8. — P. 085411. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.085411>.
131. *Chandni, U.* Transport in indium-decorated graphene / U. Chandni, E. A. Henriksen, J. P. Eisenstein // Phys. Rev. B. — 2015. — June. — Vol. 91, issue 24. — P. 245402. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.245402>.
132. Long- versus Short-Range Scattering in Doped Epitaxial Graphene / C. Straßer [et al.] // Nano Letters. — 2015. — May. — Vol. 15, no. 5. — P. 2825–2829. — URL: <https://doi.org/10.1021/nl504155f>.
133. *Elias, J. A.* Unexpected Hole Doping of Graphene by Osmium Adatoms / J. A. Elias, E. A. Henriksen // Annalen der Physik. — 2020. — Vol. 532, no. 2. — P. 1900294. — URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.201900294>.
134. *Brey, L.* Spin-orbit coupling in graphene induced by adatoms with outer-shell *p* orbitals / L. Brey // Phys. Rev. B. — 2015. — Dec. — Vol. 92, issue 23. — P. 235444. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.235444>.
135. Spatial variation of a giant spin-orbit effect induces electron confinement in graphene on Pb islands / F. Calleja [et al.] // Nat. Phys. — 2015. — Vol. 11, no. 1. — P. 43–47.

136. Spin-Orbit Coupling Induced Gap in Graphene on Pt(111) with Intercalated Pb Monolayer / I. I Klimovskikh [et al.] // ACS Nano. — 2017. — Vol. 11, issue 1. — P. 368–374. — URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.6b05982>.
137. Evidence of large spin-orbit coupling effects in quasi-free-standing graphene on Pb/Ir(1 1 1) / M. M. Otrokov [et al.] // 2D Materials. — 2018. — June. — Vol. 5, no. 3. — P. 035029. — URL: <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aac596>.
138. Colossal enhancement of spin-orbit coupling in weakly hydrogenated graphene / J. Balakrishnan [et al.] // Nat. Phys. — 2013. — Vol. 9, no. 5. — P. 284–287.
139. Enhanced spin-orbit coupling in dilute fluorinated graphene / A. Avsar [et al.] // 2D Mater. — 2015. — Vol. 2, no. 4. — P. 044009. — URL: <http://stacks.iop.org/2053-1583/2/i=4/a=044009>.
140. Spin-orbit proximity effect in graphene / A. Avsar [et al.] // Nat. Commun. — 2014. — Vol. 5. — P. 4875.
141. Quantum Spin Hall States and Topological Phase Transition in Germanene / P. Bampoulis [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2023. — May. — Vol. 130, issue 19. — P. 196401. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.130.196401>.
142. Germanene: the germanium analogue of graphene / A. Acun [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2015. — Oct. — Vol. 27, no. 44. — P. 443002. — URL: <https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/27/44/443002>.
143. *Liu, C.-C.* Quantum Spin Hall Effect in Silicene and Two-Dimensional Germanium / C.-C. Liu, W. Feng, Y. Yao // Phys. Rev. Lett. — 2011. — Aug. — Vol. 107, issue 7. — P. 076802. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.107.076802>.
144. *Martins, C.* Coulomb correlations in 4d and 5d oxides from first principles—or how spin-orbit materials choose their effective orbital degeneracies / C. Martins, M. Aichhorn, S. Biermann // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2017. — May. — Vol. 29, no. 26. — P. 263001. — URL: <https://dx.doi.org/10.1088/1361-648X/aa648f>.

145. Maximal Rashba-like spin splitting via kinetic-energy-coupled inversion-symmetry breaking / V. Sunko [et al.] // *Nature*. — 2017. — Sept. — Vol. 549, no. 7673. — P. 492–496. — URL: <https://doi.org/10.1038/nature23898>.
146. The Rashba Scale: Emergence of Band Anti-crossing as a Design Principle for Materials with Large Rashba Coefficient / C. Mera Acosta [et al.] // *Matter*. — 2020. — Vol. 3, no. 1. — P. 145–165. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590238520302393>.
147. Relativistic Corrections to the Band Structure of Tetrahedrally Bonded Semiconductors / F. Herman [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 1963. — Dec. — Vol. 11, issue 12. — P. 541–545. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.11.541>.
148. *Martin, W. C.* Table of Spin-Orbit Energies for p-Electrons in Neutral Atomic (core)np Configurations / W. C. Martin // *J Res Natl Bur Stand A Phys Chem*. — United States, 1971. — Mar. — Vol. 75A, no. 2. — P. 109–111.
149. Electronic and Magnetic Properties of Quasifreestanding Graphene on Ni / A. Varykhalov [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — Vol. 101. — P. 157601.
150. Tunable Fermi level and hedgehog spin texture in gapped graphene / A. Varykhalov [et al.] // *Nature Communications*. — 2015. — July. — Vol. 6, no. 1. — P. 7610. — URL: <https://doi.org/10.1038/ncomms8610>.
151. *Kuemmeth, F.* Giant spin rotation under quasiparticle-photoelectron conversion: Joint effect of sublattice interference and spin-orbit coupling / F. Kuemmeth, E. I. Rashba // *Phys. Rev. B*. — 2009. — Dec. — Vol. 80, issue 24. — P. 241409. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.241409>.
152. *Rashba, E. I.* Graphene with structure-induced spin-orbit coupling: Spin-polarized states, spin zero modes, and quantum Hall effect / E. I. Rashba // *Phys. Rev. B*. — 2009. — Apr. — Vol. 79, issue 16. — P. 161409. — URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.161409>.
153. *Tan, X.-D.* Gate tunable spin transport in graphene with Rashba spin-orbit coupling / X.-D. Tan, X.-P. Liao, L. Sun // *Superlattices and Microstructures*. — 2016. — Vol. 98. — P. 473–491. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0749603616304591>.

154. *Sawińska, J.* Complex spin texture of Dirac cones induced via spin-orbit proximity effect in graphene on metals / J. Sawińska, J. I. Cerdá // *Phys. Rev. B.* — 2018. — Aug. — Vol. 98, issue 7. — P. 075436. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.98.075436>.
155. *Voloshina, E.* Realistic Large-Scale Modeling of Rashba and Induced Spin–Orbit Effects in Graphene/High-Z-Metal Systems / E. Voloshina, Y. Dedkov // *Advanced Theory and Simulations.* — 2018. — Vol. 1, no. 10. — P. 1800063.
156. *Sawińska, J.* Spin–orbit proximity effect in graphene on metallic substrates: decoration versus intercalation with metal adatoms / J. Sawińska, J. I. Cerdá // *New Journal of Physics.* — 2019. — July. — Vol. 21, no. 7. — P. 073018. — URL: <https://doi.org/10.1088%2F1367-2630%2Fab2bc7>.
157. *Heisenberg, W.* Zur Theorie des Ferromagnetismus / W. Heisenberg // *Zeitschrift für Physik (in German).* — 1928. — Sep. — Jg. 49, Nr. 9. — S. 619–636. — URL: <https://doi.org/10.1007/BF01328601>.
158. *Stoner, E. C.* Collective electron ferromagnetism / E. C. Stoner // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences.* — 1938. — Vol. 165, no. 922. — P. 372–414. — URL: <https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rspa.1938.0066>.
159. Zeeman-type spin splitting controlled by an electric field / H. Yuan [et al.] // *Nature Physics.* — 2013. — Sept. — Vol. 9, no. 9. — P. 563–569. — URL: <https://doi.org/10.1038/nphys2691>.
160. *Mera Acosta, C.* Zeeman-type spin splitting in nonmagnetic three-dimensional compounds / C. Mera Acosta, A. Fazzio, G. M. Dalpian // *npj Quantum Materials.* — 2019. — Aug. — Vol. 4, no. 1. — P. 41. — URL: <https://doi.org/10.1038/s41535-019-0182-z>.
161. Giant Magnetic Band Gap in the Rashba-Split Surface State of Vanadium-Doped BiTeI: A Combined Photoemission and Ab Initio Study / I. I. Klimovskikh [et al.] // *Scientific Reports.* — 2017. — June. — Vol. 7, no. 1. — P. 3353. — URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-03507-0>.
162. Rashba-like spin splitting around non-time-reversal-invariant momenta / L. L. Tao [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2023. — June. — Vol. 107, issue 23. — P. 235138. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.107.235138>.

163. Asymmetric band gaps in a Rashba film system / C. Carbone [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2016. — Mar. — Vol. 93, issue 12. — P. 125409. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.93.125409>.
164. *Xiao, D.* Valley-Contrasting Physics in Graphene: Magnetic Moment and Topological Transport / D. Xiao, W. Yao, Q. Niu // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — Dec. — Vol. 99, issue 23. — P. 236809. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.99.236809>.
165. Gated silicene as a tunable source of nearly 100% spin-polarized electrons / W.-F. Tsai [et al.] // *Nature Communications.* — 2013. — Feb. — Vol. 4, no. 1. — P. 1500. — URL: <https://doi.org/10.1038/ncomms2525>.
166. *Haugen, H.* Spin transport in proximity-induced ferromagnetic graphene / H. Haugen, D. Huertas-Hernando, A. Brataas // *Phys. Rev. B.* — 2008. — Mar. — Vol. 77, issue 11. — P. 115406. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.115406>.
167. *Semenov, Y. G.* Spin field effect transistor with a graphene channel / Y. G. Semenov, K. W. Kim, J. M. Zavada // *Appl. Phys. Lett.* — 2007. — Vol. 91, no. 15. — URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/91/15/10.1063/1.2798596>.
168. Integration of the Ferromagnetic Insulator EuO onto Graphene / A. G. Swartz [et al.] // *ACS Nano.* — 2012. — Vol. 6, no. 11. — P. 10063–10069. — URL: <https://doi.org/10.1021/nn303771f>; PMID: 23083411.
169. *Bora, M.* Magnetic proximity effect in two-dimensional van der Waals heterostructure / M. Bora, P. Deb // *Journal of Physics: Materials.* — 2021. — May. — Vol. 4, no. 3. — P. 034014. — URL: <https://dx.doi.org/10.1088/2515-7639/abf884>.
170. High-Temperature Magnetism in Graphene Induced by Proximity to EuO / D. V. Averyanov [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces.* — 2018. — Vol. 10, no. 24. — P. 20767–20774. — URL: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b04289>; PMID: 29806934.
171. Exploring the interfacial coupling between graphene and the antiferromagnetic insulator MnPSe₃ / X. Yi [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2023. — Sept. — Vol. 108, issue 12. — P. 125427. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.108.125427>.

172. Realization of quantum anomalous Hall effect in graphene from $n - p$ codoping-induced stable atomic adsorption / X. Deng [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2017. — Mar. — Vol. 95, issue 12. — P. 121410. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.95.121410>.
173. Epitaxial B-Graphene: Large-Scale Growth and Atomic Structure / D. Yu. Usachov [et al.] // *ACS Nano.* — 2015. — Vol. 9, no. 7. — P. 7314–7322. — URL: <http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.5b02322>.
174. Large-Scale Sublattice Asymmetry in Pure and Boron-Doped Graphene / D. Yu. Usachov [et al.] // *Nano Lett.* — 2016. — Vol. 16, no. 7. — P. 4535–4543.
175. Atomic-scale control of graphene magnetism by using hydrogen atoms / H. González-Herrero [et al.] // *Science.* — 2016. — Vol. 352, no. 6284. — P. 437–441.
176. Emergent ferromagnetism near three-quarters filling in twisted bilayer graphene / A. L. Sharpe [et al.] // *Science.* — 2019. — Vol. 365, no. 6453. — P. 605–608. — URL: <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.aaw3780>.
177. *Santos, E. J. G.* Magnetism of substitutional Co impurities in graphene: Realization of single π vacancies / E. J. G. Santos, D. Sánchez-Portal, A. Ayuela // *Phys. Rev. B.* — 2010. — Mar. — Vol. 81, issue 12. — P. 125433. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.125433>.
178. *Zhou, Y.* Realization of an Antiferromagnetic Superatomic Graphene: Dirac Mott Insulator and Circular Dichroism Hall Effect / Y. Zhou, F. Liu // *Nano Letters.* — 2021. — Vol. 21, no. 1. — P. 230–235. — URL: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c03579>.
179. *Hubbard, J.* Electron correlations in narrow energy bands / J. Hubbard, B. H. Flowers // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences.* — 1963. — Vol. 276, no. 1365. — P. 238–257. — URL: <https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rspa.1963.0204>.
180. Quantum spin liquid emerging in two-dimensional correlated Dirac fermions / Z. Y. Meng [et al.] // *Nature.* — 2010. — Apr. — Vol. 464, no. 7290. — P. 847–851. — URL: <https://doi.org/10.1038/nature08942>.

181. Electrically Tunable Quantum Anomalous Hall Effect in Graphene Decorated by 5d Transition-Metal Adatoms / H. Zhang [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2012. — Feb. — Vol. 108, issue 5. — P. 056802. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.056802>.
182. *Chang, C.-Z.* Quantum anomalous Hall effect in time-reversal-symmetry breaking topological insulators / C.-Z. Chang, M. Li // *Journal of Physics: Condensed Matter.* — 2016. — Feb. — Vol. 28, no. 12. — P. 123002. — URL: <https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/28/12/123002>.
183. *Klitzing, K. v.* New Method for High-Accuracy Determination of the Fine-Structure Constant Based on Quantized Hall Resistance / K. v. Klitzing, G. Dorda, M. Pepper // *Phys. Rev. Lett.* — 1980. — Aug. — Vol. 45, issue 6. — P. 494–497. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.494>.
184. *Paalanen, M. A.* Quantized Hall effect at low temperatures / M. A. Paalanen, D. C. Tsui, A. C. Gossard // *Phys. Rev. B.* — 1982. — Apr. — Vol. 25, issue 8. — P. 5566–5569. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.25.5566>.
185. *Büttiker, M.* Absence of backscattering in the quantum Hall effect in multi-probe conductors / M. Büttiker // *Phys. Rev. B.* — 1988. — Nov. — Vol. 38, issue 14. — P. 9375–9389. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.38.9375>.
186. *Simon, B.* Holonomy, the Quantum Adiabatic Theorem, and Berry's Phase / B. Simon // *Phys. Rev. Lett.* — 1983. — Dec. — Vol. 51, issue 24. — P. 2167–2170. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.51.2167>.
187. *Banerjee, D.* Quantum Hall Effect and Berry Phase / D. Banerjee, P. Bandyopadhyay // *Modern Physics Letters B.* — 1994. — Vol. 08, no. 26. — P. 1643–1653. — URL: <https://doi.org/10.1142/S0217984994001588>.
188. *Berry, M. V.* Quantal phase factors accompanying adiabatic changes / M. V. Berry // *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences.* — 1984. — Vol. 392, no. 1802. — P. 45–57. — URL: <https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rspa.1984.0023>.

189. Quantized Hall Conductance in a Two-Dimensional Periodic Potential / D. J. Thouless [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 1982. — Aug. — Vol. 49, issue 6. — P. 405–408. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.49.405>.
190. *Watson, A. B.* Mathematical aspects of the Kubo formula for electrical conductivity with dissipation / A. B. Watson, D. Margetis, M. Luskin // *Japan Journal of Industrial and Applied Mathematics.* — 2023. — Sept. — Vol. 40, no. 3. — P. 1765–1795. — URL: <https://doi.org/10.1007/s13160-023-00613-7>.
191. Dirac-fermion-mediated ferromagnetism in a topological insulator / J. G. Checkelsky [et al.] // *Nature Physics.* — 2012. — Oct. — Vol. 8, no. 10. — P. 729–733. — URL: <https://doi.org/10.1038/nphys2388>.
192. Topological quantum materials / K. L. Wang [et al.] // *MRS Bulletin.* — 2020. — May. — Vol. 45, no. 5. — P. 373–379. — URL: <https://doi.org/10.1557/mrs.2020.122>.
193. 2D ferromagnetism in europium/graphene bilayers / I. S. Sokolov [et al.] // *Mater. Horiz.* — 2020. — Vol. 7, issue 5. — P. 1372–1378. — URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C9MH01988J>.
194. High-Temperature Magnetism in Graphene Induced by Proximity to EuO / D. V. Averyanov [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces.* — 2018. — Vol. 10, no. 24. — P. 20767–20774. — URL: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b04289> ; PMID: 29806934.
195. Quantum Anomalous Hall Effects in Graphene from Proximity-Induced Uniform and Staggered Spin-Orbit and Exchange Coupling / P. Högl [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2020. — Mar. — Vol. 124, issue 13. — P. 136403. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.124.136403>.
196. Quantum Anomalous Hall and Spin Hall Effects in Magnetic Graphene / T. S. Ghiasi [et al.]. — 2023. — arXiv: [2312.07515](https://arxiv.org/abs/2312.07515) [[cond-mat.mes-hall](https://arxiv.org/abs/2312.07515)].
197. *Averin, D.* Quantum computation with quasiparticles of the fractional quantum Hall effect / D. Averin, V. Goldman // *Solid State Communications.* — 2001. — Vol. 121, no. 1. — P. 25–28. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109801004471>.

198. Fractional quantum anomalous Hall effect in multilayer graphene / Z. Lu [et al.] // *Nature*. — 2024. — Feb. — Vol. 626, no. 8000. — P. 759–764. — URL: <https://doi.org/10.1038/s41586-023-07010-7>.
199. Observation of fractionally quantized anomalous Hall effect / H. Park [et al.] // *Nature*. — 2023. — Oct. — Vol. 622, no. 7981. — P. 74–79. — URL: <https://doi.org/10.1038/s41586-023-06536-0>.
200. Non-Abelian braiding of graph vertices in a superconducting processor / T. I. Andersen [et al.] // *Nature*. — 2023. — June. — Vol. 618, no. 7964. — P. 264–269. — URL: <https://doi.org/10.1038/s41586-023-05954-4>.
201. Time-resolved photoemission apparatus achieving sub-20-meV energy resolution and high stability / Y. Ishida [et al.] // *Review of Scientific Instruments*. — 2014. — Dec. — Vol. 85, no. 12. — P. 123904. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.4903788>.
202. Gigantic Surface Lifetime of an Intrinsic Topological Insulator / M. Neupane [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2015. — Sept. — Vol. 115, issue 11. — P. 116801. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.115.116801>.
203. Emergent photovoltage on SmB6 surface upon bulk-gap evolution revealed by pump-and-probe photoemission spectroscopy / Y. Ishida [et al.] // *Scientific Reports*. — 2015. — Feb. — Vol. 5, no. 1. — P. 8160. — URL: <https://doi.org/10.1038/srep08160>.
204. *Hüfner, S.* Photoelectron spectroscopy: principles and applications / S. Hüfner. — Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 1995.
205. *Himpsel, F. J.* Angle-resolved measurements of the photoemission of electrons in the study of solids / F. J. Himpsel // *Adv. Phys.* — 1983. — Vol. 32, no. 1. — P. 1–51.
206. *Seah, M. P.* Quantitative electron spectroscopy of surfaces: a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids / M. P. Seah, W. A. Dench // *Surf. Interface Anal.* — 1979. — Vol. 1, no. 1. — P. 2–11.
207. *Feibelman, P. J.* Photoemission spectroscopy—Correspondence between quantum theory and experimental phenomenology / P. J. Feibelman, D. E. Eastman // *Phys. Rev. B*. — 1974. — Dec. — Vol. 10, issue 12. — P. 4932–4947. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.10.4932>.

208. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy / J. F. Moulder [et al.] // — 1992. — URL: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:133719866>.
209. *Yeh, J.* Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$ / J. Yeh, I. Lindau // Atomic Data and Nuclear Data Tables. — 1985. — Vol. 32, no. 1. — P. 1–155. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0092640X85900166>.
210. *Park, C.-H.* Spin Polarization of Photoelectrons from Topological Insulators / C.-H. Park, S. G. Louie // Phys. Rev. Lett. — 2012. — Aug. — Vol. 109, issue 9. — P. 097601. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.109.097601>.
211. Photoelectron spin-flipping and texture manipulation in a topological insulator / C. Jozwiak [et al.] // Nature Physics. — 2013. — May. — Vol. 9, no. 5. — P. 293–298. — URL: <https://doi.org/10.1038/nphys2572>.
212. Photoemission of Bi_2Se_3 with Circularly Polarized Light: Probe of Spin Polarization or Means for Spin Manipulation? / J. Sánchez-Barriga [et al.] // Phys. Rev. X. — 2014. — Mar. — Vol. 4, issue 1. — P. 011046. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.4.011046>.
213. *Jozwiak, C. A.* New Spin on Photoemission Spectroscopy : PhD thesis / Jozwiak C. A. — University of California, Berkeley, 2010. — URL: <https://escholarship.org/uc/item/54b701zz>.
214. Reply to “Comment on ‘Spin–Orbit Coupling Induced Gap in Graphene on Pt(111) with Intercalated Pb Monolayer’” / I. I. Klimovskikh [et al.] // ACS Nano. — 2017. — Nov. — Vol. 11, no. 11. — P. 10630–10632. — URL: <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b06779>.
215. Quantum Cavity for Spin due to Spin-Orbit Interaction at a Metal Boundary / A. Varykhalov [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2008. — Dec. — Vol. 101, issue 25. — P. 256601. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.256601>.
216. Substrate-induced spin-orbit splitting of quantum-well and interface states in Au, Ag, and Cu layers of different thicknesses on W(110) and Mo(110) surfaces / A. M. Shikin [et al.] // Physics of the Solid State. — 2010. — July. — Vol. 52, no. 7. — P. 1515–1525. — URL: <https://doi.org/10.1134%2FS1063783410070280>.

217. Ordered Vacancy Network Induced by the Growth of Epitaxial Graphene on Pt(111) / G. Otero [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2010. — Nov. — Vol. 105, issue 21. — P. 216102. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.216102>.
218. Epitaxial growth and structural property of graphene on Pt(111) / M. Gao [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2011. — Vol. 98, no. 3. — P. 033101. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.3543624>.
219. Strain-Driven Moiré Superstructures of Epitaxial Graphene on Transition Metal Surfaces / P. Merino [et al.] // *ACS Nano*. — 2011. — July. — Vol. 5, no. 7. — P. 5627–5634. — URL: <https://doi.org/10.1021/nn201200j>.
220. Hole doping, hybridization gaps, and electronic correlation in graphene on a platinum substrate / J. Hwang [et al.] // *Nanoscale*. — 2017. — Vol. 9, issue 32. — P. 11498–11503. — URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C7NR03080K>.
221. Chemistry below graphene: Decoupling epitaxial graphene from metals by potential-controlled electrochemical oxidation / I. Palacio [et al.] // *Carbon*. — 2018. — Vol. 129. — P. 837–846. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622317313374>.
222. Preparation of graphene bilayers on platinum by sequential chemical vapour deposition / J. Halle [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2019. — Vol. 21, issue 6. — P. 3140–3144. — URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C8CP07569G>.
223. Monolayer charge-neutral graphene on platinum with extremely weak electron-phonon coupling / W. Yao [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 2015. — Sept. — Vol. 92, issue 11. — P. 115421. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.115421>.
224. *Kohn, W.* Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L. J. Sham // *Phys. Rev.* — 1965. — Nov. — Vol. 140, 4A. — A1133–A1138. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
225. *Giarrusso, S.* Exchange-Correlation Energy Densities and Response Potentials: Connection between Two Definitions and Analytical Model for the Strong-Coupling Limit of a Stretched Bond / S. Giarrusso, P. Gori-Giorgi // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2020. — Mar. — Vol. 124, no. 12. — P. 2473–2482. — URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b10538>.

226. Scaling deep learning for materials discovery / A. Merchant [et al.] // Nature. — 2023. — Dec. — Vol. 624, no. 7990. — P. 80–85. — URL: <https://doi.org/10.1038/s41586-023-06735-9>.
227. Neural-network density functional theory / Y. Li [et al.]. — 2024. — arXiv: [2403.11287](https://arxiv.org/abs/2403.11287) [physics.comp-ph].
228. Ozaki, T. Variationally optimized atomic orbitals for large-scale electronic structures / T. Ozaki // Phys. Rev. B. — 2003. — Apr. — Vol. 67, issue 15. — P. 155108. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.155108>.
229. Ozaki, T. Numerical atomic basis orbitals from H to Kr / T. Ozaki, H. Kino // Phys. Rev. B. — 2004. — May. — Vol. 69, issue 19. — P. 195113. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.69.195113>.
230. Troullier, N. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations / N. Troullier, J. L. Martins // Physical review B. — 1991. — Vol. 43, no. 3. — P. 1993. — URL: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.1993>.
231. Perdew, J. P. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy / J. P. Perdew, Y. Wang // Phys. Rev. B. — 1992. — June. — Vol. 45, issue 23. — P. 13244–13249. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.45.13244>.
232. Perdew, J. P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. — 1996. — Oct. — Vol. 77, issue 18. — P. 3865–3868.
233. Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method / P. E. Blöchl // Phys. Rev. B. — 1994. — Dec. — Vol. 50, no. 24. — P. 17953–17979.
234. Kresse, G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // Phys. Rev. B. — 1996. — Oct. — Vol. 54, no. 16. — P. 11169–11186.
235. Kresse, G. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method / G. Kresse, D. Joubert // Phys. Rev. B. — 1999. — Jan. — Vol. 59, no. 3. — P. 1758–1775.
236. Koelling, D. D. A technique for relativistic spin-polarised calculations / D. D. Koelling, B. N. Harmon // J. Phys. C: Sol. St. Phys. — 1977. — Vol. 10, no. 16. — P. 3107.

237. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu / S. Grimme [et al.] // *J. Chem. Phys.* — 2010. — Vol. 132, no. 15. — P. 154104.
238. *Grimme, S.* Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory / S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk // *J. Comput. Phys.* — 2011. — Vol. 32, no. 7. — P. 1456–1465.
239. Efficient linearization of the augmented plane-wave method / G. K. H. Madsen [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2001. — Oct. — Vol. 64, issue 19. — P. 195134. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.64.195134>.
240. WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties / P. Blaha [et al.]. — Austria : Vienna University of Technology, 2001.
241. Unfolding the band structure of disordered solids: From bound states to high-mobility Kane fermions / O. Rubel [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2014. — Sept. — Vol. 90, issue 11. — P. 115202. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.115202>.
242. *Momma, K.* VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data / K. Momma, F. Izumi // *Journal of Applied Crystallography.* — 2011. — Dec. — Vol. 44, no. 6. — P. 1272–1276. — URL: <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.
243. *Nečas, D.* Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis / D. Nečas, P. Klapetek // *Cent. Eur. J. Phys.* — 2012. — Vol. 10, issue 1. — P. 181–188.
244. Spin structure of the Shockley surface state on Au(111) / M. Hoesch [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2004. — June. — Vol. 69, issue 24. — P. 241401. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.69.241401>.
245. *Qi, X.-L.* Topological insulators and superconductors / X.-L. Qi, S.-C. Zhang // *Rev. Mod. Phys.* — 2011. — Oct. — Vol. 83, issue 4. — P. 1057–1110. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.83.1057>.
246. Nondegenerate Metallic States on Bi(114): A One-Dimensional Topological Metal / J. W. Wells [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Mar. — Vol. 102, issue 9. — P. 096802. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102.096802>.

247. Observation of Unconventional Quantum Spin Textures in Topological Insulators / D. Hsieh [et al.] // *Science*. — 2009. — Vol. 323, no. 5916. — P. 919–922. — URL: <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1167733>.
248. *Dil, J. H.* Spin and angle resolved photoemission on non-magnetic low-dimensional systems / J. H. Dil // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2009. — Sept. — Vol. 21, no. 40. — P. 403001. — URL: <https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/21/40/403001>.
249. Spin-Resolved Photoemission of Surface States of W(110)–(1 × 1)H / M. Hochstrasser [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2002. — Nov. — Vol. 89, issue 21. — P. 216802. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.89.216802>.
250. Strong Rashba-Type Spin Polarization of the Photocurrent from Bulk Continuum States: Experiment and Theory for Bi(111) / A. Kimura [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2010. — Aug. — Vol. 105, issue 7. — P. 076804. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.076804>.
251. *Krasovskii, E. E.* Rashba polarization of bulk continuum states / E. E. Krasovskii, E. V. Chulkov // *Phys. Rev. B*. — 2011. — Apr. — Vol. 83, issue 15. — P. 155401. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.155401>.
252. *Gaylord, R. H.* Spin-orbit-interaction-induced surface resonance on W(011) / R. H. Gaylord, S. D. Kevan // *Phys. Rev. B*. — 1987. — Dec. — Vol. 36, issue 17. — P. 9337–9340. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.36.9337>.
253. *Rotenberg, E.* Evolution of Fermi Level Crossings versus H Coverage on W(110) / E. Rotenberg, S. D. Kevan // *Phys. Rev. Lett.* — 1998. — Mar. — Vol. 80, issue 13. — P. 2905–2908. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.80.2905>.
254. *Bylander, D. M.* Self-consistent relativistic calculation of the energy bands and cohesive energy of W / D. M. Bylander, L. Kleinman // *Phys. Rev. B*. — 1984. — Feb. — Vol. 29, issue 4. — P. 1534–1539. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.29.1534>.

255. *Krasovskii, E. E.* Augmented Fourier components method for constructing the crystal potential in self-consistent band-structure calculations / E. E. Krasovskii, F. Starrost, W. Schattke // *Phys. Rev. B.* — 1999. — Apr. — Vol. 59, issue 16. — P. 10504–10511. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.10504>.
256. *Koelling, D. D.* A technique for relativistic spin-polarised calculations / D. D. Koelling, B. N. Harmon // *Journal of Physics C: Solid State Physics.* — 1977. — Aug. — Vol. 10, no. 16. — P. 3107. — URL: <https://dx.doi.org/10.1088/0022-3719/10/16/019>.
257. Photoemission study of surface state intensity resonance and dispersion of Be₂C(100) / C.-T. Tzeng [et al.] // *Surface Science.* — 1999. — Vol. 423, no. 2. — P. 232–242. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602898009108>.
258. *Papaconstantopoulos, D. A.* Handbook of the band structure of elemental solids / D. A. Papaconstantopoulos. — New York : Plenum Press, 1986.
259. *Krasovskii, E. E.* Calculation of the wave functions for semi-infinite crystals with linear methods of band theory / E. E. Krasovskii, W. Schattke // *Phys. Rev. B.* — 1999. — June. — Vol. 59, issue 24. — R15609–R15612. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.R15609>.
260. Unconventional Fermi surface spin textures in the Bi_xPb_{1-x}/Ag(111) surface alloy / F. Meier [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2009. — June. — Vol. 79, issue 24. — P. 241408. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.241408>.
261. Spin texture of time-reversal symmetry invariant surface states on W(110) / D. Kutnyakhov [et al.] // *Scientific Reports.* — 2016. — July. — Vol. 6, no. 1. — P. 29394. — URL: <https://doi.org/10.1038/srep29394>.
262. Tilted Dirac cone on W(110) protected by mirror symmetry / A. Varykhalov [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2017. — June. — Vol. 95, issue 24. — P. 245421. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.95.245421>.
263. Existence of topological nontrivial surface states in strained transition metals: W, Ta, Mo, and Nb / D. Thonig [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2016. — Oct. — Vol. 94, issue 15. — P. 155132. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.94.155132>.

264. *Chiang, T.-C.* Photoemission studies of quantum well states in thin films / T.-C. Chiang // *Surface Science Reports*. — 2000. — Vol. 39, no. 7. — P. 181–235. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572900000066>.
265. Quantum-well and tight-binding analyses of spin-polarized photoemission from Ag/Fe(001) overlayers / N. V. Smith [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 1994. — Jan. — Vol. 49, issue 1. — P. 332–338. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.49.332>.
266. *Lindgren, S. Å.* Discrete Valence-Electron States in Thin Metal Overlayers on a Metal / S. Å. Lindgren, L. Walldén // *Phys. Rev. Lett.* — 1987. — Dec. — Vol. 59, issue 26. — P. 3003–3006. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.59.3003>.
267. Probing interfacial properties with Bloch electrons: Ag on Cu(111) / M. A. Mueller [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 1989. — Sept. — Vol. 40, issue 8. — P. 5845–5848. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.40.5845>.
268. *Lindgren, S. Å.* Electron-Energy-Band Determination by Photoemission from Overlayer States / S. Å. Lindgren, L. Walldén // *Phys. Rev. Lett.* — 1988. — Dec. — Vol. 61, issue 25. — P. 2894–2897. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.61.2894>.
269. Probing the Ground State Electronic Structure of a Correlated Electron System by Quantum Well States: Ag/Ni(111) / A. Varykhalov [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — Dec. — Vol. 95, issue 24. — P. 247601. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.95.247601>.
270. Quantum well states of sp- and d-character in thin Au overlayers on W(110) / A. M. Shikin [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 2002. — Jan. — Vol. 65, issue 7. — P. 075403. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.075403>.
271. Spin-polarized photoemission from quantum well and interface states (invited) / C. Carbone [et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 1994. — Nov. — Vol. 76, no. 10. — P. 6966–6971. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.358059>.
272. Hybridization and the effective mass of quantum-well states in magnetic multilayers / P. D. Johnson [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 1994. — Sept. — Vol. 50, issue 12. — P. 8954–8956. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.8954>.

273. Probing Interface Electronic Structure with Overlayer Quantum-Well Resonances: Al/Si(111) / L. Aballe [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2001. — Sept. — Vol. 87, issue 15. — P. 156801. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.87.156801>.
274. Umklapp-Mediated Quantization of Electronic States in Ag Films on Ge(111) / S.-J. Tang [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2006. — June. — Vol. 96, issue 21. — P. 216803. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.96.216803>.
275. *Tang, S.-J.* Modification of Surface States in Ultrathin Films via Hybridization with the Substrate: A Study of Ag on Ge / S.-J. Tang, T. Miller, T.-C. Chiang // Phys. Rev. Lett. — 2006. — Jan. — Vol. 96, issue 3. — P. 036802. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.96.036802>.
276. Probing Quasiparticle States Bound by Disparate Periodic Potentials / P. Moras [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2006. — Nov. — Vol. 97, issue 20. — P. 206802. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.206802>.
277. Influence of the substrate bands on the *sp*-levels topology of Ag films on Ge(111) / P. Moras [et al.] // Phys. Rev. B. — 2009. — Nov. — Vol. 80, issue 20. — P. 205418. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.205418>.
278. *Matsuda, I.* In-plane dispersion of the quantum-well states of the epitaxial silver films on silicon / I. Matsuda, T. Ohta, H. W. Yeom // Phys. Rev. B. — 2002. — Feb. — Vol. 65, issue 8. — P. 085327. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.085327>.
279. Surface State Scattering at a Buried Interface / F. Schiller [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2005. — Sept. — Vol. 95, issue 12. — P. 126402. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.95.126402>.
280. *Shikin, A. M.* Valence-band splitting in Mg/W(110): Neither spin-orbit nor parity effect / A. M. Shikin, O. Rader // Phys. Rev. B. — 2007. — Aug. — Vol. 76, issue 7. — P. 073407. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.073407>.
281. Photoemission of a Quantum Cavity with a Nonmagnetic Spin Separator / C. Koitzsch [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2005. — Sept. — Vol. 95, issue 12. — P. 126401. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.95.126401>.

282. Non-free-electron momentum- and thickness-dependent evolution of quantum well states in the Cu/Co/Cu(001) system / E. Rotenberg [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 2006. — Feb. — Vol. 73, issue 7. — P. 075426. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.075426>.
283. *Himpsel, F. J.* Quantum well states in Ni/Cu/Ni spin valve structures / F. J. Himpsel, O. Rader // *Applied Physics Letters*. — 1995. — Aug. — Vol. 67, no. 8. — P. 1151–1153. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.114991>.
284. Extended energy range of Ag quantum-well states in Ag(111)/Au(111)/W(110) / A. M. Shikin [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 2000. — July. — Vol. 62, issue 4. — R2303–R2306. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.R2303>.
285. Spin Polarization of Quantum Well States in Ag Films Induced by the Rashba Effect at the Surface / K. He [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — Sept. — Vol. 101, issue 10. — P. 107604. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.107604>.
286. Tunable Spin Gaps in a Quantum-Confined Geometry / E. Frantzeskakis [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — Nov. — Vol. 101, issue 19. — P. 196805. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.196805>.
287. Breakup of Quasiparticles in Thin-Film Quantum Wells / S.-J. Tang [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2004. — Nov. — Vol. 93, issue 21. — P. 216804. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.93.216804>.
288. Parity of substrate bands probed by quantum well states of an overlayer / D. V. Vyalikh [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 2007. — Oct. — Vol. 76, issue 15. — P. 153406. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.153406>.
289. Quantum-size effects in the electronic structure of low-dimensional metallic systems / A. M. Shikin [et al.] // *Applied Physics A*. — 2009. — Mar. — Vol. 94, no. 3. — P. 449–453. — URL: <https://doi.org/10.1007/s00339-008-4915-2>.
290. Spin-orbit interaction and Dirac cones in *d*-orbital noble metal surface states / R. Requist [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 2015. — Jan. — Vol. 91, issue 4. — P. 045432. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.045432>.

291. Effective mass enhancement and ultrafast electron dynamics of Au(111) surface state coupled to a quantum well / A. Varykhalov [et al.] // *Phys. Rev. Res.* — 2020. — Mar. — Vol. 2, issue 1. — P. 013343. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevResearch.2.013343>.
292. Room Temperature Electrical Detection of Spin Polarized Currents in Topological Insulators / A. Dankert [et al.] // *Nano Letters*. — 2015. — Dec. — Vol. 15, no. 12. — P. 7976–7981. — URL: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b03080>.
293. Out-of-plane polarization induced in magnetically-doped topological insulator $\text{Bi}_{1.37}\text{V}_{0.03}\text{Sb}_{0.6}\text{Te}_2\text{Se}$ by circularly polarized synchrotron radiation above a Curie temperature / A. M. Shikin [et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2016. — Nov. — Vol. 109, no. 22. — P. 222404. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.4969070>.
294. Anomalously large gap and induced out-of-plane spin polarization in magnetically doped 2D Rashba system: V-doped BiTeI / A. M. Shikin [et al.] // *2D Materials*. — 2017. — Mar. — Vol. 4, no. 2. — P. 025055. — URL: <https://dx.doi.org/10.1088/2053-1583/aa65bd>.
295. Control over topological insulator photocurrents with light polarization / J. W. McIver [et al.] // *Nature Nanotechnology*. — 2012. — Feb. — Vol. 7, no. 2. — P. 96–100. — URL: <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.214>.
296. Zero-bias photocurrent in ferromagnetic topological insulator / N. Ogawa [et al.] // *Nature Communications*. — 2016. — July. — Vol. 7, no. 1. — P. 12246. — URL: <https://doi.org/10.1038/ncomms12246>.
297. Ultrafast helicity control of surface currents in topological insulators with near-unity fidelity / C. Kastl [et al.] // *Nature Communications*. — 2015. — Mar. — Vol. 6, no. 1. — P. 6617. — URL: <https://doi.org/10.1038/ncomms7617>.
298. Local photocurrent generation in thin films of the topological insulator Bi_2Se_3 / C. Kastl [et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2012. — Dec. — Vol. 101, no. 25. — P. 251110. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.4772547>.

299. Surface spin-polarized currents generated in topological insulators by circularly polarized synchrotron radiation and their photoelectron spectroscopy indication / A. M. Shikin [et al.] // *Physics of the Solid State*. — 2016. — Aug. — Vol. 58, no. 8. — P. 1675–1686. — URL: <https://doi.org/10.1134/S1063783416080266>.
300. Room-Temperature High-Frequency Transport of Dirac Fermions in Epitaxially Grown Sb_2Te_3 - and Bi_2Te_3 -Based Topological Insulators / P. Olbrich [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2014. — Aug. — Vol. 113, issue 9. — P. 096601. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.113.096601>.
301. Cyclotron-resonance-assisted photocurrents in surface states of a three-dimensional topological insulator based on a strained high-mobility HgTe film / K.-M. Dantscher [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 2015. — Oct. — Vol. 92, issue 16. — P. 165314. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.165314>.
302. Photon drag effect in $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ three-dimensional topological insulators / H. Plank [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 2016. — Mar. — Vol. 93, issue 12. — P. 125434. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.93.125434>.
303. Opto-electronic characterization of three dimensional topological insulators / H. Plank [et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2016. — Oct. — Vol. 120, no. 16. — P. 165301. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.4965962>.
304. *Hosur, P.* Circular photogalvanic effect on topological insulator surfaces: Berry-curvature-dependent response / P. Hosur // *Phys. Rev. B*. — 2011. — Jan. — Vol. 83, issue 3. — P. 035309. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.035309>.
305. Tuning a Schottky barrier in a photoexcited topological insulator with transient Dirac cone electron-hole asymmetry / M. Hajlaoui [et al.] // *Nature Communications*. — 2014. — Jan. — Vol. 5, no. 1. — P. 3003. — URL: <https://doi.org/10.1038/ncomms4003>.
306. Ultrafast Optical Excitation of a Persistent Surface-State Population in the Topological Insulator Bi_2Se_3 / J. A. Sobota [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2012. — Mar. — Vol. 108, issue 11. — P. 117403. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.117403>.

307. Ultrafast photodoping and effective Fermi-Dirac distribution of the Dirac particles in Bi_2Se_3 / A. Crepaldi [et al.] // Phys. Rev. B. — 2012. — Nov. — Vol. 86, issue 20. — P. 205133. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.205133>.
308. Measurement of Intrinsic Dirac Fermion Cooling on the Surface of the Topological Insulator Bi_2Se_3 Using Time-Resolved and Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy / Y. H. Wang [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2012. — Sept. — Vol. 109, issue 12. — P. 127401. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.109.127401>.
309. Evidence of reduced surface electron-phonon scattering in the conduction band of Bi_2Se_3 by nonequilibrium ARPES / A. Crepaldi [et al.] // Phys. Rev. B. — 2013. — Sept. — Vol. 88, issue 12. — P. 121404. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.121404>.
310. *Semenov, Y. G.* Tunable photogalvanic effect on topological insulator surfaces via proximity interactions / Y. G. Semenov, X. Li, K. W. Kim // Phys. Rev. B. — 2012. — Nov. — Vol. 86, issue 20. — P. 201401. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.201401>.
311. Ultrafast spin-polarization control of Dirac fermions in topological insulators / J. Sánchez-Barriga [et al.] // Phys. Rev. B. — 2016. — Apr. — Vol. 93, issue 15. — P. 155426. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.93.155426>.
312. Laser-induced persistent photovoltage on the surface of a ternary topological insulator at room temperature / J. Sánchez-Barriga [et al.] // Applied Physics Letters. — 2017. — Apr. — Vol. 110, no. 14. — P. 141605. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.4979596>.
313. Ultrafast energy- and momentum-resolved surface Dirac photocurrents in the topological insulator Sb_2Te_3 / K. Kuroda [et al.] // Phys. Rev. B. — 2017. — Feb. — Vol. 95, issue 8. — P. 081103. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.95.081103>.
314. Coherent control over three-dimensional spin polarization for the spin-orbit coupled surface state of Bi_2Se_3 / K. Kuroda [et al.] // Phys. Rev. B. — 2016. — Oct. — Vol. 94, issue 16. — P. 165162. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.94.165162>.

315. *Kronik, L.* Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications / L. Kronik, Y. Shapira // *Surface Science Reports*. — 1999. — Vol. 37, no. 1. — P. 1–206. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572999000023>.
316. Surface photovoltage effects on p-GaAs (100) from core-level photoelectron spectroscopy using synchrotron radiation and a laser / S. Tanaka [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 2001. — Sept. — Vol. 64, issue 15. — P. 155308. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.64.155308>.
317. *Oka, T.* Photovoltaic Hall effect in graphene / T. Oka, H. Aoki // *Phys. Rev. B*. — 2009. — Feb. — Vol. 79, issue 8. — P. 081406. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.081406>.
318. Enhanced photogalvanic effect in graphene due to Rashba spin-orbit coupling / M. Inglot [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 2015. — May. — Vol. 91, issue 19. — P. 195428. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.195428>.
319. Broadband photovoltaic effect of n-type topological insulator Bi₂Te₃ films on p-type Si substrates / Z. Wang [et al.] // *Nano Research*. — 2017. — June. — Vol. 10, no. 6. — P. 1872–1879. — URL: <https://doi.org/10.1007/s12274-016-1369-2>.
320. Ultra-broadband and high response of the Bi₂Te₃–Si heterojunction and its application as a photodetector at room temperature in harsh working environments / J. Yao [et al.] // *Nanoscale*. — 2015. — Vol. 7, issue 29. — P. 12535–12541. — URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C5NR02953H>.
321. Dirac-fermion-mediated ferromagnetism in a topological insulator / J. G. Checkelsky [et al.] // *Nature Physics*. — 2012. — Oct. — Vol. 8, no. 10. — P. 729–733. — URL: <https://doi.org/10.1038/nphys2388>.
322. Hedgehog spin texture and Berry's phase tuning in a magnetic topological insulator / S.-Y. Xu [et al.] // *Nature Physics*. — 2012. — Aug. — Vol. 8, no. 8. — P. 616–622. — URL: <https://doi.org/10.1038/nphys2351>.
323. Massive Dirac Fermion on the Surface of a Magnetically Doped Topological Insulator / Y. L. Chen [et al.] // *Science*. — 2010. — Vol. 329, no. 5992. — P. 659–662. — URL: <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1189924>.

324. Carrier dependent ferromagnetism in chromium doped topological insulator $\text{Cr}_y(\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x})_{2-y}\text{Te}_3$ / B. Li [et al.] // *Physics Letters A*. — 2013. — Vol. 377, no. 31. — P. 1925–1929. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375960113004908>.
325. Tailoring Magnetic Doping in the Topological Insulator Bi_2Se_3 / J.-M. Zhang [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2012. — Dec. — Vol. 109, issue 26. — P. 266405. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.109.266405>.
326. *Larson, P.* Electronic structure and magnetism in Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , and Sb_2Te_3 doped with transition metals (Ti–Zn) / P. Larson, W. R. L. Lambrecht // *Phys. Rev. B*. — 2008. — Nov. — Vol. 78, issue 19. — P. 195207. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.195207>.
327. Low-temperature ferromagnetism in a new diluted magnetic semiconductor $\text{Bi}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Te}_3$ / V. A. Kul'bachinskii [et al.] // *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*. — 2001. — Apr. — Vol. 73, no. 7. — P. 352–356. — URL: <https://doi.org/10.1134/1.1378118>.
328. A topological insulator surface under strong Coulomb, magnetic and disorder perturbations / L. A. Wray [et al.] // *Nature Physics*. — 2011. — Jan. — Vol. 7, no. 1. — P. 32–37. — URL: <https://doi.org/10.1038/nphys1838>.
329. *Rosenberg, G.* Surface magnetic ordering in topological insulators with bulk magnetic dopants / G. Rosenberg, M. Franz // *Phys. Rev. B*. — 2012. — May. — Vol. 85, issue 19. — P. 195119. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.195119>.
330. *D'yakonov, M. I.* Charge relaxation in an anisotropic medium and in low-dimensional media / M. I. D'yakonov, A. S. Furman // *Sov. Phys. JETP*. — 1987. — Vol. 65, no. 3. — P. 574. — URL: http://jetp.ras.ru/cgi-bin/dn/e_065_03_0574.pdf.
331. Ultrafast electron dynamics at the Dirac node of the topological insulator Sb_2Te_3 / S. Zhu [et al.] // *Scientific Reports*. — 2015. — Aug. — Vol. 5, no. 1. — P. 13213. — URL: <https://doi.org/10.1038/srep13213>.
332. Generic New Platform for Topological Quantum Computation Using Semiconductor Heterostructures / J. D. Sau [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2010. — Jan. — Vol. 104, issue 4. — P. 040502. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.104.040502>.

333. Antiferromagnetic spintronics / V. Baltz [et al.] // *Rev. Mod. Phys.* — 2018. — Feb. — Vol. 90, issue 1. — P. 015005. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.90.015005>.
334. Giant Rashba-type spin splitting in bulk BiTeI / K. Ishizaka [et al.] // *Nature Materials*. — 2011. — July. — Vol. 10, no. 7. — P. 521–526. — URL: <https://doi.org/10.1038/nmat3051>.
335. Spin-texture inversion in the giant Rashba semiconductor BiTeI / H. Maaß [et al.] // *Nature Communications*. — 2016. — May. — Vol. 7, no. 1. — P. 11621. — URL: <https://doi.org/10.1038/ncomms11621>.
336. *Eremeev, S. V.* Giant Rashba-type spin splitting at polar surfaces of BiTeI / S. V. Eremeev, I. A. Nechaev, E. V. Chulkov // *JETP Letters*. — 2012. — Dec. — Vol. 96, no. 7. — P. 437–444. — URL: <https://doi.org/10.1134/S0021364012190071>.
337. Ideal Two-Dimensional Electron Systems with a Giant Rashba-Type Spin Splitting in Real Materials: Surfaces of Bismuth Tellurohalides / S. V. Eremeev [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2012. — June. — Vol. 108, issue 24. — P. 246802. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.246802>.
338. Disentanglement of Surface and Bulk Rashba Spin Splittings in Noncentrosymmetric BiTeI / G. Landolt [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2012. — Sept. — Vol. 109, issue 11. — P. 116403. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.109.116403>.
339. Giant Ambipolar Rashba Effect in the Semiconductor BiTeI / A. Crepaldi [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2012. — Aug. — Vol. 109, issue 9. — P. 096803. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.109.096803>.
340. Massive Dirac Fermion on the Surface of a Magnetically Doped Topological Insulator / Y. L. Chen [et al.] // *Science*. — 2010. — Vol. 329, no. 5992. — P. 659–662. — URL: <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1189924>.
341. Hedgehog spin texture and Berry's phase tuning in a magnetic topological insulator / S.-Y. Xu [et al.] // *Nature Physics*. — 2012. — Aug. — Vol. 8, no. 8. — P. 616–622. — URL: <https://doi.org/10.1038/nphys2351>.

342. Signatures of in-plane and out-of-plane magnetization generated by synchrotron radiation in magnetically doped and pristine topological insulators / A. M. Shikin [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2018. — June. — Vol. 97, issue 24. — P. 245407. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.97.245407>.
343. Dirac gap opening and Dirac-fermion-mediated magnetic coupling in antiferromagnetic Gd-doped topological insulators and their manipulation by synchrotron radiation / A. M. Shikin [et al.] // *Scientific Reports.* — 2019. — Mar. — Vol. 9, no. 1. — P. 4813. — URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-41137-w>.
344. Gap Opening Mechanism at the Dirac Point in the Electronic Spectrum of Gd-Doped Topological Insulator / A. M. Shikin [et al.] // *Physics of the Solid State.* — 2020. — Feb. — Vol. 62, no. 2. — P. 338–349. — URL: <https://doi.org/10.1134/S1063783420020183>.
345. Signatures of temperature driven antiferromagnetic transition in the electronic structure of topological insulator MnBi_2Te_4 / D. A. Estyunin [et al.] // *APL Materials.* — 2020. — Feb. — Vol. 8, no. 2. — P. 021105. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.5142846>.
346. Magnetophotocurrent in BiTeI with Rashba spin-split bands / N. Ogawa [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2013. — July. — Vol. 88, issue 3. — P. 035130. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.035130>.
347. Electrically Controlled Spin Injection from Giant Rashba Spin–Orbit Conductor BiTeBr / Z. Kovács-Krausz [et al.] // *Nano Letters.* — 2020. — July. — Vol. 20, no. 7. — P. 4782–4791. — URL: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c00458>.
348. Photocontrol of Dirac electrons in a bulk Rashba semiconductor / N. Ogawa [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2014. — Sept. — Vol. 90, issue 12. — P. 125122. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.125122>.
349. Spin-Filter Device Based on the Rashba Effect Using a Nonmagnetic Resonant Tunneling Diode / T. Koga [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2002. — Mar. — Vol. 88, issue 12. — P. 126601. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.88.126601>.

350. Universal Intrinsic Spin Hall Effect / J. Sinova [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2004. — Mar. — Vol. 92, issue 12. — P. 126603. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.92.126603>.
351. Topologically non-trivial superconductivity in spin-orbit-coupled systems: bulk phases and quantum phase transitions / S. Tewari [et al.] // New Journal of Physics. — 2011. — June. — Vol. 13, no. 6. — P. 065004. — URL: <https://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/13/6/065004>.
352. *Fu, L.* Superconducting Proximity Effect and Majorana Fermions at the Surface of a Topological Insulator / L. Fu, C. L. Kane // Phys. Rev. Lett. — 2008. — Mar. — Vol. 100, issue 9. — P. 096407. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.096407>.
353. Non-Abelian statistics and topological quantum information processing in 1D wire networks / J. Alicea [et al.] // Nature Physics. — 2011. — May. — Vol. 7, no. 5. — P. 412–417. — URL: <https://doi.org/10.1038/nphys1915>.
354. Proposal for realizing Majorana fermions in chains of magnetic atoms on a superconductor / S. Nadj-Perge [et al.] // Phys. Rev. B. — 2013. — July. — Vol. 88, issue 2. — P. 020407. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.020407>.
355. Anomalously large gap and induced out-of-plane spin polarization in magnetically doped 2D Rashba system: V-doped BiTeI / A. M. Shikin [et al.] // 2D Materials. — 2017. — Mar. — Vol. 4, no. 2. — P. 025055. — URL: <https://dx.doi.org/10.1088/2053-1583/aa65bd>.
356. Entanglement and manipulation of the magnetic and spin-orbit order in multiferroic Rashba semiconductors / J. Krempaský [et al.] // Nature Communications. — 2016. — Oct. — Vol. 7, no. 1. — P. 13071. — URL: <https://doi.org/10.1038/ncomms13071>.
357. Spin-resolved electronic structure of ferroelectric α -GeTe and multiferroic $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ / J. Krempaský [et al.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 2019. — Vol. 128. — P. 237–244. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369717314531>.

358. Mapping polarization induced surface band bending on the Rashba semiconductor BiTeI / C. J. Butler [et al.] // Nature Communications. — 2014. — June. — Vol. 5, no. 1. — P. 4066. — URL: <https://doi.org/10.1038/ncomms5066>.
359. Imaging ambipolar two-dimensional carriers induced by the spontaneous electric polarization of a polar semiconductor BiTeI / Y. Kohsaka [et al.] // Phys. Rev. B. — 2015. — June. — Vol. 91, issue 24. — P. 245312. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.245312>.
360. Effect of Rashba splitting on ultrafast carrier dynamics in BiTeI / A. S. Ketterl [et al.] // Phys. Rev. B. — 2021. — Feb. — Vol. 103, issue 8. — P. 085406. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.103.085406>.
361. Electric field effect in atomically thin carbon films / K. S. Novoselov [et al.] // Science. — 2004. — Vol. 306, no. 5696. — P. 666–669.
362. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene / K. S. Novoselov [et al.] // Nature. — 2005. — Vol. 438. — P. 197.
363. *Geim, A. K.* The rise of graphene / A. K. Geim, K. S. Novoselov // Nat. Mater. — 2007. — Vol. 6. — P. 183.
364. Utilization of a buffered dielectric to achieve high field-effect carrier mobility in graphene transistors / D. B. Farmer [et al.] // Nano Lett. — 2009. — Vol. 9, no. 12. — P. 4474–4478.
365. Graphene field-effect transistors with high on/off current ratio and large transport band gap at room temperature / F. Xia [et al.] // Nano Lett. — 2010. — Vol. 10, no. 2. — P. 715–718.
366. *Pesin, D.* Spintronics and pseudospintronics in graphene and topological insulators / D. Pesin, A. H. MacDonald // Nat. Mater. — 2012. — Vol. 11, no. 5. — P. 409–416.
367. Ultrafast electronic response of graphene to a strong and localized electric field / E. Gruber [et al.] // Nat. Commun. — 2016. — Vol. 7. — P. 13948.
368. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide / K. V. Emtsev [et al.] // Nature Materials. — 2009. — Vol. 8, issue 3. — P. 203–207. — URL: <https://doi.org/10.1038/nmat2382>.

369. *Starke, U.* Epitaxial graphene on SiC(0001) and SiC(000 $\bar{1}$): from surface reconstructions to carbon electronics / U. Starke, C. Riedl // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2009. — Vol. 21. — P. 134016. — URL: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/13/134016>.
370. Atomic-Scale Morphology and Electronic Structure of Manganese Atomic Layers Underneath Epitaxial Graphene on SiC(0001) / T. Gao [et al.] // *ACS Nano.* — 2012. — Vol. 6, no. 8. — P. 6562–6568.
371. Модификация электронной структуры квазисвободного графена при адсорбции и интеркаляции атомов Mn / А. А. Гогина [и др.] // *ЖЭТФ.* — 2021. — Т. 159, № 6. — С. 1028. — URL: <http://jetp.ras.ru/cgi-bin/e/index/r/159/6/p1028?a=list>.
372. Intercalation Synthesis of Cobalt Silicides under Graphene Grown on Silicon Carbide / G. S. Grebenyuk [et al.] // *Physics of the Solid State.* — 2020. — Vol. 62, issue 3. — P. 519–528.
373. The investigation of cobalt intercalation underneath epitaxial graphene on 6H-SiC(0001) / Y. Zhang [et al.] // *Nanotechnology.* — 2017. — Vol. 28, issue 7. — P. 075701.
374. Quasi-Freestanding Graphene on SiC(0001) by Ar-Mediated Intercalation of Antimony: A Route Toward Intercalation of High-Vapor-Pressure Elements / S. Wolff [et al.] // *Annalen der Physik.* — 2019. — Vol. 531, no. 11. — P. 1900199.
375. Ambipolar doping in quasifree epitaxial graphene on SiC(0001) controlled by Ge intercalation / K. V. Emtsev [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2011. — Sept. — Vol. 84, issue 12. — P. 125423. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.125423>.
376. Intercalation of graphene on SiC(0001) via ion implantation / A. Stöhr [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2016. — Aug. — Vol. 94, issue 8. — P. 085431. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.94.085431>.
377. Mini-Dirac cones in the band structure of a copper intercalated epitaxial graphene superlattice / S. Forti [et al.] // *2D Materials.* — 2016. — Vol. 3, issue 3. — P. 035003. — URL: <https://doi.org/10.1088/2053-1583/3/3/035003>.

378. *Silly, M. G.* Electronic properties of zero-layer graphene on 6H-SiC(0001) substrate decoupled by silicon intercalation / M. G. Silly, G. Li, Y. J. Dappe // *Surface and Interface Analysis*. — 2014. — Vol. 46, no. 12/13. — P. 1273–1277. — URL: <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sia.5574>.
379. Structural, chemical, and magnetic properties of cobalt intercalated graphene on silicon carbide / R. Hönig [et al.] // *Nanotechnology*. — 2019. — Vol. 30. — P. 025702.
380. Magnetic properties of ultrathin Co films on Si(111) and CoSi₂ surfaces / J. S. Tsay [et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 1999. — Vol. 85, no. 8. — P. 4967–4969.
381. *Wang, Q.* Molecular Precursor Induced Surface Reconstruction at Graphene/Pt(111) Interfaces / Q. Wang, R. Pang, X. Shi // *J. Phys. Chem. C*. — 2015. — Oct. — Vol. 119, no. 39. — P. 22534–22541. — URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06842>.
382. Interaction, growth, and ordering of epitaxial graphene on SiC0001 surfaces: A comparative photoelectron spectroscopy study / K. V. Emtsev [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 2008. — Apr. — Vol. 77, issue 15. — P. 155303. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.155303>.
383. *Riedl, C.* Structural and electronic properties of epitaxial graphene on SiC(0001): a review of growth, characterization, transfer doping and hydrogen intercalation / C. Riedl, C. Coletti, U. Starke // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2010. — Sept. — Vol. 43, no. 37. — P. 374009. — URL: <https://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/43/37/374009>.
384. Structural properties of the graphene-SiC(0001) interface as a key for the preparation of homogeneous large-terrace graphene surfaces / C. Riedl [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 2007. — Dec. — Vol. 76, issue 24. — P. 245406. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.245406>.
385. *Mateo, P. M.* Structural characterization of epitaxial graphene : Dissertation / Mateo Pablo Merino. — Universidad Autónoma de Madrid, 2014. — URL: https://wp.icmm.csic.es/esisna/wp-content/uploads/sites/26/2018/03/Thesis_P_MERINO.pdf.

386. Quasi-Free-Standing Epitaxial Graphene on SiC Obtained by Hydrogen Intercalation / C. Riedl [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Dec. — Vol. 103, issue 24. — P. 246804. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.246804>.
387. *Mårtensson, P.* Morphology, Atomic and Electronic Structure of 6H-SiC(0001) Surfaces / P. Mårtensson, F. Owman, L. I. Johansson // *physica status solidi (b)*. — 1997. — Vol. 202, no. 1. — P. 501–528. — URL: [https://doi.org/10.1002/1521-3951\(199707\)202:1%3C501::AID-PSSB501%3E3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/1521-3951(199707)202:1%3C501::AID-PSSB501%3E3.0.CO;2-H).
388. Electronic decoupling of an epitaxial graphene monolayer by gold intercalation / I. Gierz [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 2010. — June. — Vol. 81, issue 23. — P. 235408. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.235408>.
389. *Yazdi, G. R.* Epitaxial Graphene on SiC: A Review of Growth and Characterization / G. R. Yazdi, T. Iakimov, R. Yakimova // *Crystals*. — 2016. — Vol. 6, no. 5. — P. 53. — URL: <https://www.mdpi.com/2073-4352/6/5/53>.
390. Graphene p-n junction formed on SiC(0001) by Au intercalation / Y. Sohn [et al.] // *Journal of the Korean Physical Society*. — 2021. — Jan. — Vol. 78, no. 1. — P. 40–44. — URL: <https://doi.org/10.1007/s40042-020-00010-0>.
391. Advances in two-dimensional heterostructures by mono-element intercalation underneath epitaxial graphene / S. Wu [et al.] // *Progress in Surface Science*. — 2021. — Vol. 96, no. 3. — P. 100637. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079681621000253>.
392. *Emtsev, K.* Dissertation “Electronic and structural characterizations of unreconstructed SiC(0001) surfaces and the growth of graphene overlayers” / K. Emtsev. — Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2009.
393. Electronic Structure of Epitaxial Graphene Layers on SiC: Effect of the Substrate / F. Varchon [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — Sept. — Vol. 99, issue 12. — P. 126805. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.99.126805>.
394. Manipulation of electronic property of epitaxial graphene on SiC substrate by Pb intercalation / J. Wang [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 2021. — Feb. — Vol. 103, issue 8. — P. 085403. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.103.085403>.

395. Cobalt Intercalation of Graphene on Silicon Carbide / G. S. Grebenyuk [et al.] // *Physics of the Solid State*. — 2019. — Vol. 61, no. 7. — P. 1316–1326.
396. *Johansson, L. I.* High-resolution core-level study of 6H-SiC(0001) / L. I. Johansson, F. Owman, P. Mårtensson // *Phys. Rev. B*. — 1996. — May. — Vol. 53, issue 20. — P. 13793–13802. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.53.13793>.
397. *Hönig, R.* Dissertation“Photoemission microscopy and spectroscopy of cobalt-intercalated graphene on silicon carbide” / R. Hönig. — Technischen Universität Dortmund, 2019.
398. XPS and HRTEM characterization of cobalt–nickel silicide thin films / M. García-Méndez [et al.] // *Applied Surface Science*. — 2000. — Vol. 161, issue 1. — P. 61–73. — URL: [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(00\)00122-7](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00122-7).
399. Interfacial Reaction of Co on Si(100) by Using Medium-Energy Ion-Scattering Spectroscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy / J. Nam [et al.] // *J. Korean Phy. Soc.* — 1999. — Vol. 35, 9(2). — P. 546. — URL: <https://www.jkps.or.kr/journal/view.html?uid=3753&vmd=Full>.
400. *Zhao, J.* Characterization of Cobalt Silicide Formation by X-ray Photoelectron Spectroscopy. I. CoSi / J. Zhao, D. M. Poirier // *Surface Science Spectra*. — 2000. — Vol. 7, no. 4. — P. 322–328. — URL: <https://doi.org/10.1116/1.1376319>.
401. *Tedesco, J. L.* Conducting atomic force microscopy studies of nanoscale cobalt silicide Schottky barriers on Si(111) and Si(100) / J. L. Tedesco, J. E. Rowe, R. J. Nemanich // *Journal of Applied Physics*. — 2009. — Vol. 105, no. 8. — P. 083721. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.3100212>.
402. *Appelbaum, A.* Study of cobalt-disilicide formation from cobalt monosilicide / A. Appelbaum, R. V. Knoell, S. P. Murarka // *Journal of Applied Physics*. — 1985. — Vol. 57, no. 6. — P. 1880–1886.
403. The (2×2) reconstructions on the surface of cobalt silicides: Atomic configuration at the annealed Co/Si(111) interface / V. Kotlyar [et al.] // *Surface Science*. — 2017. — Vol. 662. — P. 6–11. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.susc.2017.03.010>.

404. Effect of high temperature deposition on CoSi_2 phase formation / C. M. Comrie [et al.] // *Journal of Applied Physics*. — 2013. — Vol. 113, no. 23. — P. 234902.
405. *Ommen, A. H. van*. Properties of CoSi_2 formed on (001) Si / A. H. van Ommen, C. W. T. Bulle-Lieuwma, C. Langereis // *Journal of Applied Physics*. — 1988. — Vol. 64, no. 5. — P. 2706–2716.
406. Electron-phonon coupling in graphene placed between magnetic Li and Si layers on cobalt / D. Yu. Usachov [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 2018. — Feb. — Vol. 97, issue 8. — P. 085132. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.97.085132>.
407. Controlled assembly of graphene-capped nickel, cobalt and iron silicides / O. Vilkov [et al.] // *Scientific Reports*. — 2013. — Vol. 3, issue 1. — P. 2168. — URL: <https://doi.org/10.1038/srep02168>.
408. *Pan, Z. J.* Electronic structure and transport properties of doped CoSi single crystal / Z. J. Pan, L. T. Zhang, J. S. Wu // *Journal of Applied Physics*. — 2007. — Vol. 101, no. 3. — P. 033715.
409. Annealing studies of the Co/Si(111) interface / C. Pirri [et al.] // *Solid State Communications*. — 1986. — Vol. 57, no. 5. — P. 361–364.
410. Non-destructive characterization of the uniformity of thin cobalt disilicide films by Raman microprobe measurements / A. Perez-Rodriguez [et al.] // *Thin Solid Films*. — 1994. — Vol. 251, no. 1. — P. 45–50.
411. Influence of annealing ambience on the formation of cobalt silicides / F.-M. Liu [et al.] // *Chemical Physics Letters*. — 2003. — Vol. 372, no. 1. — P. 15–21.
412. Raman spectroscopic studies of the formation processes of cobalt silicide thin films / F. M. Liu [et al.] // *Thin Solid Films*. — 2005. — Vol. 471, no. 1/2. — P. 257–263.
413. *Narozhnyi, V. N.* Studying the magnetic properties of CoSi single crystals / V. N. Narozhnyi, V. N. Krasnorussky // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. — 2013. — May. — Vol. 116, no. 5. — P. 780–784.
414. Magnetic Properties of Single-Crystalline CoSi Nanowires / K. Seo [et al.] // *Nano Letters*. — 2007. — May.

415. Effect of CoSi_2 buffer layer on structure and magnetic properties of Co films grown on Si (001) substrate / B. Hu [et al.] // Chinese Physics B. — 2015. — Jan. — Vol. 24, no. 1. — P. 017502.
416. Anisotropy and orientational dependence of magnetization reversal processes in epitaxial ferromagnetic thin films / C. Daboo [et al.] // Phys. Rev. B. — 1995. — June. — Vol. 51, issue 22. — P. 15964–15973.
417. Magnetic switching and in-plane uniaxial anisotropy in ultrathin Ag/Fe/Ag(100) epitaxial films / R. P. Cowburn [et al.] // Journal of Applied Physics. — 1995. — Vol. 78, no. 12. — P. 7210–7219.
418. *Liu, C.* Synthesis of magnetic spinel ferrite CoFe_2O_4 nanoparticles from ferric salt and characterization of the size-dependent superparamagnetic properties: / C. Liu, A. J. Rondinone, Z. J. Zhang // Pure and Applied Chemistry. — 2000. — Vol. 72, no. 1/2. — P. 37–45.
419. *Ojha, V. H.* Investigation of structural and magnetic properties of strained CoFe_2O_4 nanoparticles / V. H. Ojha, K. M. Kant // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 2021. — Vol. 148. — P. 109655.
420. Superparamagnetic bimetallic iron–palladium nanoalloy: synthesis and characterization / R. Nazir [et al.] // Nanotechnology. — 2008. — Apr. — Vol. 19, no. 18. — P. 185608.
421. *Varykhalov, A.* Graphene grown on Co(0001) films and islands: Electronic structure and its precise magnetization dependence / A. Varykhalov, O. Rader // Phys. Rev. B. — 2009. — Vol. 80. — P. 035437.
422. Chemical vapour deposition of graphene on Ni(111) and Co(0001) and intercalation with Au to study Dirac-cone formation and Rashba splitting / J. Sánchez-Barriga [et al.] // Diamond and Related Materials. — 2010. — Vol. 19, no. 7. — P. 734–741. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925963510000671>.
423. Intact Dirac Cones at Broken Sublattice Symmetry: Photoemission Study of Graphene on Ni and Co / A. Varykhalov [et al.] // Phys. Rev. X. — 2012. — Dec. — Vol. 2, issue 4. — P. 041017. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.2.041017>.

424. Disorder and Defect Healing in Graphene on Ni(111) / P. Jacobson [et al.] // The Journal of Physical Chemistry Letters. — 2012. — Jan. — Vol. 3, no. 1. — P. 136–139. — URL: <https://doi.org/10.1021/jz2015007>.
425. Stone–Wales Defect in Graphene / S. K. Tiwari [et al.] // Small. — 2023. — Vol. 19, no. 44. — P. 2303340. — URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sml.202303340>.
426. Cobalt-assisted recrystallization and alignment of pure and doped graphene / D. Yu. Usachov [et al.] // Nanoscale. — 2018. — Vol. 10, issue 25. — P. 12123–12132. — URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C8NR03183E>.
427. Kang, M. H. Density functional study of the Au-intercalated graphene/Ni(111) surface / M. H. Kang, S. C. Jung, J. W. Park // Phys. Rev. B. — 2010. — Aug. — Vol. 82, issue 8. — P. 085409. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.085409>.
428. Sojka, F. LEEDLab / F. Sojka, T. Fritz. — 2018.
429. Sutter, P. Graphene on Pt(111): Growth and substrate interaction / P. Sutter, J. T. Sadowski, E. Sutter // Phys. Rev. B. — 2009. — Dec. — Vol. 80, issue 24. — P. 245411. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.245411>.
430. Tersoff, J. Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope / J. Tersoff, D. R. Hamann // Phys. Rev. Lett. — 1983. — June. — Vol. 50, issue 25. — P. 1998–2001. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.50.1998>.
431. Pt₅Gd as a Highly Active and Stable Catalyst for Oxygen Electroreduction / M. Escudero-Escribano [et al.] // J. Am. Chem. Soc. — 2012. — Vol. 134, no. 40. — P. 16476–16479. — URL: <https://doi.org/10.1021/ja306348d>.
432. Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalysts / J. Greeley [et al.] // Nat. Chem. — 2009. — Sept. — Vol. 1. — P. 552–556. — URL: <https://doi.org/10.1038/nchem.367>.
433. The enhanced activity of mass-selected Pt_xGd nanoparticles for oxygen electroreduction / A. Velázquez-Palenzuela [et al.] // J. Catal. — 2015. — Vol. 328. — P. 297–307. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951714003479>.

434. Benchmarking Pt-based electrocatalysts for low temperature fuel cell reactions with the rotating disk electrode: oxygen reduction and hydrogen oxidation in the presence of CO (review article) / C. M. Pedersen [et al.] // *Electrochim. Acta.* — 2015. — Vol. 179. — P. 647–657. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468615007951>.
435. Tuning the activity of Pt alloy electrocatalysts by means of the lanthanide contraction / M. Escudero-Escribano [et al.] // *Science.* — 2016. — Vol. 352, no. 6281. — P. 73–76. — URL: <https://science.sciencemag.org/content/352/6281/73>.
436. Investigating the coverage dependent behaviour of CO on Gd/Pt(111) / E. T. Ulrikkeholm [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2016. — Vol. 18, issue 43. — P. 29732–29739. — URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C6CP04575H>.
437. First-principles study of the effect of compressive strain on oxygen adsorption in Pd/Ni/Cu-alloy-core@Pd/Ir-alloy-shell catalysts / J. R. De Lile [et al.] // *New J. Chem.* — 2019. — Vol. 43, issue 21. — P. 8195–8203. — URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C9NJ01705D>.
438. Visualizing Chemical Reactions Confined under Graphene / R. Mu [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2012. — Vol. 51, no. 20. — P. 4856–4859. — URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201200413>.
439. Graphene cover-promoted metal-catalyzed reactions / Y. Yao [et al.] // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* — 2014. — Vol. 111, no. 48. — P. 17023–17028. — URL: <https://www.pnas.org/content/111/48/17023>.
440. Catalysis with two-dimensional materials and their heterostructures / D. Deng [et al.] // *Nat. Nanotechnol.* — 2016. — Mar. — Vol. 11. — P. 218–230. — URL: <https://doi.org/10.1038/nnano.2015.340>.
441. *Shaari, N.* Graphene in electrocatalyst and proton conductiong membrane in fuel cell applications: An overview / N. Shaari, S. Kamarudin // *Renew. Sust. Energ. Rev.* — 2017. — Vol. 69. — P. 862–870. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032116303707>.
442. Reconstructed Fermi surface in graphene on Ir(111) by Gd-Ir surface alloying / I. Klimovskikh [et al.] // *Carbon.* — 2019. — Vol. 147. — P. 182–186. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622319301575>.

443. Introducing strong correlation effects into graphene by gadolinium intercalation / S. Link [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2019. — Sept. — Vol. 100, issue 12. — P. 121407. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.100.121407>.
444. *Naumov, I. I.* Gap opening in graphene by simple periodic inhomogeneous strain / I. I. Naumov, A. M. Bratkovsky // *Phys. Rev. B.* — 2011. — Dec. — Vol. 84, issue 24. — P. 245444. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.245444>.
445. Complementary doping of van der Waals materials through controlled intercalation for monolithically integrated electronics / M. Ke [et al.] // *Nano Research.* — 2020. — URL: <https://doi.org/10.1007/s12274-020-2634-y>.
446. Pt_xGd alloy formation on Pt(111): Preparation and structural characterization / E. T. Ulrikkeholm [et al.] // *Surf. Sci.* — 2016. — Vol. 652. — P. 114–122. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602816000832>.
447. *Sernelius, B. E.* Core-level spectra from graphene / B. E. Sernelius // *Phys. Rev. B.* — 2015. — Jan. — Vol. 91, issue 4. — P. 045402. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.045402>.
448. Core level shifts of intercalated graphene / U. A. Schröder [et al.] // *2D Mater.* — 2016. — Nov. — Vol. 4, no. 1. — P. 015013. — URL: <https://doi.org/10.1088/2053-1583/4/1/015013>.
449. Synthesis and Transfer of High-Quality Graphene Grown on Al₂O₃(0001)/Pt(111) Template Wafers / K. Verguts [et al.] // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* — 2018. — Vol. 7, issue 12. — P. M195–M200. — URL: <http://ma.ecsdl.org/content/MA2018-01/10/846.abstract>.
450. Quantum anomalous Hall effect in graphene from Rashba and exchange effects / Z. Qiao [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2010. — Oct. — Vol. 82, issue 16. — P. 161414(R). — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.161414>.
451. Non-Trivial Band Topology Criteria for Magneto-Spin-Orbit Graphene / A. V. Eryzhenkov [et al.] // *Symmetry.* — 2023. — Vol. 15, no. 2. — P. 516. — URL: <https://www.mdpi.com/2073-8994/15/2/516>.
452. *Chen, L.* Rashba spin-orbit coupling induced rectified currents in monolayer graphene with exchange field and sublattice potential / L. Chen, F. Li, X.-M. Ding // *Chinese Physics B.* — 2023. — Aug. — Vol. 32, no. 8. — P. 087103. — URL: <https://dx.doi.org/10.1088/1674-1056/acc932>.

453. *Offidani, M.* Anomalous Hall Effect in 2D Dirac Materials / M. Offidani, A. Ferreira // *Phys. Rev. Lett.* — 2018. — Sept. — Vol. 121, issue 12. — P. 126802. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.121.126802>.
454. Enhanced photogalvanic effect in graphene due to Rashba spin-orbit coupling / M. Inglot [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2015. — May. — Vol. 91, issue 19. — P. 195428. — URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.195428>.
455. Gate-Tunable Reversible Rashba–Edelstein Effect in a Few-Layer Graphene/2H-TaS₂ Heterostructure at Room Temperature / L. Li [et al.] // *ACS Nano.* — 2020. — May. — Vol. 14, no. 5. — P. 5251–5259. — URL: <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c01037>.
456. Magnetotransport and current-induced spin transfer torque in a ferromagnetically contacted graphene / B. Zhou [et al.] // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2010. — Vol. 22, no. 44. — P. 445302. — URL: <http://stacks.iop.org/0953-8984/22/i=44/a=445302>.
457. Spin current formation at the graphene/Pt interface for magnetization manipulation in magnetic nanodots / A. M. Shikin [et al.] // *Applied Physics Letters.* — 2014. — Vol. 105, no. 4. — P. 042407. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.4891361>.
458. *Dyrda, A.* Current-induced spin polarization and spin-orbit torque in graphene / A. Dyrda, J. Barnaś // *Phys. Rev. B.* — 2015. — Oct. — Vol. 92, issue 16. — P. 165404. — URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.165404>.
459. Proximity Effects Induced in Graphene by Magnetic Insulators: First-Principles Calculations on Spin Filtering and Exchange-Splitting Gaps / H. X. Yang [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2013. — Jan. — Vol. 110, issue 4. — P. 046603. — URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.110.046603>.
460. *Bušá, J.* Rippled Graphene as an Ideal Spin Inverter / J. Bušá, M. Pudlák, R. Nazmitdinov // *Symmetry.* — 2023. — Vol. 15, no. 8. — P. 1593. — URL: <https://www.mdpi.com/2073-8994/15/8/1593>.
461. Engineering a Robust Quantum Spin Hall State in Graphene via Adatom Deposition / C. Weeks [et al.] // *Phys. Rev. X.* — 2011. — Oct. — Vol. 1, issue 2. — P. 021001. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.1.021001>.

462. Spin-orbit proximity effect in graphene / A. Avsar [et al.] // Nature Communications. — 2014. — Sept. — Vol. 5, no. 1. — P. 4875. — URL: <https://doi.org/10.1038/ncomms5875>.
463. *Ng, S.-W.* Graphene-based two-dimensional Janus materials / S.-W. Ng, N. Noor, Z. Zheng // NPG Asia Materials. — 2018. — Apr. — Vol. 10, no. 4. — P. 217–237. — URL: <https://doi.org/10.1038/s41427-018-0023-8>.
464. Anisotropic Rashba splitting in Pt-based Janus monolayers PtXY (X,Y = S, Se, or Te) / P. A. L. Sino [et al.] // Nanoscale Adv. — 2021. — Vol. 3, issue 23. — P. 6608–6616. — URL: <http://dx.doi.org/10.1039/D1NA00334H>.
465. *Gong, Q.* Rashba Splitting and Electronic Valley Characteristics of Janus Sb and Bi Topological Monolayers / Q. Gong, G. Zhang // International Journal of Molecular Sciences. — 2022. — Vol. 23, no. 14. — P. 7629. — URL: <https://www.mdpi.com/1422-0067/23/14/7629>.
466. Nanostructural origin of giant Rashba effect in intercalated graphene / M. Krivenkov [et al.] // 2D Materials. — 2017. — July. — Vol. 4, no. 3. — P. 035010. — URL: <https://dx.doi.org/10.1088/2053-1583/aa7ad8>.
467. Proximity-induced spin-orbit effects in graphene on Au / A. López [et al.] // Phys. Rev. B. — 2019. — Feb. — Vol. 99, issue 8. — P. 085411. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.99.085411>.
468. Rashba splitting of 100 meV in Au-intercalated graphene on SiC / D. Marchenko [et al.] // Applied Physics Letters. — 2016. — Apr. — Vol. 108, no. 17. — P. 172405. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.4947286>.
469. Epitaxial graphene/silicon carbide intercalation: a minireview on graphene modulation and unique 2D materials / N. Briggs [et al.] // Nanoscale. — 2019. — Vol. 11, issue 33. — P. 15440–15447. — URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C9NR03721G>.
470. High thermal stability quasi-free-standing bilayer graphene formed on 4H-SiC(0001) via platinum intercalation / C. Xia [et al.] // Carbon. — 2014. — Vol. 79. — P. 631–635. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622314007672>.

471. Surface intercalation of gold underneath a graphene monolayer on SiC(0001) studied by scanning tunneling microscopy and spectroscopy / B. Premal [et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2009. — July. — Vol. 94, no. 26. — P. 263115. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.3168502>.
472. Fabrication of a single layer graphene by copper intercalation on a SiC(0001) surface / K. Yagyu [et al.] // *Applied Physics Letters*. — 2014. — Feb. — Vol. 104, no. 5. — P. 053115. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.4864155>.
473. Spin-induced band modifications of graphene through intercalation of magnetic iron atoms / S. J. Sung [et al.] // *Nanoscale*. — 2014. — Vol. 6, issue 7. — P. 3824–3829. — URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C3NR04178F>.
474. Fabrication and mechanism of Pb-intercalated graphene on SiC / D. Yang [et al.] // *Applied Surface Science*. — 2021. — Vol. 569. — P. 151012. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433221020699>.
475. Intrinsic Spin Hall Effect in Platinum: First-Principles Calculations / G. Y. Guo [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — Mar. — Vol. 100, issue 9. — P. 096401. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.096401>.
476. Variation of the character of spin-orbit interaction by Pt intercalation underneath graphene on Ir(111) / I. I. Klimovskikh [et al.] // *Phys. Rev. B*. — 2015. — Oct. — Vol. 92, issue 16. — P. 165402. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.165402>.
477. *Jain, V.* The Gaussian-Lorentzian Sum, Product, and Convolution (Voigt) functions in the context of peak fitting X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) narrow scans / V. Jain, M. C. Biesinger, M. R. Linford // *Applied Surface Science*. — 2018. — Vol. 447. — P. 548–553. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433218308766>.
478. Electronic Structure of Pentacene on Ni(110): Comparison with Graphene / D. Usachov [et al.] // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. — 2010. — Vol. 18, no. 4–6. — P. 487–492. — URL: <https://doi.org/10.1080/1536383X.2010.487786>.
479. *Meier, F.* Measuring spin polarization vectors in angle-resolved photoemission spectroscopy / F. Meier, J. H. Dil, J. Osterwalder // *New Journal of Physics*. — 2009. — Dec. — Vol. 11, no. 12. — P. 125008. — URL: <https://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/11/12/125008>.

480. *Reohr, W. e. a.* Memories of tomorrow / W. e. a. Reohr // IEEE Circuits and Devices. — 2002. — Vol. 18, issue 5. — P. 17–27.
481. *Slonczewski, J. C.* Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier / J. C. Slonczewski // Phys. Rev. B. — 1989. — Vol. 39. — P. 6995.
482. Exchange-biased magnetic tunnel junctions and application to nonvolatile magnetic random access memory / S. S. P. Parkin [et al.] // Journal of Applied Physics. — 1999. — Vol. 85. — P. 5828.
483. Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO(100) tunnel barriers / S. S. P. Parkin [et al.] // Nature Materials. — 2004. — Vol. 3. — P. 862–867.
484. The Promise of Nanomagnetism and Spintronics for Future Logic and Universal Memory / S. A. Wolf [et al.] // Proceedings of the IEEE. — 2010. — Vol. 98, issue 12. — P. 2155–2168.
485. Spintronics based random access memory: a review / S. Bhatti [et al.] // Materials Today. — 2017. — Vol. 20, issue 9. — P. 530–548.
486. *Wang, K. L.* Low-power non-volatile spintronic memory: STT-RAM and beyond / K. L. Wang, J. G. Alzate, P. Khalili Amiri // J. Phys. D: Appl. Phys. — 2013. — Vol. 46. — P. 5074003.
487. Two-terminal spin-orbit torque magnetoresistive random access memory / N. Sato [et al.] // Nature Electronics. — 2018. — Vol. 1. — P. 508–511.
488. *Zhu, L.* Switching of Perpendicular Magnetization by Spin-Orbit Torque / L. Zhu // Advanced Materials. — 2023. — Vol. 35, no. 48. — P. 2300853. — URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.202300853>.
489. *Yu, G.* Two-terminal MRAM with a spin / G. Yu // Nature Electronics. — 2018. — Vol. 1. — P. 496–497.
490. *Endoh, T.* A Recent Progress of Spintronics Devices for Integrated Circuit Applications / T. Endoh, H. Honjo // J. Low Power Electron. Appl. — 2018. — Vol. 8, issue 44.
491. Perpendicular switching of a single ferromagnetic layer induced by in-plane current injection / I. M. Miron [et al.] // Nature. — 2011. — Vol. 476. — P. 189–193.

492. Spin-transfer torque generated by a topological insulator / A. R. Mellnik [et al.] // *Nature*. — 2014. — Vol. 511. — P. 449–451.
493. Magnetic and structural properties of Co/Pt multilayers / C.-J. Lin [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 1991. — Vol. 93. — P. 194–206.
494. Nonadiabatic Spin Transfer Torque in High Anisotropy Magnetic Nanowires with Narrow Domain Walls / O. Boulle [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — Vol. 101, issue 21. — P. 216601. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.216601>.
495. Domain Wall Spin Torquemeter / I. M. Miron [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Vol. 102, issue 13. — P. 137202. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102.137202>.
496. Current-driven spin torque induced by the Rashba effect in a ferromagnetic metal layer / I. M. Miron [et al.] // *Nature Materials*. — 2010. — Vol. 9. — P. 230–234.
497. Electric Manipulation of Spin Relaxation Using the Spin Hall Effect / K. Ando [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — July. — Vol. 101, issue 3. — P. 036601. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.101.036601>.
498. Writable Magnetic Element : patent US20120098077A1 : Int .Cl. H01L 29/82 / G. Gaudin [et al.] ; ICREA [et al.]. — No. 12/959,980 ; req. 12/03/2010 ; publ. 04/26/2012. — 6 p. : il.
499. *Moser, J.* Current-induced cleaning of graphene / J. Moser, A. Barreiro, A. Bachtold // *Appl. Phys. Lett.* — 2007. — Vol. 91, issue 7. — P. 163513. — URL: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2789673>.
500. Toward Wafer Scale Fabrication of Graphene Based Spin Valve Devices / A. Avsar [et al.] // *Nano Lett.* — 2011. — Vol. 11. — P. 2363–2368.
501. *Castro Neto, A. H.* Impurity-Induced Spin-Orbit Coupling in Graphene / A. H. Castro Neto, F. Guinea // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — July. — Vol. 103, issue 2. — P. 026804. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.026804>.
502. Spatial variation of a giant spin-orbit effect induces electron confinement in graphene on Pb islands / F. Calleja [et al.] // *Nature Physics*. — 2015. — Vol. 11. — P. 43–47.

503. A two-dimensional spin field-effect switch / W. Yan [et al.] // Nature Communications. — 2016. — Vol. 7. — P. 13372.
504. Colossal enhancement of spin-orbit coupling in weakly hydrogenated graphene / J. Balakrishnan [et al.] // Nature Physics. — 2013. — Vol. 9. — P. 284–287.
505. *Zhang, H.* Equilibrium spin current in graphene with Rashba spin-orbit coupling / H. Zhang, Z. Ma, J.-F. Liu // Scientific Reports. — 2014. — Vol. 4. — P. 6464.
506. Hybridization of graphene and a Ag monolayer supported on Re(0001) / M. Papagno [et al.] // Phys. Rev. B. — 2013. — Vol. 88, issue 23. — P. 235430. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.235430>.
507. Comparison of electronic structure and template function of single-layer graphene and a hexagonal boron nitride nanomesh on Ru(0001) / T. Brugger [et al.] // Phys. Rev. B. — 2009. — Vol. 79, issue 4. — P. 045407. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.045407>.
508. Controlling the Electronic Structure of Bilayer Graphene / T. Ohta [et al.] // Science. — 2006. — Vol. 313, issue 5789. — P. 951–954.
509. Quasiparticle dynamics in graphene / A. Bostwick [et al.] // Nature Physics. — 2007. — Vol. 3. — P. 36–40.
510. Electronic structures of an epitaxial graphene monolayer on SiC(0001) after gold intercalation: a first-principles study / F.-C. Chuang [et al.] // Nanotechnology. — 2011. — Vol. 22. — P. 275704.
511. Electronic structures of an epitaxial graphene monolayer on SiC(0001) after metal intercalation (metal = Al, Ag, Au, Pt, and Pd): A first-principles study / C.-H. Hsu [et al.] // Appl. Phys. Lett. — 2012. — Vol. 100. — P. 063115.
512. Gold intercalation of different 6H-SiC(0001) surface reconstructions / A. A. Gogina [et al.] // Materials Chemistry and Physics. — 2024. — Vol. 323. — P. 129612. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058424007375>.
513. Critical role of orbital hybridization in the Dzyaloshinskii-Moriya interaction of magnetic interfaces / L. Zhu [et al.] // Communications Physics. — 2022. — June. — Vol. 5, no. 1. — P. 151. — URL: <https://doi.org/10.1038/s42005-022-00932-0>.

514. *Dedkov, Yu. S.* Electronic and magnetic properties of the graphene–ferromagnet interface / Yu. S. Dedkov, M. Fonin // *New J. Phys.* — 2010. — Vol. 12. — P. 125004.
515. Highly spin-polarized Dirac fermions at the graphene/Co interface / D. Marchenko [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2015. — June. — Vol. 91, issue 23. — P. 235431. — URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.235431>.
516. *Yazyev, O. V.* Defect-induced magnetism in graphene / O. V. Yazyev, L. Helm // *Phys. Rev. B.* — 2007. — Mar. — Vol. 75, issue 12. — P. 125408. — URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.125408>.
517. *Červenka, J.* Room-temperature ferromagnetism in graphite driven by two-dimensional networks of point defects / J. Červenka, M. Katsnelson, C. Flipse // *Nat. Phys.* — 2009. — Vol. 5, no. 11. — P. 840–844.
518. Missing Atom as a Source of Carbon Magnetism / M. M. Ugeda [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2010. — Mar. — Vol. 104, issue 9. — P. 096804. — URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.104.096804>.
519. Spin-half paramagnetism in graphene induced by point defects / R. Nair [et al.] // *Nat. Phys.* — 2012. — Vol. 8, no. 3. — P. 199–202.
520. *Boukhvalov, D. W.* Hydrogen on graphene: Electronic structure, total energy, structural distortions and magnetism from first-principles calculations / D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, A. I. Lichtenstein // *Phys. Rev. B.* — 2008. — Jan. — Vol. 77, issue 3. — P. 035427. — URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.035427>.
521. Evidence for Spin-Flip Scattering and Local Moments in Dilute Fluorinated Graphene / X. Hong [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2012. — June. — Vol. 108, issue 22. — P. 226602. — URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.226602>.
522. Interface-Induced Room-Temperature Ferromagnetism in Hydrogenated Epitaxial Graphene / A. J. M. Giesbers [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2013. — Oct. — Vol. 111, issue 16. — P. 166101. — URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.111.166101>.
523. Effect of noble-metal contacts on doping and band gap of graphene / A. Varykhalov [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2010. — Vol. 82. — 121101(R).

524. Symmetry breaking in few layer graphene films / A. Bostwick [et al.] // *New J. Phys.* — 2007. — Vol. 9, no. 10. — P. 385. — URL: <http://stacks.iop.org/1367-2630/9/i=10/a=385>.
525. M. Mucha-Kruczyński [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2008. — Vol. 77. — P. 195403.
526. *Kaya, S.* On the magnetization of single crystals of cobalt / S. Kaya // *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.* — 1928. — Vol. 17. — P. 1157.
527. Spin-polarized low-energy electron microscopy study of the magnetic microstructure of ultra-thin epitaxial cobalt films on W(110) / H. Pinkvos [et al.] // *Ultramicroscopy.* — 1992. — Vol. 47, no. 4. — P. 339–345. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/030439919290163E>.
528. Spin resolved photoemission study of Co(0001) films / M. Getzlaff [et al.] // *J. Magn. Magn. Mat.* — 1996. — Vol. 161. — P. 70–88.
529. Spin-polarized photoemission at interfaces of noble metals with Co and Fe / D. Hartmann [et al.] // *J. Magn. Magn. Mat.* — 1993. — Vol. 121. — P. 160–162.
530. *Besenbacher, F.* Scanning tunnelling microscopy studies of metal surfaces / F. Besenbacher // *Rep. Prog. Phys.* — 1996. — Vol. 59. — P. 1737–1802.
531. *Mamy, R.* Growth of Co on Au(111): a photoemission study / R. Mamy // *Surf. Sci.* — 1995. — Vol. 322. — P. 337–341.
532. Structural and electronic characterization of Co nanostructures on Au(332) / M. J. Prieto [et al.] // *Surf. Sci.* — 2013. — Vol. 617. — P. 87–93.
533. *Monserat, B.* Phonon-assisted spin splitting in centrosymmetric crystals / B. Monserat, D. Vanderbilt // arXiv:1711.06274v1. — URL: <https://arxiv.org/abs/1711.06274v1>.
534. *Nielsen, L. P.* The Nucleation and Growth of Au on Ni(110) and Ni(111): A Scanning Tunneling Microscopy Study : PhD thesis / Nielsen Lars Pleth. — University of Aarhus, 1995. — URL: https://phys.au.dk/fileadmin/site_files/publikationer/phd/Lars_Pleth_Nielsen.pdf.

535. Atomic-Scale Determination of Misfit Dislocation Loops at Metal-Metal Interfaces / J. Jacobsen [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 1995. — July. — Vol. 75, issue 3. — P. 489–492. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.75.489>.
536. Spin structure of spin-orbit split surface states in a magnetic material revealed by spin-integrated photoemission / D. Yu. Usachov [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2020. — June. — Vol. 101, issue 24. — P. 245140. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.101.245140>.
537. *Nielsen, L. P.* The Nucleation and Growth of Au on Ni(110) and Ni(111): A Scanning Tunneling Microscopy Study : PhD thesis / Nielsen Lars Pleth. — University of Aarhus, 1995. — URL: https://phys.au.dk/fileadmin/site_files/publikationer/phd/Lars_Pleth_Nielsen.pdf.
538. Modification of Shockley states induced by surface reconstruction in epitaxial Ag films on Cu(111) / A. Bendounan [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2003. — Apr. — Vol. 67, issue 16. — P. 165412. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.165412>.
539. Direct Detection of Circularly Polarized Light Using Chiral Copper Chloride--Carbon Nanotube Heterostructures / J. Hao [et al.] // *ACS Nano.* — 2021. — Apr. — Vol. 15, no. 4. — P. 7608–7617. — URL: <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c01134>.
540. Direct Detection of Near-Infrared Circularly Polarized Light via Precisely Designed Chiral Perovskite Heterostructures / X. Zhang [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces.* — 2022. — Aug. — Vol. 14, no. 32. — P. 36781–36788. — URL: <https://doi.org/10.1021/acsami.2c07208>.
541. Детекторы циркулярно-поляризованного излучения на основе полупроводниковых гетероструктур с барьером Шоттки CoPt / А. Кудрин [и др.] // *ФТТ.* — 2018. — Т. 60, № 11. — С. 2236. — URL: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/46669>.
542. Far-infrared detection using Weyl semimetals : patent WO2018/017976 A1 : Int .Cl. H01L 31/18, H01L 31/0224 / С.-К. Chan [et al.] ; MIT, TRDF, CIT. — No. PCT/US2017/043329 ; req. 07/21/2017 ; publ. 01/25/2018, priority 07/21/2016. — 24 p. : il.

543. Способ определения знака циркулярной поляризации лазерного излучения : патент RU2452924 C1 : МПК G01J 4/04 / Г. М. Михеев, В. А. Александров, А. С. Саушин ; Г. М. Михеев, В. А. Александров. — № 2010153472/28 ; заявл. 27.12.2010 ; опубл. 10.06.2012, бюл. № 16 (Рос. Федерация). — 10 с. : ил.
544. Graphene photonics and optoelectronics / F. Bonaccorso [et al.] // Nature Photonics. — 2010. — Sept. — Vol. 4, no. 9. — P. 611–622. — URL: <https://doi.org/10.1038/nphoton.2010.186>.
545. *Tredicucci, A.* Device Concepts for Graphene-Based Terahertz Photonics / A. Tredicucci, M. S. Vitiello // IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics. — 2014. — Vol. 20. — P. 130–138. — URL: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:24679073>.
546. Systems and methods for graphene photodetectors : patent WO2014089454A3 : Int .Cl. H01L29/15 / D. Englung, R.-J. Shiue, X. Gan ; T. T. O. C. U. I. T. C. O. N. York. — No. PCT/US2013/073613 ; req. 12/06/2013 ; publ. 06/12/2014, priority 12/07/2012. — 2 p. : il.
547. Mid-Infrared Optoelectronic Devices Based on Two-Dimensional Materials beyond Graphene: Status and Trends / R. Cao [et al.] // Nanomaterials. — 2022. — Vol. 12, no. 13. — P. 2260. — URL: <https://www.mdpi.com/2079-4991/12/13/2260>.
548. Ubiquitous Spin-Orbit Coupling in a Screw Dislocation with High Spin Coherency / L. Hu [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2018. — Aug. — Vol. 121, issue 6. — P. 066401. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.121.066401>.
549. Topological nature of step-edge states on the surface of the topological crystalline insulator $\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Se}$ / D. Iaia [et al.] // Phys. Rev. B. — 2019. — Apr. — Vol. 99, issue 15. — P. 155116. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.99.155116>.
550. *Ran, Y.* One-dimensional topologically protected modes in topological insulators with lattice dislocations / Y. Ran, Y. Zhang, A. Vishwanath // Nature Physics. — 2009. — Vol. 5, no. 4. — P. 298–303. — URL: <https://doi.org/10.1038/nphys1220>.

551. Topological states on the gold surface / B. Yan [et al.] // Nature Communications. — 2015. — Vol. 6, no. 1. — P. 10167. — URL: <https://doi.org/10.1038/ncomms10167>.
552. Distinct multiple fermionic states in a single topological metal / M. M. Hosen [et al.] // Nature Communications. — 2018. — Aug. — Vol. 9, no. 1. — P. 3002. — URL: <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05233-1>.
553. Quantum-Size Effects in Ultra-Thin Gold Films on Pt(111) Surface / Y. M. Koroteev [et al.] // Materials. — 2024. — Vol. 17, no. 1. — P. 63. — URL: <https://www.mdpi.com/1996-1944/17/1/63>.
554. *Momma, K.* VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data / K. Momma, F. Izumi // J. Appl. Crystallogr. — 2011. — Dec. — Vol. 44, no. 6. — P. 1272–1276. — URL: <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.
555. Structure and magnetism of hcp(0001) and fcc(001) thin cobalt films on a clean and carbon-reconstructed W(110) surface / A. Bettac [et al.] // Surface Science. — 2000. — Vol. 454–456. — P. 936–941. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602800001849>.
556. Superconductivity of Cobalt in Thin Films / N. Banu [et al.] // arXiv: Superconductivity. — 2017. — URL: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:119098787>.
557. *Nguyen, D.-L.* Theoretical prediction of superconductivity in monolayer CoO₂ / D.-L. Nguyen, C.-R. Hsing, C.-M. Wei // Nanoscale. — 2019. — Vol. 11, issue 36. — P. 17052–17057. — URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C9NR03954F>.
558. Signature of Superconductivity in Orthorhombic CoSb Monolayer Films on SrTiO₃(001) / C. Ding [et al.] // ACS Nano. — 2019. — Sept. — Vol. 13, no. 9. — P. 10434–10439. — URL: <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b04223>.
559. Enhanced Superconductivity and Rashba Effect in a Buckled Plumbene-Au Kagome Superstructure / W.-H. Chen [et al.] // Advanced Science. — 2023. — Vol. 10, no. 17. — P. 2300845. — URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/advs.202300845>.

560. Superconductivity in the Surface State of Noble Metal Gold and its Fermi Level Tuning by EuS Dielectric / P. Wei [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2019. — June. — Vol. 122, issue 24. — P. 247002. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.122.247002>.

Список публикаций автора по теме диссертации

1. Large spin-orbit splitting in light quantum films: Al/W(110) / A. G. Rybkin, A. M. Shikin, V. K. Adamchuk, D. Marchenko, C. Biswas, A. Varykhalov, O. Rader // Phys. Rev. B. — 2010. — Vol. 82, issue 23. — P. 233403. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.233403>.
2. Spin-dependent avoided-crossing effect on quantum-well states in Al/W(110) / A. G. Rybkin, A. M. Shikin, D. Marchenko, A. Varykhalov, O. Rader // Phys. Rev. B. — 2012. — Vol. 85, issue 4. — P. 045425. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.045425>.
3. Topology of spin polarization of the $5d$ states on W(110) and Al/W(110) surfaces / A. G. Rybkin, E. E. Krasovskii, D. Marchenko, E. V. Chulkov, A. Varykhalov, O. Rader, A. M. Shikin // Phys. Rev. B. — 2012. — Vol. 86, issue 3. — P. 035117. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.035117>.
4. Magneto-Spin-Orbit Graphene: Interplay between Exchange and Spin-Orbit Couplings / A. G. Rybkin, A. A. Rybkina, M. M. Otrokov, O. Yu. Vilkov, I. I. Klimovskikh, A. E. Petukhov, M. V. Filianina, V. Yu. Voroshnin, I. P. Rusinov, A. Ernst, A. Arnau, E. V. Chulkov, A. M. Shikin // Nano Letters. — 2018. — Vol. 18, no. 3. — P. 1564–1574. — URL: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b01548> ; PMID: 29365269.
5. A new approach for synthesis of epitaxial nano-thin Pt₅Gd alloy via intercalation underneath a graphene / A. G. Rybkin, A. A. Rybkina, A. V. Tarasov, D. A. Pudikov, I. I. Klimovskikh, O. Yu. Vilkov, A. E. Petukhov, D. Yu. Usachov, D. A. Estyunin, V. Yu. Voroshnin, A. Varykhalov, G. Di Santo, L. Petaccia, E. F. Schwier, K. Shimada, A. Kimura, A. M. Shikin // Applied Surface Science. — 2020. — Vol. 526. — P. 146687. — URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433220314446>.
6. Sublattice Ferrimagnetism in Quasifreestanding Graphene / A. G. Rybkin, A. V. Tarasov, A. A. Rybkina, D. Yu. Usachov, A. E. Petukhov, A. V. Eryzhenkov, D. A. Pudikov, A. A. Gogina, I. I. Klimovskikh, G. Di Santo, L. Petaccia, A. Varykhalov, A. M. Shikin // Phys. Rev. Lett. —

2022. — Vol. 129, issue 22. — P. 226401. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.129.226401>.
7. Устойчивый ферромагнетизм в квазисвободном графене / А. Г. Рыбкин, А. В. Тарасов, А. А. Гогина, А. В. Ерыженков, А. А. Рыбкина // Письма в ЖЭТФ. — 2023. — Т. 117, вып. 8. — С. 626. — URL: http://jetpletters.ru/ps/2418/article_35652.shtml.
 8. Quasi-freestanding graphene on SiC(0001) via cobalt intercalation of zero-layer graphene / A. A. Rybkina, S. O. Filnov, A. V. Tarasov, D. V. Danilov, M. V. Likholetova, V. Yu. Voroshnin, D. A. Pudikov, D. A. Glazkova, A. V. Eryzhenkov, I. A. Eliseyev, V. Yu. Davydov, A. M. Shikin, A. G. Rybkin // Phys. Rev. B. — 2021. — Vol. 104, issue 15. — P. 155423. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.104.155423>.
 9. Влияние интеркаляции золота на электронную структуру графена на Co-Si/SiC(0001) / А. А. Рыбкина, С. О. Фильнов, Д. А. Глазкова, О. Ю. Вилков, К. А. Бокай, Д. А. Пудиков, А. М. Шикин, А. Г. Рыбкин // ФТТ. — 2022. — Т. 64, № 8. — С. 1122. — URL: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/52716>.
 10. Origin of Giant Rashba Effect in Graphene on Pt/SiC / A. A. Rybkina, A. A. Gogina, A. V. Tarasov, Y. Xin, V. Yu. Voroshnin, D. A. Pudikov, I. I. Klimovskikh, A. E. Petukhov, K. A. Bokai, C. Yuan, Z. Zhou, A. M. Shikin, A. G. Rybkin // Symmetry. — 2023. — Vol. 15, no. 11. — P. 2052. — URL: <https://www.mdpi.com/2073-8994/15/11/2052>.
 11. Магнитные эффекты в электронной структуре новых квантовых материалов / А. М. Шикин, А. А. Рыбкина, Д. А. Естюнин, Д. А. Глазкова, А. В. Тарасов, Д. Ю. Усачёв, А. Г. Рыбкин // Квантовые структуры для посткремниевой электроники / под ред. А. В. Латышева. — Новосибирск, Параллель : Минобрнауки России; Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, 2023. — С. 111–128. — URL: <https://www.isp.nsc.ru/nauka/izdaniya/kvantovye-struktury-dlya-postkremnievoj-elektroniki>.
 12. Giant Rashba splitting in graphene due to hybridization with gold / D. Marchenko, A. Varykhalov, M. R. Scholz, G. Bihlmayer, E. I. Rashba, A. Rybkin, A. M. Shikin, O. Rader // Nature Communications. — 2012. — Vol. 3, no. 1. — P. 1232. — URL: <https://doi.org/10.1038/ncomms2227>.

13. The graphene/Au/Ni interface and its application in the construction of a graphene spin filter / A. A. Rybkina, A. G. Rybkin, V. K. Adamchuk, D. Marchenko, A. Varykhalov, J. Sánchez-Barriga, A. M. Shikin // *Nanotechnology*. — 2013. — Vol. 24, no. 29. — P. 295201. — URL: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/29/295201>.
14. Induced spin–orbit splitting in graphene: the role of atomic number of the intercalated metal and π -d hybridization / A. M. Shikin, A. G. Rybkin, D. Marchenko, A. A. Rybkina, M. R. Scholz, O. Rader, A. Varykhalov // *New Journal of Physics*. — 2013. — Vol. 15, no. 1. — P. 013016. — URL: <https://doi.org/10.1088/1367-2630/15/1/013016>.
15. Nontrivial spin structure of graphene on Pt(111) at the Fermi level due to spin-dependent hybridization / I. I. Klimovskikh, S. S. Tsirkin, A. G. Rybkin, A. A. Rybkina, M. V. Filianina, E. V. Zhizhin, E. V. Chulkov, A. M. Shikin // *Phys. Rev. B*. — 2014. — Vol. 90, issue 23. — P. 235431. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.235431>.
16. Observation of Single-Spin Dirac Fermions at the Graphene/Ferromagnet Interface / D. Usachov, A. Fedorov, M. M. Otrokov, A. Chikina, O. Vilkov, A. Petukhov, A. G. Rybkin, Y. M. Koroteev, E. V. Chulkov, V. K. Adamchuk, A. Grüneis, C. Laubschat, D. V. Vyalikh // *Nano Letters*. — 2015. — Vol. 15, no. 4. — P. 2396–2401. — URL: <https://doi.org/10.1021/nl504693u> ; PMID: 25734657.
17. Gigantic 2D laser-induced photovoltaic effect in magnetically doped topological insulators for surface zero-bias spin-polarized current generation / A. M. Shikin, V. Yu. Voroshin, A. G. Rybkin, K. A. Kokh, O. E. Tereshchenko, Y. Ishida, A. Kimura // *2D Materials*. — 2018. — Vol. 5, no. 1. — P. 015015. — URL: <https://doi.org/10.1088/2053-1583/aa928a>.
18. Advanced graphene recording device for spin–orbit torque magnetoresistive random access memory / A. A. Rybkina, A. G. Rybkin, I. I. Klimovskikh, P. N. Skirdkov, K. A. Zvezdin, A. K. Zvezdin, A. M. Shikin // *Nanotechnology*. — 2020. — Vol. 31, no. 16. — P. 165201. — URL: <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab6470>.

19. Non-monotonic variation of the Kramers point band gap with increasing magnetic doping in BiTeI / A. M. Shikin, A. A. Rybkina, D. A. Estyunin, I. I. Klimovskikh, A. G. Rybkin, S. O. Filnov, A. V. Koroleva, E. V. Shevchenko, M. V. Likholetova, V. Yu. Voroshnin, A. E. Petukhov, K. A. Kokh, O. E. Tereshchenko, L. Petaccia, G. Di Santo, S. Kumar, A. Kimura, P. N. Skirdkov, K. A. Zvezdin, A. K. Zvezdin // Scientific Reports. — 2021. — Vol. 11, no. 1. — P. 23332. — URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-02493-8>.
20. Графеновый спиновый фильтр : патент RU 2585404 C1 : МПК G01R 33/05 / А. М. Шикин, А. А. Рыбкина, А. Г. Рыбкин, А. Б. Цыганов, В. К. Адамчук ; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский государственный университет" (СПбГУ) ; патент. поверенный А. А. Матвеев. — № 2015113131/28 ; заявл. 09.04.2015 ; опубл. 27.05.2016, бюл. № 15. — 11 с. : ил.
21. Устройство записи информации для магниторезистивной оперативной памяти : патент RU 2677564 C1 : МПК G11C 11/16 / А. М. Шикин, А. А. Рыбкина, А. Г. Рыбкин, И. И. Климовских, П. Н. Скирдков ; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский государственный университет" (СПбГУ) ; патент. поверенный А. А. Матвеев. — № 2017138165 ; заявл. 01.11.2017 ; опубл. 17.01.2019, бюл. № 2. — 16 с. : ил.
22. Инфракрасный детектор циркулярно-поляризованного излучения на основе графена : патент RU 2805784 C1 : МПК G01J 4/04 / А. Г. Рыбкин, А. А. Рыбкина, А. В. Тарасов, А. В. Ерыженков, А. М. Шикин ; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский государственный университет" (СПбГУ) ; патент. поверенные А. А. Матвеев, Т. И. Матвеева, И. Ф. Леонов. — № 2023109819 ; заявл. 17.04.2023 ; опубл. 24.10.2023, бюл. № 30. — 11 с. : ил.
23. Программа для записи фотоэлектронных спектров (XPS spectra) : свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ 2020610365 / А. Г. Рыбкин, Д. Ю. Усачев, Е. В. Жижин, Д. А. Пудиков ; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное

ное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский государственный университет" (СПбГУ). — № 2019666984 ; заявл. 19.12.2019 ; опубл. 13.01.2020.