

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования
“САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ”

На правах рукописи

КЛИМОВСКИХ Илья Игоревич

**Электронная и спиновая структура систем на основе графена и
топологических изоляторов**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Шикин Александр Михайлович

Санкт-Петербург – 2017

Содержание

Введение	4
1 Обзор литературы	10
1.1 Спин-орбитальное взаимодействие в низкоразмерных системах	10
1.2 Электронная и спиновая структура графена	15
1.2.1 Дираковские фермионы в графене	15
1.2.2 Спин-орбитальное взаимодействие в графене	18
1.3 Спиновое расщепление и топологическая фаза в графене	21
1.4 Двух- и трехмерные топологические изоляторы	25
1.4.1 2D топологическая фаза и квантовый спиновый эффект Холла	25
1.4.2 Дираковские фермионы на поверхности 3D топологических изоляторов	28
2 Экспериментальные методы исследования	34
2.1 Фотоэлектронная спектроскопия	34
2.2 ФЭС с угловым и спиновым разрешением	38
2.3 Дифракция медленных электронов	41
2.4 Сканирующая туннельная микроскопия	43
2.5 Экспериментальные станции	44
3 Спин-орбитальное взаимодействие в графене при контакте с тяжелыми металлами	49
3.1 Графен на монокристалле Pt(111)	49
3.1.1 Синтез и характеристика системы	49
3.1.2 Исследование электронной структуры системы	53
3.1.3 Анализ спиновой структуры Дираковского конуса	59
3.2 Интеркаляция монослоя Pt под графен на Ir(111)	61
3.3 Интеркаляция монослоя Pb под графен на Pt(111)	67
3.4 Выводы к главе 3	75

4	Особенности нового класса 3D и 2D топологических изоляторов	78
4.1	3D топологический изолятор $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$	79
4.2	3D топологические изоляторы $\text{PbBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$ и $\text{PbBi}_4\text{Te}_4\text{Se}_3$	85
4.3	Бислой Vi на поверхности $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ сформированный прогревом системы .	89
4.4	Выводы к главе 4	95
	Заключение	97
	Литература	100

Введение

Актуальность работы

В последние годы основным направлением развития физики конденсированного состояния является поиск и изучение новых типов материалов, характеризующихся уникальными электронными, оптическими, магнитными или механическими свойствами, которые описываются фундаментально новыми принципами. Так недавно был открыт ряд твердотельных систем в которых динамика электронов описывается релятивистским уравнением Дирака вместо классического уравнения Шредингера. При этом масса релятивистских фермионов может обращаться в ноль, приводя к формированию линейной дисперсии электронных состояний, так называемого конуса Дирака. Такие материалы могут быть применены в самых различных прикладных областях вследствие целого ряда эффектов, не присущих классической твердотельной электронике.

Одной из таких систем с Дираковским конусом электронных состояний является графен. Хотя монослойные покрытия атомов углерода были получены еще в 1970-х годах, уникальные свойства графена, такие как аномально высокая подвижность носителей заряда и полупроводниковый квантовый эффект Холла, были открыты сравнительно недавно. За исследования свободного графена в 2007 году А. Гейму и К. Новоселову была присуждена Нобелевская премия. Путем контакта с различными материалами и функционализации графена оказалось возможным управлять его электронной структурой. Так, для эффективного применения в устройствах нанoeлектроники, например транзисторах, необходимо наличие запрещенной зоны. Легирование различными атомами и использование специальных подложек для роста графена позволило не только создать запрещенную зону, но и управлять типом проводимости и другими транспортными свойствами. Для применения в спинтронике в качестве активного элемента важно отсутствие вырождения состояний конуса Дирака по спину. Было продемонстрировано, что контакт графена с тяжелыми атомами золота приводит к спин-орбитальному расщеплению типа Рашба, а контакт с ферромагнитным кобальтом к формированию спин-поляризованного конуса Дирака. Однако предложенные способы моди-

фикации пока не позволяют внедрить графен в существующие технологии электронных и спинтронных устройств.

Принципиально иной путь вариации электронной структуры графена был предложен Д. Халдэйном и развит С. Кэйном и Е. Милом. Оказалось, что спин-орбитальное взаимодействие в графене помимо расщепления типа Рашба может также приводить к открытию запрещенной зоны в точке Дирака. Путем контакта с атомами тяжелых металлов (Ir, Re, Pb и др.) было предсказано существенное увеличение С.О. взаимодействия в графене, которое для легких атомов углерода является небольшим. При этом, запрещенная зона открытая вследствие С.О. взаимодействия оказалась топологически неэквивалентна щелям в классических материалах. Подобно уровням Ландау в квантовом эффекте Холла (КЭХ) конус Дирака с С.О. запрещенной зоной не может быть адиабатически переведен в обычную зонную структуру, однако, в отличие от КЭХ, в этом случае не происходит нарушения симметрии обращения времени. Более того, внутри запрещенной зоны на границе такого графена возникают топологические краевые 1D состояния, поляризованные по спину. Они позволяют реализовать 1D каналы для спинового транспорта без рассеяния, что открывает для применения графена совершенно новую область – квантовых компьютеров. Открытие топологической фазы вещества в 2016 году было удостоено Нобелевской премии.

Предсказанная теоретически топологическая фаза в графене на данный момент не была обнаружена экспериментально. Однако топологическая фаза была реализована в других квазидвумерных системах - квантовая яма HgTe и бислой Vi. После этого концепция топологических изоляторов была расширена на случай трехмерных материалов. Такие системы являются объемными изоляторами, но на поверхности имеют топологические спин-поляризованные состояния, защищенные от внешних воздействий. При этом линейная дисперсия топологических состояний образует конус Дирака, аналогичный графеновому, только невырожденный по спину. На данный момент в ряде систем, в том числе Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 и PbBi_4Te_7 , выявлена фаза 3D топологического изолятора и наличие конуса Дирака сформированного поверхностными топологическими состояниями. С целью эффективного использования в спинтронике и квантовых вычислениях интенсивно проводится поиск новых соединений с более широкой объемной запрещенной зоной и управляемым положением точки Дирака.

Изучению нового класса Дираковских материалов графена и топологических изоляторов уделяют все большее внимание множество отечественных и зарубежных научных коллективов. Помимо несомненного прикладного интереса эти материалы позволяют реализовать неожиданные феномены из области физики элементарных частиц, такие как магнитный монополь или фермионы Майорана – частицы, тождественные своим античастицам. Для их

наблюдения и для применения в устройствах спинтроники и квантовых компьютеров необходима возможность надежного управления электронной и спиновой структурой топологических изоляторов и графена. В свете этого, исследования проведенные в рамках настоящей диссертации представляются актуальными, а результаты – существенным вкладом в дальнейшее развитие направления.

Цель диссертационной работы

Исследование электронной и спиновой структуры двух типов систем с повышенным спин-орбитальным взаимодействием: графена при контакте с тяжелыми металлами и двух- и трехмерных топологических изоляторов с различным составом. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Изучено влияние индуцированного спин-орбитального взаимодействия на конус Дирака в графене при контакте с металлами Pt, Ir, Pb.
2. Определены условия для создания топологической фазы в графене.
3. Проанализирована поверхностная зонная структура и спиновая поляризация состояний в соединениях $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$, $\text{PbBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$ и $\text{PbBi}_4\text{Te}_4\text{Se}_3$, являющихся топологическими изоляторами.
4. Исследованы условия формирования бислоя висмута, являющегося двумерным топологическим изолятором, на поверхности системы $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ при температурном отжиге.

Научная новизна

Работа содержит большое количество новых экспериментальных и методических результатов. Ниже перечислены наиболее значимые результаты:

1. Графен, сформированный на поверхности Pt(111), обладает линейной дисперсией вблизи уровня Ферми и точкой Дирака при 150 мэВ выше уровня Ферми. Спин-зависимые эффекты гибридизации состояний графена и платины наблюдаются в области энергий связи 0–2 эВ, что приводит к снятию вырождения состояний конуса Дирака в графене.
2. Спиновое расщепление π состояний графена на Pt(111) зависит от направления в зоне Бриллюэна и достигает 200 мэВ. При этом спиновая структура конуса Дирака не может быть описана в рамках Рашба модели, и является следствием “эффектов непересечения” d состояний Pt и π состояний графена непосредственно в области точки Дирака.

3. Интеркаляция монослоя атомов Pt под графен на Ir(111) приводит к сдвигу точки Дирака до 150 мэВ выше уровня Ферми. При этом расщепление состояний графена типа Рашба уменьшается до 20 мэВ и увеличивается влияние “эффектов непересечения” вблизи уровня Ферми.
4. Интеркаляция монослоя атомов Pb под графен на Pt(111) приводит к сдвигу точки Дирака на 350 мэВ в сторону увеличения энергии связи, тем самым меняя тип проводимости с р-типа на n-тип. Электронная структура графена при этом характеризуется запрещенной зоной шириной около 200 мэВ между π и π^* состояниями. Спиновая текстура состояний графена вблизи запрещенной зоны может быть описана моделью Кэйна-Мила для графена с повышенным “внутренним” спин-орбитальным взаимодействием.
5. Соединения $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$, $\text{PbBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$ и $\text{PbBi}_4\text{Te}_4\text{Se}_3$ являются трехмерными топологическими изоляторами. Электронная структура характеризуется конусом Дирака, образованным поверхностными топологическими состояниями. Спиновая поляризация конуса Дирака оказывается геликоидальной, а положение точки Дирака управляется составом соединения.
6. Поверхностные слои трехмерного топологического изолятора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ перестраиваются при прогреве образца до 400°C. Вследствие испарения атомов Te и Se на поверхности образуются островки Bi_2 , являющимся двумерным топологическим изолятором. Исследованы изменения в электронной и спиновой структуре в результате перестройки поверхности.

Научная и практическая значимость Знание особенностей электронных и спиновых свойств нового класса материалов – графена и топологических изоляторов – необходимо для решения ряда фундаментальных и прикладных задач, в том числе создания устройств спинтроники и квантовых компьютеров на их основе. В работе изучаются контакты графена с различными металлами и определяются механизмы модификации конуса Дирака, необходимые для применения графена в современной наноэлектронике. Полученные результаты демонстрируют спин-орбитальное расщепление состояний и создание запрещенной зоны, необходимые для генерации спин-поляризованных токов в графене, а также являющиеся основой для кубитов в квантовых вычислениях. Кроме того, в работе исследуется ряд соединений, являющихся двух- и трехмерными топологическими изоляторами, и выявляются основные факторы, ответственные за эффективность их применения. Анализ результатов показывает

возможность управления уникальной структурой Дираковского конуса в трехмерных топологических изоляторах с различным составом, что является необходимым условием создания устройств на их основе. Изучение контактов двух- и трехмерных топологических изоляторов позволяет использовать 1D топологические состояния в качестве каналов для спинового транспорта и передачи информации без потерь на рассеяние.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Обнаружена спиновая поляризация состояний конуса Дирака в графене сформированном на поверхности монокристалла Pt(111). Спиновая структура графена на Pt(111) не может быть описана в рамках Рашба модели и определяется спин-зависимой гибридизацией состояний графена и $5d$ состояний платины.
2. Интеркаляция монослоя атомов Pt под графен на Ir(111) приводит к модификации спиновой структуры Дираковского конуса. Выявлено уменьшение расщепления типа Рашба и увеличение спин-зависимых эффектов гибридизации между состояниями подложки и графена.
3. Показано формирование запрещенной зоны в электронной структуре графена при интеркаляции монослоя атомов Pb под графен на Pt(111). Обнаружено, что спиновая структура состояний конуса Дирака соответствует модели Кэйна-Мила для графена в топологической фазе.
4. В электронной структуре соединений $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$, $\text{PbBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$ и $\text{PbBi}_4\text{Te}_4\text{Se}_3$ выявлено наличие Дираковского конуса и его геликоидальная спиновая поляризация. Материалы являются топологическими изоляторами и характеризуются большой шириной объемной запрещенной зоны и варьируемым положением точки Дирака, что необходимо для применения в спиновых устройствах.
5. Прогрев топологического изолятора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ до 400°C приводит к формированию островков Bi_2 на поверхности образца. Обнаружено появление дырочных состояний Bi_2 в электронной структуре, а также их спиновая поляризация. Показаны эффекты гибридизации состояний Bi_2 и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и обсуждались на следующих российских и международных конференциях: Международная студенческая конференция “Science and Progress 2012, 2013, 2014, 2015, 2016” (г. Санкт-Петербург, 2012-2016), XVII Международный симпозиум “Нанозфизика и нанозлектроника” (г. Нижний Нов-

город, 2013), Международный симпозиум “Trends in MAGnetism” (EASTMAG-2103) (г. Владивосток, 2013), 3-я международная школа по физике поверхности “Технологии и измерения атомного масштаба” (SSS-TMAS III) (г. Сочи, 2013), 5th Joint BER II and BESSY II User Meeting (г. Берлин, 2013), Moscow International Symposium on Magnetism (MISM 2014) (г. Москва, 2014), New Trends in Topological Insulators (NTTI 2014) (г. Берлин, 2014), 12-ая Международная конференция «Advanced Carbon Nanostructures» (ACNS’2015) (г. Санкт-Петербург, 2015), New Trends in Topological Insulators (NTTI 2015) (г. Сан-Себастьян, 2015), New Trends in Topological Insulators (NTTI 2016) (г. Вюрцбург, 2016), 3rd European Workshop on Graphene and 2D Materials (EWEG-2D 2016) (г. Кельн, 2016).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 5 статьях в рецензируемых журналах [1–5], индексируемых в базах данных РИНЦ, Web of Science и Scopus.

Личный вклад автора. Все результаты, представленные в работе, получены соискателем лично, либо в соавторстве при его непосредственном участии.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, трех глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 113 страниц, включая 45 рисунков и 2 таблицы. Список литературы содержит 131 ссылку.

Глава 1

Обзор литературы

1.1 Спин-орбитальное взаимодействие в низкоразмерных системах

Уникальные свойства топологических изоляторов и графена в основном определяются особой электронной структурой этих материалов, а именно Дираковским конусом электронных состояний. Причиной возникновения конуса Дирака в топологических изоляторах является повышенное спин-орбитальное взаимодействие. В графене же Дираковский конус возникает вследствие особенной химической связи, при этом увеличение спин-орбитального взаимодействия нарушает линейный характер дисперсии электронных состояний. В данном параграфе мы рассмотрим как влияет спин-орбитальное взаимодействие на электронную и спиновую структуру твердых тел.

Спин-орбитальное (С.О.) взаимодействие – это релятивистский эффект, представляющий собой взаимодействие собственного момента (спина) частицы с ее орбитальным моментом. Данный эффект наблюдается для различных частиц, в частности протонов и нейтронов внутри ядра, однако, интересующий нас случай это С.О. взаимодействие электрона в твердом теле. В атоме наиболее корректное решение задачи о движении электрона в поле центральной силы возникает при помощи уравнения Дирака - релятивистского волнового уравнения. При этом в получаемом решении автоматически учитывается наличие спина и его взаимодействие с орбитальным моментом. Уравнение Дирака имеет вид:

$$(c\hat{\alpha} \cdot \hat{\mathbf{P}} + \hat{\beta}mc^2 + \hat{V})|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad (1.1)$$

здесь $\hat{\alpha}_i$ и $\hat{\beta}$ - линейные операторы 4×4 , так называемые альфа-матрицы Дирака, $\hat{\mathbf{P}}$ - оператор импульса. В случае водородоподобного атома $\hat{V} = -\frac{e^2}{r}$. После некоторых преоб-

разований можно показать, что Гамильтониан системы состоит из Гамильтониана для нерелятивистского уравнения Шредингера, релятивистской поправки к кинетической энергии и члена, описывающего С.О. взаимодействие:

$$H_{s.o.} = \frac{e^2}{2m^2c^2r^3} \hat{\mathbf{S}} \cdot \hat{\mathbf{L}}, \quad (1.2)$$

где $\hat{\mathbf{S}}$ и $\hat{\mathbf{L}}$ - операторы спина и орбитального момента, соответственно. Аналогичный результат можно получить, рассматривая классическое приближение движения электрона в поле ядра. Данное рассмотрение позволяет наглядно проиллюстрировать процесс взаимодействия спина и орбитального момента - вращение электрона вокруг ядра создает эффективное магнитное поле, которое ориентирует спин электрона (рис. 1.1а). В общем случае дополнительный член в Гамильтониане, отвечающий за С.О. взаимодействие выглядит следующим образом:

$$H_{s.o.} = \frac{\hbar}{4m^2c^2} \vec{\sigma} \cdot (\vec{\nabla}V \times \vec{p}), \quad (1.3)$$

где $\vec{\nabla}V$ - градиент потенциала.

В атоме С.О. взаимодействие приводит к дополнительному расщеплению спектральных термов - так называемая тонкая структура (рис. 1.1б). С.О. расщепление внутренних уровней наблюдается для p, d и f электронов (так как в этих случаях $l > 0$), величина расщепления для водородоподобных атомов пропорциональна Z^4 . Интересно, что поведение тонкой структуры в водородоподобных атомах было корректно описано А. Зоммерфельдом в 1921 году, до появления современной квантовой механики. На рис. 1.1в представлена полученная А. Зоммерфельдом зависимость расщепления рентгеновских термов от порядкового номера элемента. [6] Однако в рамках данной работы дальнейший интерес вызывает переход от С.О. расщепления внутренних уровней атома к С.О. взаимодействию в валентной зоне электронных состояний твердых тел. [7-9]

С.О. взаимодействие в твердых телах можно разбить на 2 типа:

1. Независимое от симметрии кристалла. Существует во всех типах кристаллов, происходит от С.О. взаимодействия атомных орбиталей
2. Связанное с нарушением симметрии в кристалле. Распадается на два вида:
 - а) Эффект Дрессельхауса (Нарушение инверсионной симметрии в объеме кристалла)
 - б) Эффект Бычкова-Рашба (Нарушение инверсионной симметрии на поверхности)

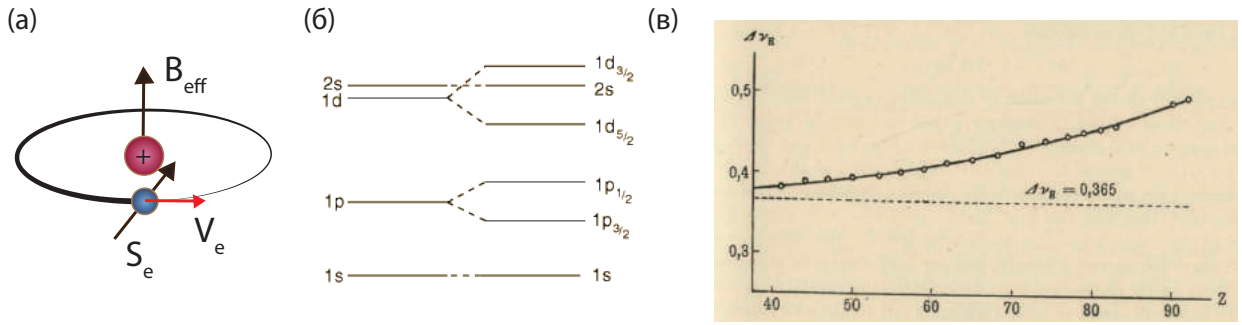


Рисунок 1.1: (а) Наглядное представление появления эффективного магнитного поля взаимодействующего со спином электрона. (б) Расщепление уровней энергии в атоме вследствие спин-орбитального взаимодействия. Зависимость расщепления L -дублета от порядкового номера элемента, взято из работы [6]

Для подробного описания первого случая необходимо рассматривать классификацию электронных состояний в твердом теле с позиций теории групп. По аналогии с атомом, в котором волновая функция электрона описывается набором квантовых чисел $|n, l, m_l\rangle$, в твердом теле можно ввести новый набор $|\mathbf{k}, \Gamma^\delta\rangle$, где \mathbf{k} - волновой вектор, а Γ^δ - так называемые неприводимые представления.

Например, для кубических кристаллов полупроводников, группа соответствующей симметрии O_h или T_d имеет неприводимые представления, которые обозначаются как Γ_1 и Γ_5 . При этом можно ввести некоторую корреляцию между неприводимыми представлениями и атомным угловым моментом. Представление Γ_1 , например, является самым симметричным и может быть сопоставлено с $l = 0$ в атоме, то есть состоянием s -типа. Представление Γ_5 соответствует связывающим p -состояниям валентной зоны (Γ_5^v) и разрыхляющим p -состояниям зоны проводимости (Γ_5^c).

Включение С.О. взаимодействия, как и в случае атома, приводит к поправке по энергии соответствующих уровней и расщеплению состояний. Для кубических кристаллов состояния Γ_5 ($l = 1$) расщепляются на Γ_7 и Γ_8 , а Γ_1 нет, так как имеет нулевой орбитальный момент. Однако снятие вырождения состояний по спину зависит от наличия у кристалла центра инверсии.

Если в кристалле присутствует инверсионная симметрия, то энергия состояний с противоположным волновым вектором должна быть одинаковой. При этом симметрия обращения времени требует равенства энергии состояний с противоположными k и спинами. Отсюда следует что энергия состояний не может зависеть от спина электрона в случае наличия в

кристалле центра инверсии. Например при O_h группе симметрии, состояния Γ_7 и Γ_8 оказываются вырожденными по спину. Такая ситуация действительно наблюдается для кристаллов Si, Ge и других. [10]

Если же центр инверсии в кристалле отсутствует, то спиновое вырождение состояний может быть снято. Например при группе симметрии T_d (структура цинковой обманки) состояния Γ_7 и Γ_8 приобретают расщепление по спину, см. рис. 1.2. Данное расщепление определяется нарушением инверсионной симметрии в объеме кристалла, и носит название эффекта Дрессельхауса. [11] Оно пропорционально k^3 и отсутствует в самой высокосимметричной точке Γ ($k = 0$). Такая спиновая структура наблюдается для большого количества материалов, например полупроводников GaAs, InSb и CdTe. [11, 12]

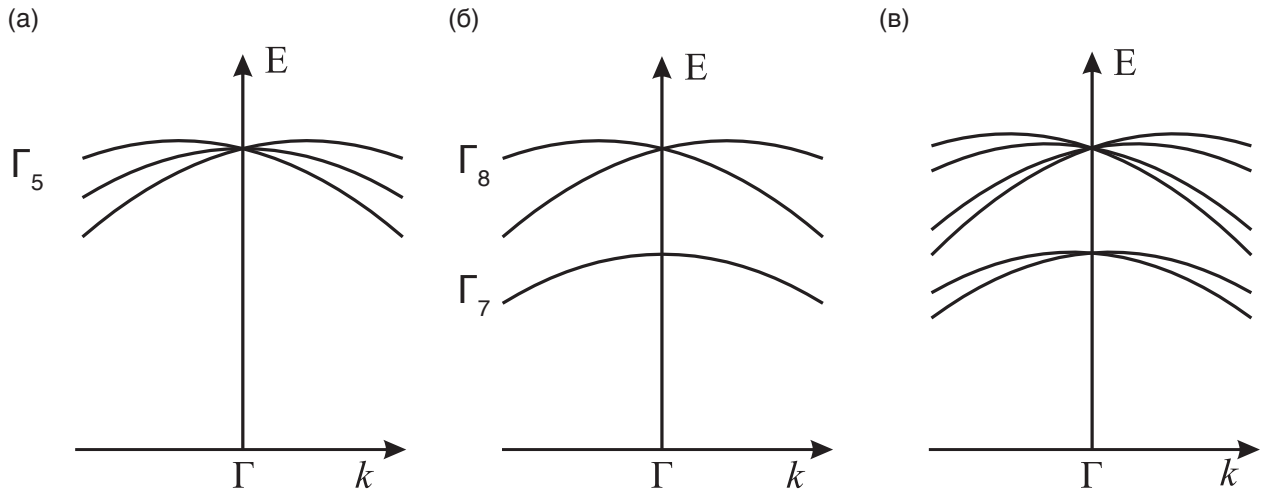


Рисунок 1.2: Влияние спин-орбитального взаимодействия на состояния p-типа: (а) Без С.О. взаимодействия; (б) Включение С.О. взаимодействия приводит к расщеплению уровня, однако состояния остаются вырожденными по спину; (в) В кристалле без центра инверсии спиновое вырождение снимается, приводя к дополнительному расщеплению уровней.

Нарушение инверсионной симметрии в кристалле может также происходить в случае размерного ограничения, например на поверхности. [13] В этом случае наличие поверхностного градиента потенциала приводит к расщеплению электронных состояний по спину. Такое поведение впервые было описано Ю. Бычковым и Э. Рашба в 1984 году и носит название эффекта Бычкова-Рашба (или просто Рашба). Наиболее ярко выраженное спиновое Рашба расщепление наблюдается у поверхностных и квантовых состояний. Действительно, если в качестве модели рассмотреть двумерный электронный газ с градиентом потенциала, перпен-

дикулярным плоскости поверхности, то при включении С.О. взаимодействия параболическая дисперсия расщепляется на две параболы, сдвинутые по k .

$$E_{\pm}(k) = \frac{\hbar^2 |k|^2}{2m^*} \pm \alpha_{RB} |k|, \quad (1.4)$$

здесь α_{RB} - коэффициент Рашба, в который входит как внутриатомный так и поверхностный градиенты потенциала. Можно показать, что спин в такой системе оказывается жестко зафиксирован перпендикулярно вектору квазиимпульса, то есть направлен в плоскости поверхности и имеет геликоидальную структуру, как показано на рис. 1.3а.

Впервые эффект Рашба был обнаружен в полупроводниковых гетероструктурах, затем в поверхностных состояниях металлов [14], в квантовых состояниях ультратонких пленок металлов [15] и других системах. [16–19] Наиболее наглядно эффект проявляется в поверхностных состояниях типа Шокли монокристаллов Au(111) [14], Cu(111) [20]. На рис. 1.3б представлена экспериментально полученная дисперсия электронных состояний Au(111) вблизи точки Γ , где легко заметить расщепление параболических зон по волновому вектору. При этом величина энергетического расщепления достигает 100 мэВ на уровне Ферми. Для сравнения, на рис. 1.3в приведена дисперсия поверхностных состояний Cu(111), откуда видно, что расщепление на уровне Ферми составляет всего около 30 мэВ. Такое поведение коррелирует с зависимостью спин-орбитального взаимодействия от атомного номера элемента (79 для Au и 29 для Cu).

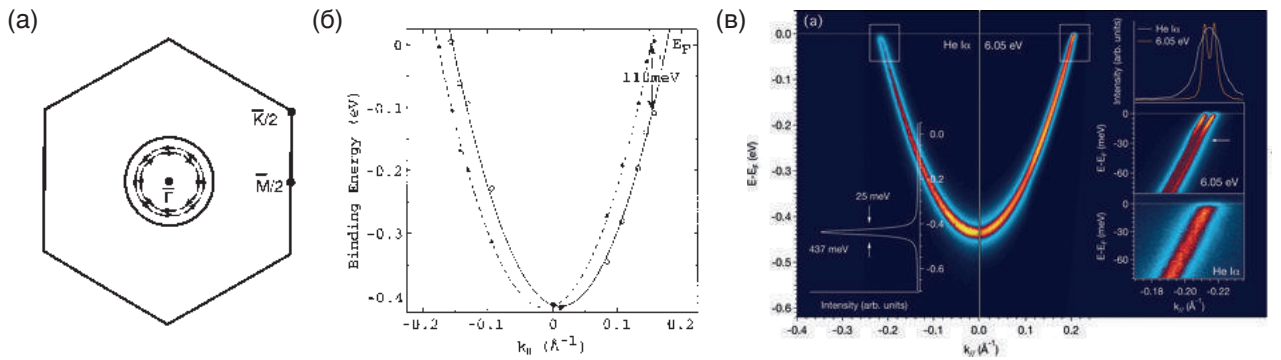


Рисунок 1.3: (а) Поверхность Ферми и поверхностная зона Бриллюэна для Au(111). (б) Дисперсия электронных поверхностных состояний Au(111), полученная при помощи метода фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением. Данные взяты из работы [14]. (в) Дисперсия электронных поверхностных состояний для Cu(111) полученная с использованием лазерного источника излучения. Данные взяты из работы [20]

1.2 Электронная и спиновая структура графена

Помимо энергетического расщепления состояний спин-орбитальное взаимодействие в твердых телах может приводить к возникновению уникальной квантовой фазы, называемой топологические изоляторы. За описание топологической фазы Д. Халдэйн был удостоен Нобелевской премии в 2016 году. Он рассмотрел модель графена с периодическим магнитным потоком и показал что квантовый эффект Холла может реализоваться без возникновения уровней Ландау и внешнего магнитного поля. [21] Однако на практике формирование подобной структуры оказалось затруднительным, и в 2005 году С. Кэйн и Е. Мил [22] предложили использовать спин-орбитальное взаимодействие как эффективное магнитное поле для перехода графена в квантовую фазу. Рассмотрим подробнее модель Кэйна и Мила и формирование топологической фазы в графене подробнее.

1.2.1 Дираковские фермионы в графене

Графен представляет собой монослой атомов углерода с гексагональной кристаллической структурой. В последние годы интерес к графен-содержащим системам повышен вследствие их уникальных электронных свойств. [23–25] Так, за исследования свободного графена в 2011 году А. Гейму и К. Новоселову была присуждена Нобелевская премия. Уникальность электронных свойств графена обусловлена линейной дисперсией электронных состояний вблизи уровня Ферми, формирующей Дираковский конус. Такая дисперсия возникает вследствие гибридизации углеродных p_z орбиталей в гексагональном графеновом листе. Кристаллическая структура графена изображена на рис. 1.4а. Как видно из рисунка, кристаллическая решетка состоит из двух треугольных подрешеток А и В. Таким образом, решетка графена может быть представлена как гексагональная с двухатомным базисом (А и В). Обратная решетка представляет собой шестиугольник, как показано на рис. 1.4б. Первая зона Бриллюэна и высокосимметричные точки также отмечены на рисунке. Особый интерес вызывают неэквивалентные точки К и К' в углах зоны Бриллюэна, так как они оказываются центрами конусов Дирака, образованных электронными состояниями графена.

Электроны в графене, так же как и в графите, в плоскости слоя имеют сильную ковалентную связь, образующуюся в результате sp^2 гибридизации углеродных $2s$ и $2p_{x,y}$ орбиталей, так называемых σ связей. Четвертый валентный электрон каждого атома заполняет $2p_z$ орбиталь, перпендикулярную графеновому слою, образуя π связи. Именно эти π электроны определяют уникальные транспортные свойства графена.

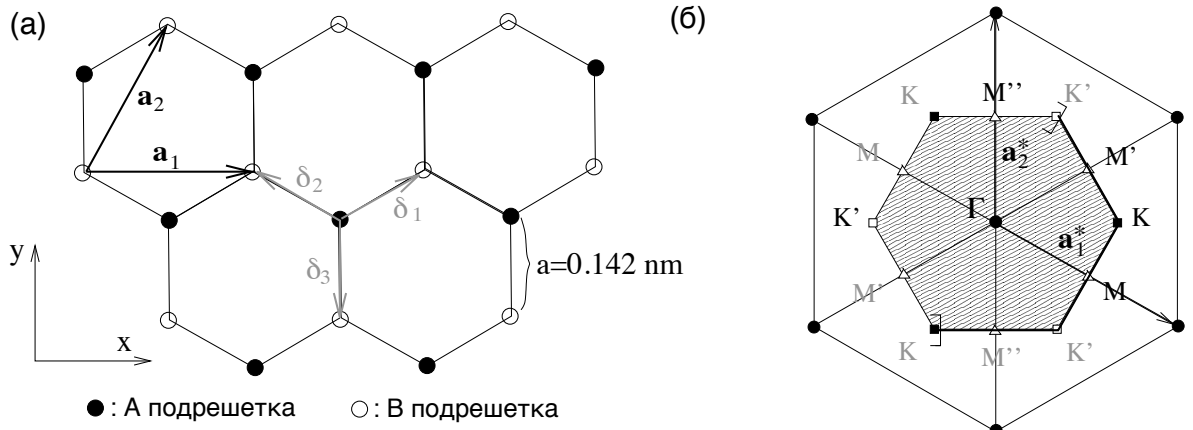


Рисунок 1.4: (а) Гексагональная решетка графена. Вектора δ_1 , δ_2 and δ_3 соединяют ближайшие атомы углерода. Решетка Бравэ образуется трансляционными векторами \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 . (б) Обратная решетка графена. Первая зона Бриллюэна показана затемненной областью, с отмеченными точками высокой симметрии.

Для описания электронной структуры графена можно воспользоваться методом сильной связи, представив волновые функции электронов в графене как линейную комбинацию блоховских волновых функций. [26] В результате можно показать что собственные значения энергии электронов в зависимости от волнового вектора \vec{k} описываются следующим выражением:

$$E(\vec{k}) = \frac{E_{2p} \pm tw(\vec{k})}{1 \pm sw(\vec{k})}, \quad (1.5)$$

где \pm дают решения для связывающей и разрыхляющей орбиталей, E_{2p} это энергия p_z орбиталей атома углерода в графене, t и s - обменный интеграл и интеграл перекрытия. Функция $w(\vec{k})$ представляет собой:

$$w(\vec{k}) = \sqrt{1 + 4\cos^2(k_y \frac{a}{2}) + 4\cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos(k_y \frac{a}{2})}, \quad (1.6)$$

где a это постоянная решетки графена, равная 2.46 \AA .

Экспериментально полученные дисперсионные зависимости электронных состояний квазисвободного графена, полученные при помощи метода ФЭСУР показаны на рис. 1.5а, в сравнении с рассчитанными по формуле 1.5. Представленные данные получены для графена на SiC-6H, однако формирование квазисвободного графена было продемонстрировано на многих других подложках. [27–30] Видно что связывающие π и разрыхляющие π^* состояния касаются друг друга в точке K называемой точкой Дирака. В углах зоны Бриллюэна гра-

фена располагаются шесть таких точек, как показано на рис. 1.5б, при этом точки К и К' являются неэквивалентными. Более того, при более подробном рассмотрении электронной структуры вблизи точки К (рис. 1.5в) можно видеть что закон дисперсии состояний графена оказывается линейным в области точки Дирака.

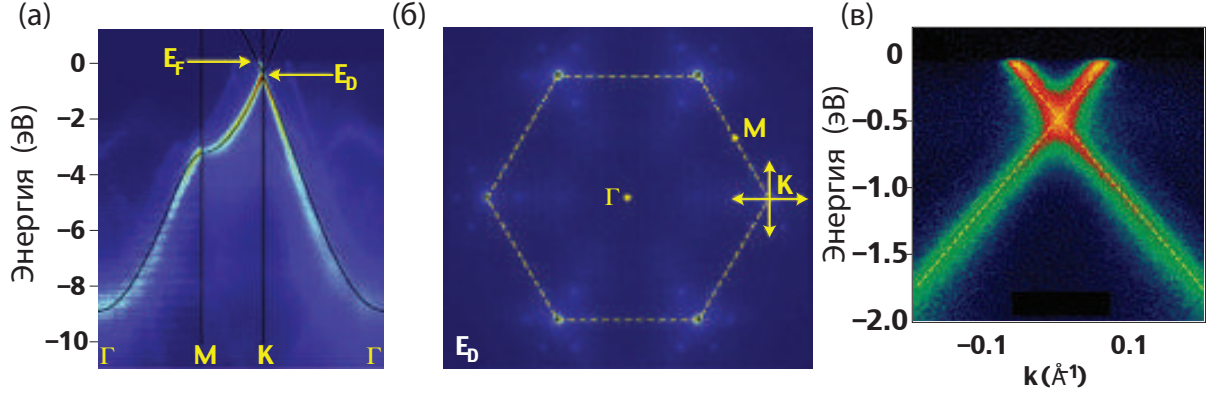


Рисунок 1.5: (а) Электронная структура графена на SiC полученная методом ФЭСУР для различных направлений в зоне Бриллюэна. Черной линией показана рассчитанная при помощи формулы 1.5 дисперсионная зависимость состояний графена. (б) Срез ФЭСУР данных при постоянной энергии, равной энергии связи точки Дирака. (в) Дисперсионные зависимости электронных состояний графена для направления, перпендикулярного ГК в зоне Бриллюэна графена. Данные взяты из работы [31]

Действительно, рассматривая волновые вектора вблизи точки К, то есть $\vec{k} = \vec{K} + \vec{q}$, где $|\vec{q}| \ll |\vec{K}|$ и пренебрегая интегралом перекрытия можно показать что выражение 1.5 сводится к более простому линейному закону дисперсии:

$$E(\vec{q}) = \pm \frac{3}{2} at|\vec{q}| + E_{2p} = \pm v_F |\vec{q}| + E_{2p}, \quad (1.7)$$

где v_F - это групповая скорость электронов на уровне Ферми, приблизительно равная 10^6 м/с. Такое поведение в области точек К и К' может быть описано эффективным Гамильтонианом:

$$H_0 = E_{2p} - \tau v_F \vec{q} \cdot \vec{\sigma}, \quad (1.8)$$

где матрицы Паули $\vec{\sigma}$ описывают пространство так называемых псевдоспинов, так что $\sigma_z = \pm 1$ соответствует подрешеткам А и В. Так называемый изоспин $\tau = \pm 1$ описывает К и К' точки соответственно. Низкоэнергетический Гамильтониан 1.8 оказывается аналогичным двумерному Гамильтониану Дирака для безмассовых релятивистских фермионов.

Таким образом, электроны вблизи точки К (К') описываются релятивистским уравнением Дирака-Вейля, вместо “обычного” уравнения Шредингера. Необходимо отметить, что состояния в свободном графене вырождены по спину, и роль спина в уравнении Дирака-Вейля выполняет псевдоспин, так что “спин вверх” соответствует подрешетке А, а “спин вниз” - подрешетке В.

1.2.2 Спин-орбитальное взаимодействие в графене

При рассмотрении электронных, оптических или механических свойств графена “настоящим” спином, то есть собственным угловым моментом электронов, обычно пренебрегают, вследствие малости взаимодействий, включающих спин. Действительно, спин-орбитальное взаимодействие, зависящее от атомного номера элемента, для легких атомов углерода оказывается довольно малым. По различным оценкам, величина атомного спин-орбитального взаимодействия в графене варьируется от $1 \mu\text{эВ}$ до $200 \mu\text{эВ}$. [22,32,33] Однако, из-за уникальной низкоэнергетической электронной структуры графена, даже малые возмущения могут привести к разрушению конуса Дирака. Более того, как будет показано ниже, спин-орбитальное взаимодействие может быть усилено за счет контакта графена с более тяжелыми элементами.

По аналогии с другими твердыми телами, С.О. взаимодействие в графене может быть разделено на два типа:

1. “Внутреннее”, происходящее от атомного С.О. взаимодействия
2. “Внешнее” или Бычкова-Рашба взаимодействие, возникающее вследствие появления градиента потенциала, перпендикулярного плоскости.

Оба типа описываются дополнительными членами в эффективном Гамильтониане графена [22]:

$$H_{eff} = H_0 + H_I + H_{BR}, \quad (1.9)$$

$$H_I = \lambda_I \tau \sigma_z s_z, \quad (1.10)$$

$$H_{BR} = \lambda_{BR} (\tau \sigma_x s_y - \sigma_y s_x), \quad (1.11)$$

где \vec{s} это матрицы Паули описывающие “настоящий” спин электрона, λ_I и λ_{BR} константы “внутреннего” и Бычкова-Рашба С.О. взаимодействий, соответственно. Можно показать, что собственные значения такого Гамильтониана определяются следующим выражением:

$$E_{\mu,\nu} = E_{2p} + \mu\lambda_{BR} + \nu\sqrt{(\hbar v_{Fq})^2 + (\lambda_{BR} - \mu\lambda_I)^2}, \quad (1.12)$$

где $\nu = \pm 1$ соответствует π и π^* состояниям, $\mu = \pm 1$ - состояниям с противоположным спином. Легко видеть, что при $\lambda_{BR}, \lambda_I \rightarrow 0$ дисперсионная зависимость становится линейной, характерной для конуса Дирака в свободном графене. Однако в случае $\lambda_I \neq 0$ и $|\lambda_{BR}| < |\lambda_I|$ Дираковский конус разрушается и между π и π^* состояниями открывается запрещенная зона шириной $2(|\lambda_I| - |\lambda_{BR}|)$. Если же $|\lambda_{BR}| > |\lambda_I|$ запрещенная зона отсутствует, однако в спектре наблюдается спиновое расщепление состояний типа Рашба. На рисунке 1.6 показаны рассчитанные по формуле 1.12 спин-разрешенные дисперсионные зависимости графеновых состояний для различных λ_{BR} и λ_I . Рассмотрим подробнее каждый случай.

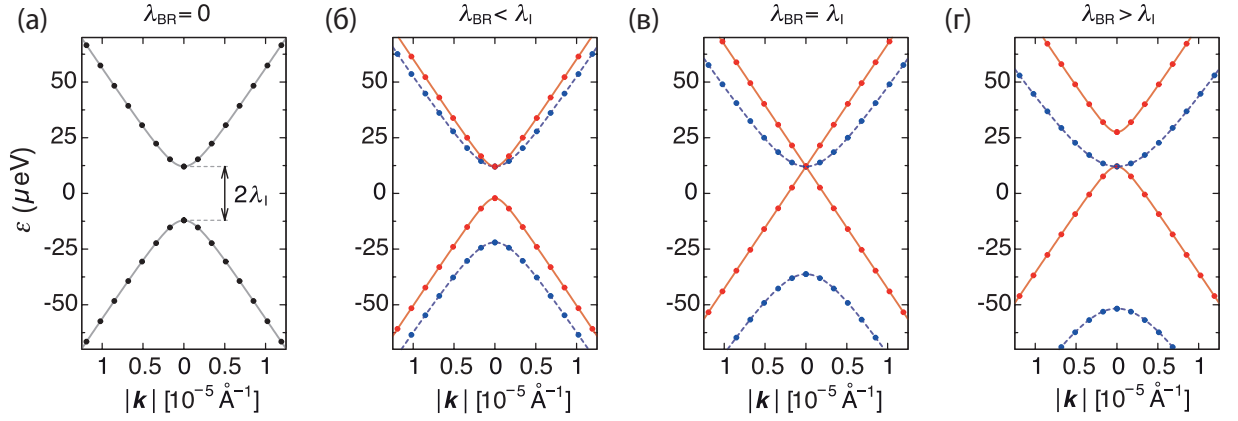


Рисунок 1.6: (а-г) Электронная спиновая структура графена, рассчитанная по формуле 1.12 для различных значений λ_{BR} и λ_I . Красным и синим цветом выделены состояния с $\mu = \pm 1$, соответственно.

Если “внутреннее” С.О. взаимодействие больше “внешнего” в спектре графена появляется спин-орбитальная запрещенная зона. При этом характер запрещенной зоны топологически отличается от запрещенной зоны в обычных изоляторах. Она имеет разный знак в точках К и К’, и не может быть переведена в “обычную” запрещенную зону адиабатическими изменениями Гамильтониана. При низкой температуре проводимость графена со спин-орбитальной запрещенной зоной будет квантоваться без приложения внешнего магнитного поля, реализуя модель Халдейна [21]. Таким образом, в графене создается квантовый спиновый эффект Холла или фаза 2D топологического изолятора. При контакте с обычным материалом, в т.ч. вакуумом, на краях островков графена появляются топологически защищенные одномерные состояния, поляризованные по спину. Они проходят из точки К в точку К’ через всю зону Бриллюэна и их появление продиктовано топологическим порядком в графене.

В случае преобладания Бычкова-Рашба С.О. взаимодействия энергетическая щель в спектре закрывается, и состояния графена оказываются расщепленными по спину, рис. 1.6б. При этом величина спинового расщепления оказывается линейной с ростом k , а вектор спиновой поляризации направлен перпендикулярно волновому вектору, то есть имеет место геликоидальная спиновая структура. [34]. Хотя графен в этом случае топологически тривиален, Рашба-расщепленные Дираковские состояния могут быть применены в устройствах спинтроники [35, 36].

Вследствие малости С.О. взаимодействия в атомах углерода, обнаружение С.О. запрещенной зоны или спинового расщепления в свободном графене оказывается затруднительным. Однако недавно было предложено несколько способов повышения величин λ_{BR} и λ_I . Так, в углеродных нанотрубках или в графене с корrugациями [37] С.О. взаимодействие может быть увеличено в 100 раз, в гидрированном графене наблюдалось усиление на три порядка [38, 39] а в графене при контакте с Cu уже на уровне комнатной температуры – около 20 мэВ [40]. Наконец, наибольшее увеличение С.О. взаимодействия реализуется при контакте графена с тяжелыми металлами.

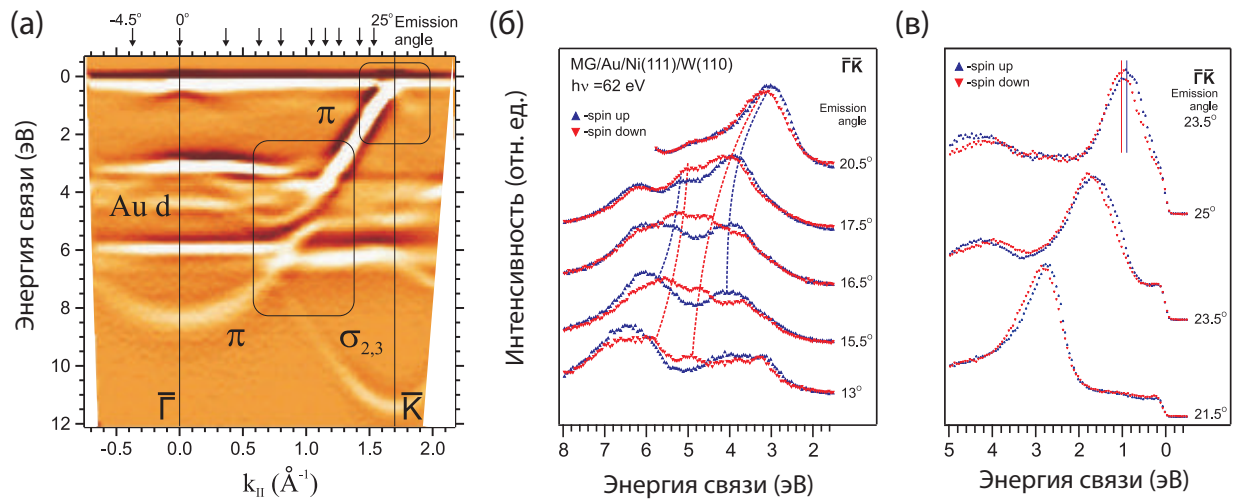


Рисунок 1.7: (а) Экспериментальные дисперсионные зависимости состояний в системе графен/*Au/Ni(111)* в направлении ГК зоны Бриллюэна графена. (б,в) Спин-разрешенные спектры снятые при углах эмиссии, обозначенных на (а). Данные взяты из работы [41]

1.3 Спиновое расщепление и топологическая фаза в графене

Первый экспериментальный результат по обнаружению спинового расщепления графеновых состояний типа Рашба был показан А. Варыхаловым и др. в работах [27, 41, 42]. Авторы исследовали спиновую и электронную структуру графена сформированного на Ni(111) при интеркаляции монослоя атомов золота. Было выявлено что в области точки Дирака π состояния графена расщеплены по спину, с величиной расщепления до 100 мэВ. При этом величина расщепления слабо зависит от волнового вектора в области точки К, что соответствует модели Рашба для графена. Спиновая поляризация оказывается направленной в плоскости графенового листа, и перпендикулярна волновому вектору, также в согласии с Рашба эффектом. В качестве причины гигантского увеличения С.О. взаимодействия при контакте с золотом была приведена гибридизация графеновых π и золотых $5d$ состояний. Действительно, как видно из рис. 1.7 в области локализации π и Au $5d$ состояний наблюдаются так называемые эффекты непересечения. Более того, так как $5d$ зоны золота расщеплены по спину вследствие большого С.О. взаимодействия в атомах золота, эффекты гибридизации оказываются спин-зависимыми. Более подробно подобное поведение было изучено в работах [43, 44] и заключается во взаимодействии состояний принадлежащих разным атомам только с параллельными спинами. Было показано, что спин-зависимый эффект непересечения может приводить к индуцированному спиновому расщеплению состояний в тонких пленках легких металлов на подложках из тяжелых металлов. При контакте графена со слоем атомов золота наблюдаются аналогичные спин-зависимые эффекты непересечения, при этом волновые функции графена могут проникать в область более тяжелых ядер Au и приобретать индуцированное спин-орбитальное расщепление.

Аналогичные эффекты наблюдаются для графенового монослоя сформированного на другом тяжелом $5d$ металле - Ir(111). [45] На рис. 1.8 показаны дисперсионные зависимости электронных состояний системы графен/Ir(111) и спин-разрешенные данные для состояний конуса Дирака. В области точки Дирака графена в электронной структуре Ir(111) находится объемная запрещенная зона, а спин-зависимая $5d$ - π гибридизация имеет место при большей энергии связи. В спиновой структуре графена легко видеть расщепление π состояний, величина расщепления составляет около 50 мэВ и также слабо зависит от волнового вектора. Таким образом, графен на Ir(111) характеризуется спиновым расщеплением состояний типа Рашба индуцированным подложкой.

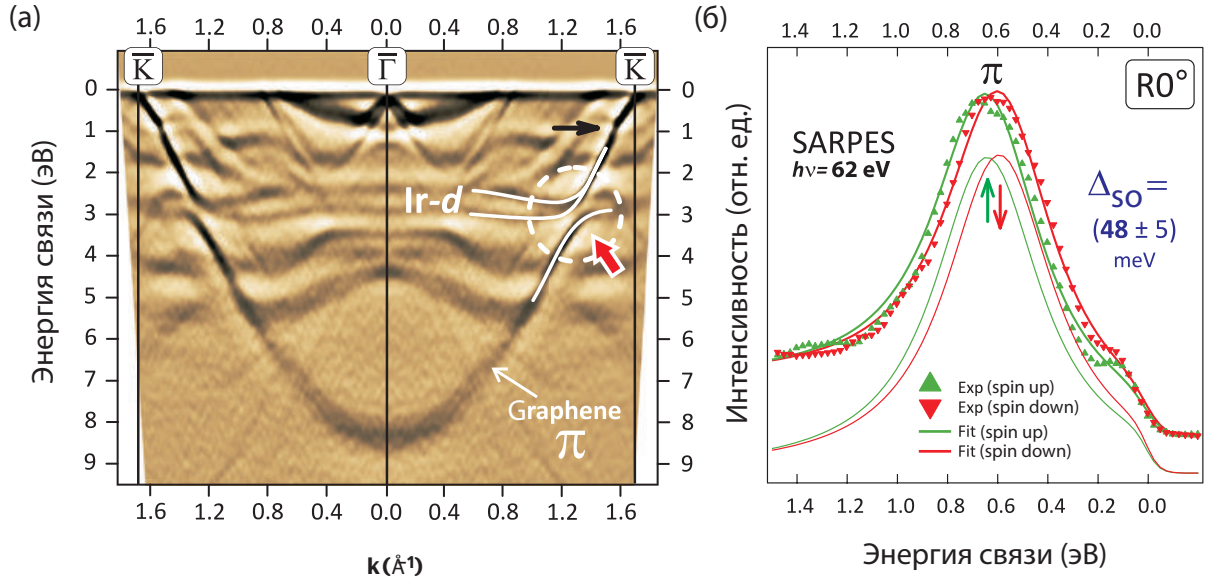


Рисунок 1.8: (а) Экспериментальные дисперсионные зависимости состояний в системе графен/*Ir*(111) в направлении ГК зоны Бриллюэна графена. (б) Спин-разрешенный спектр полученный для угла эмиссии вблизи точки Дирака. Данные взяты из работы [45]

Важно отметить, что при интеркаляции монослоя более легких атомов (Cu) под графен также наблюдается гибридизация π состояний с d состояниями Cu однако спиновое расщепление графеновых зон отсутствует. [41] Это можно объяснить более слабым С.О. взаимодействием в атомах Cu и, соответственно, слабым индуцированным С.О. взаимодействием в графене. С целью изучения влияния гибридизации состояний на расщепление Рашба в графене были проведены исследования спиновой структуры графена при интеркаляции тяжелых атомов Bi. [46] Висмут – sp -металл, и эффектов пересечения между состояниями графена и Bi в электронной структуре не наблюдается. Вследствие этого, несмотря на высокий атомный номер висмута расщепление типа Рашба в графене на Bi также отсутствует.

Таким образом, гибридизация состояний графена с состояниями металлов с высоким атомным номером является ключевым фактором гигантского спинового расщепления конуса Дирака типа Рашба. Однако, в зависимости от энергии связи состояний металла и положения атомов относительно графеновой решетки “внутреннее” С.О. взаимодействие в графене может также увеличиваться. Для реализации этого случая недавно было предложено две модели – для контактов графена с тяжелыми $5d$ металлами [47] и тяжелыми sp -элементами. [48]

Для описания первой модели авторы работы [47] провели вычисления электронной структуры системы графен/ $5d$ -атом методами сильной связи и ТФП. На рис. 1.9а представлена

рассчитанная зонная структура графена с 5d адатомом без учета гибридизации орбиталей. Помимо Дираковского конуса графена, видна бездисперсная 5d орбиталь, при этом четырехкратно вырожденная. Включения взаимодействия графена и адатома, рис. 1.9б приводит к изменению дисперсии π состояний графена и d состояний адатома. Наконец, включение С.О. взаимодействия расщепляет 5d уровень, создавая при этом запрещенную зону в электронной структуре системы (рис. 1.9в). Авторы работы продемонстрировали топологический характер запрещенной зоны и провели вычисления для адатомов Ir, Os и Re. При этом предсказанная величина запрещенной зоны достигает 0.3 эВ. Авторы также рассмотрели различные положения адатома относительно решетки графена (рис. 1.9г), и продемонстрировали, что для создания спин-орбитальной запрещенной зоны положение “hollow” является наилучшим, так как при этом вклад С.О. взаимодействия Rashba типа наименьший и АВ симметрию графена не нарушается.

Однако рассмотренный подход хорошо работает только в случае небольших покрытий графена адатомами металла и оказывается трудно реализуемым экспериментально. Другая модель, основанная на взаимодействии графена и тяжелых sp-элементов лишена этого недостатка. Авторы работы [48] методами сильной связи и ТФП рассчитали электронную структуру графена с периодически расположенными адатомами In (атомный номер 49) и Tl (атомный номер 81). Было показано, что при положении “hollow” адатомов между π и π^* состояниями возникает запрещенная зона, причем ее ширина растет с увеличением концентрации адатомов. На рис. 1.9д показана рассчитанная зонная структура для графена при контакте с 4×4 массивом атомов Tl, откуда видно, что в точке Дирака открывается запрещенная зона шириной 21 мэВ. Энергии связи p состояний Tl оказываются меньше энергии связи точки Дирака, и гибридизация состояний наблюдается выше уровня Ферми. При этом авторы демонстрируют, что наибольший вклад во “внутреннее” С.О. взаимодействие вносит гибридизация с $p_{x,y}$ орбиталями, в то время как p_z орбиталь в большей степени индуцирует расщепление типа Rashba.

Похожее поведение было недавно показано в графене при контакте с монослоем Pb (атомный номер 82) атомов. В работе [49] методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии исследовалась система графен/монослой Pb/Ir(111), и на краях островков с интеркалированным слоем свинца были обнаружены локализованные квази-Ландау уровни без приложения магнитного поля. Авторы провели ПСС и ТФП расчеты системы графен/Pb и обнаружили гигантское увеличение С.О. взаимодействия в графене индуцированное атомами свинца. При этом локализованные состояния возникают вследствие пространственного изменения С.О. взаимодействия вблизи края интеркалированного островка. Позже, Л.Брэй в

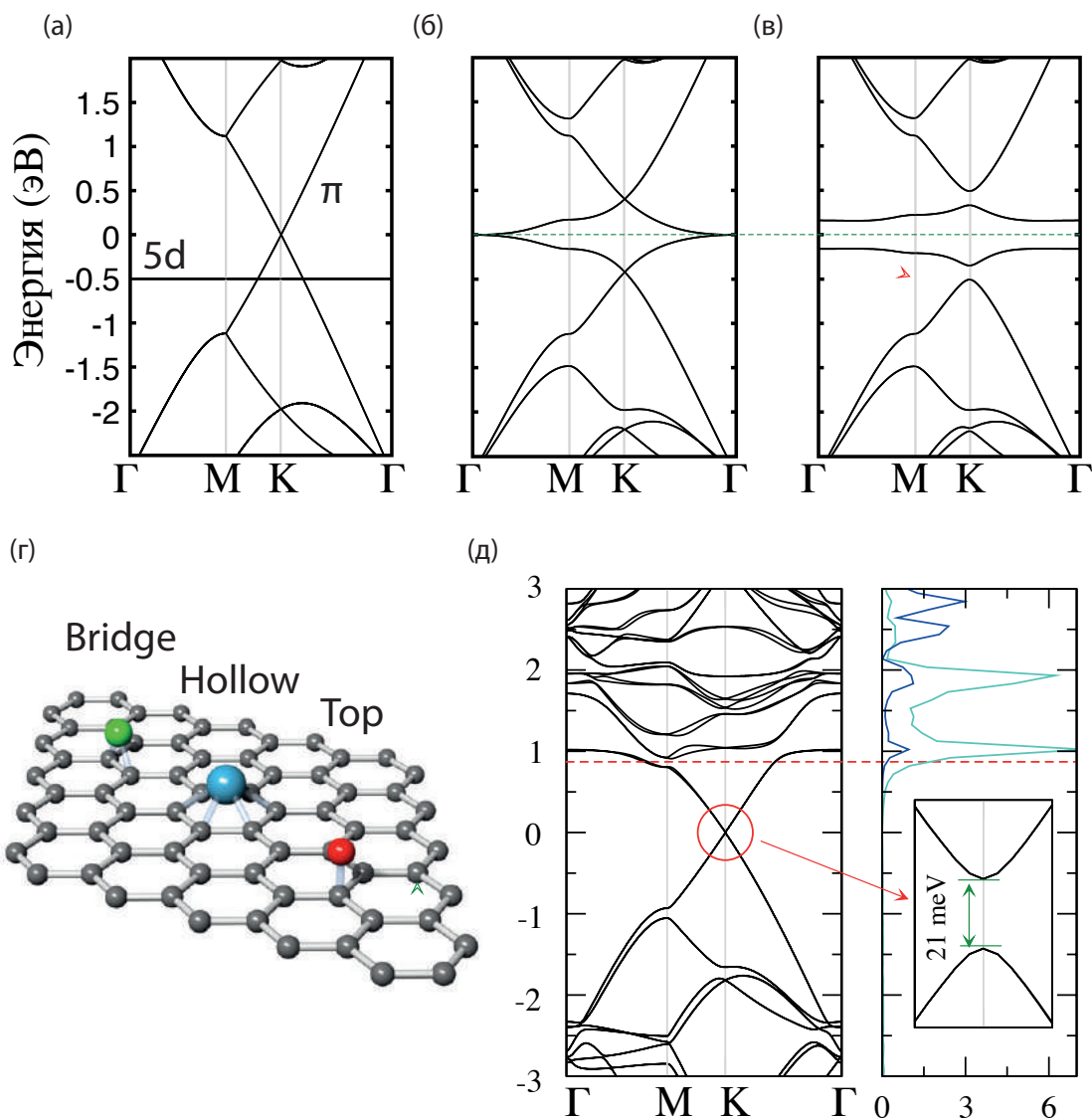


Рисунок 1.9: (а-в) Рассчитанные в рамках приближения сильной связи дисперсионные зависимости электронных состояний графена с 5d атомом при отсутствии гибридизации и С.О. взаимодействия (а), с включенной гибридизацией состояний (б) и включенным С.О. взаимодействием (в). Данные взяты из работы [47]. (г) Различные положения атома относительно решетки графена. Рассчитанные в рамках приближения сильной связи дисперсионные зависимости электронных состояний графена с атомом Tl. Справа зеленым и голубым цветами отмечена локальная плотность состояний $p_{x,y}$ и p_z орбиталей, соответственно. Данные взяты из работы [48]

работе [50] детально исследовал возможность индуцирования С.О. взаимодействия в графене при контакте с атомами Pb используя различные теоретические методы.

В частности, было показано отношение С.О. взаимодействия Рашба типа к “внутреннему” (λ_{BR}/λ_i) сильно зависит от положения атомов Pb относительно подложки. Так, в случае “hollow” позиции Pb атомов в графене усиливается только “внутреннее” С.О. взаимодействие. В случае “top” позиции λ_i тоже увеличивается, однако λ_{BR} может его превосходить. Кроме того, знак λ_i для “top” и “hollow” позиций оказывается разным. Это приводит к тому что в случае случайно распределенных атомов Pb или несоразмерных решеток Pb и графена “внутреннее” С.О. взаимодействие взаимно вычитается. При этом индуцированное Рашба С.О. взаимодействие остается высоким. Согласно проведенным оценкам, при контакте графена с массивом атомов Pb в положении “hollow” топологическая запрещенная зона в точке Дирака достигает ширины 0.22 мэВ.

Во всех рассмотренных системах графен с индуцированной С.О. запрещенной зоной переходит в топологическую фазу и характеризуется квантовым спиновым эффектом Холла. В этом случае на краях графеновых островков образуются топологические спинполяризованные состояния, защищенные от рассеяния на примесях. Реализация данной топологической фазы привела бы к открытию новых широких возможностей применения графена в устройствах спинтроники и квантовых вычислений.

Глава 3 посвящена анализу экспериментальных результатов, позволяющих выявить условия формирования С.О. запрещенной зоны в графене. Рассматривается влияние подложки на спиновую структуру графена, ее контролирование путем интеркаляции атомов тяжелых металлов и демонстрируется появление запрещенной зоны в точке Дирака, обусловленной С.О. взаимодействием.

1.4 Двух- и трехмерные топологические изоляторы

1.4.1 2D топологическая фаза и квантовый спиновый эффект Холла

Как было показано ранее, графен с увеличенным С.О. взаимодействием оказывается топологически неэквивалентен “обычным” материалам. Таким образом, графен с С.О. запрещенной зоной является двумерным топологическим изолятором. Это означает что некоторые свойства такой системы (например дискретная величина Холловской проводимости и количество краевых состояний) нечувствительны к адиабатическим изменениям параметров системы. Применительно к твердым телам, термин топологической фазы был впервые вве-

ден для квантового эффекта Холла. [51–53] Как известно [54], при приложении сильного магнитного поля к системе с двумерным электронным газом электроны начинают двигаться по замкнутым орбитам, при этом энергии электронов оказываются дискретными, т.н. уровни Ландау. Как следствие, на краях системы возникают проводящие краевые состояния, которые нечувствительны к слабым возмущениям, например примесям. Позже было показано, что существование и количество краевых состояний, также как и Холловская проводимость определяется характеристиками объема системы, а точнее так называемым числом Черна. Число Черна $C_n \in \mathbb{Z}$ определяется через кривизну геометрической фазы Берри, и характеризует заполненные состояния объема системы. Таким образом, число Черна является топологическим инвариантом, так как оно не меняется при адиабатическом изменении Гамильтониана системы.

Однако, топологические краевые состояния в такой системе появляются только при наличии внешнего магнитного поля. Как было отмечено выше, в качестве эффективного магнитного поля может выступать спин-орбитальное взаимодействие, не нарушающее симметрию обращения времени. Помимо графена, С.О. взаимодействие может индуцировать топологическую фазу в нескольких других квазидвумерных системах. Так, квантовый спиновый эффект Холла был теоретически предсказан, [55] а затем экспериментально подтвержден [56] в тонких пленках HgTe, заключенных между CdTe. Зонная структура без учета С.О. взаимодействия у HgTe и CdTe характеризуется валентными состояниями p -типа и состояниями зоны проводимости s -типа. Однако включение С.О. взаимодействия приводит к инверсии зон в HgTe, в то время как в CdTe порядок зон не нарушается. Это приводит к появлению краевых состояний в пленке HgTe и квантованию Холловской проводимости. При этом, в отличие от квантового эффекта Холла, краевые состояния оказываются поляризованными по спину, и движение электронов с разными спинами осуществляется в противоположные стороны.

По аналогии с квантовым эффектом Холла можно ввести топологический инвариант для системы в фазе квантового спинового эффекта Холла. Существует множество математических формулировок для такого инварианта, в простейшем случае его можно представить как остаток от деления на 2 от разницы чисел Черна для полученных для разных спинов. [57, 58] Также он связан с четностью волновых функций заполненных состояний в объеме системы. Таким образом инвариант $\nu \in \mathbb{Z}_2$, и оказывается 1 для двумерных топологических изоляторов и 0 для “обычных” материалов. [59]

Еще одним теоретически предсказанным двумерным топологическим изолятором является ультратонкая пленка Bi. [62–64] Висмут – тяжелый sp -элемент (атомный номер 83),

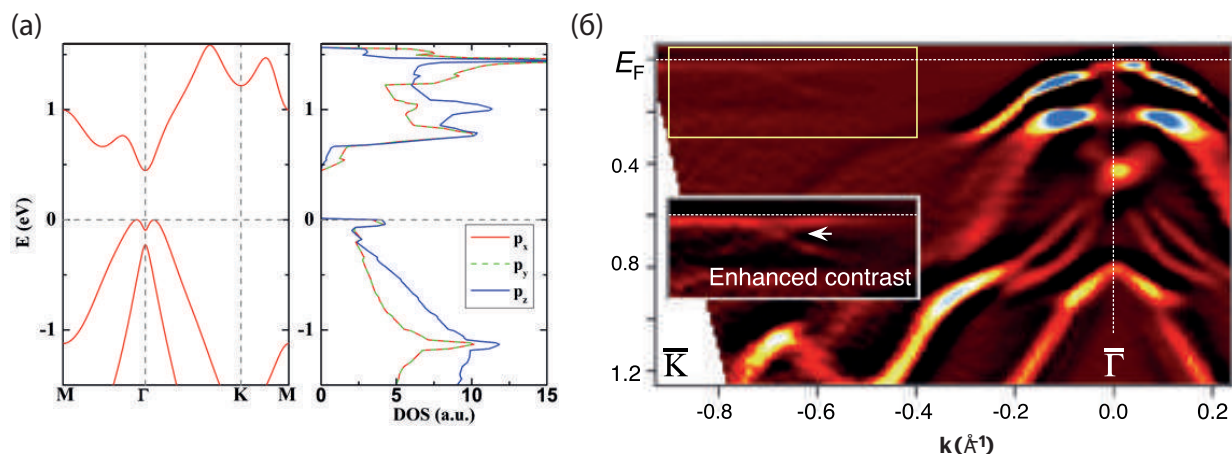


Рисунок 1.10: (а) Рассчитанные дисперсионные зависимости и плотности состояний бислоя висмута, взятые из работы [60] (б) Экспериментальные дисперсионные зависимости электронных состояний в системе 15 бислоев Bi/Si , демонстрирующие наличие одномерных топологических состояний (отмечены стрелкой). Данные взяты из работы [61]

у кристаллического висмута валентная зона и зона проводимости образованы орбиталями p -типа. При этом ультратонкая пленка Bi толщиной в два слоя атомов (так называемый бислой Bi) является непрямым полупроводником с шириной запрещенной зоны около 0.45 эВ. Рассчитанная зонная структура бислоя висмута показана на рис. 1.10а, откуда видно, что валентная зона представляет собой набор дырочных состояний, доходящих до уровня Ферми вблизи точки Γ . Более того, без учета С.О. взаимодействия порядок зон меняется, т.е. зонная структура бислоя Bi также является инвертированной. [60] Вследствие этого, топологический инвариант оказывается нетривиальным, и на краях пленки предсказано появление топологически защищенных спин-поляризованных состояний. Экспериментальные результаты действительно демонстрируют наличие одномерных состояний на краях висмутовой пленки, причем такая система имеет преимущество над $HgTe$ для возможных применений вследствие меньшей пространственной локализации топологических состояний. [65] Недавно методом ФЭСУР (Рис. 1.10б) также было продемонстрировано наличие одномерных состояний в тонкой пленке Bi (15 бислоев), и показана их спиновая поляризация. [61] Важно отметить, что объемный кристаллический Bi является полуметаллом и не имеет топологических свойств.

1.4.2 Дираковские фермионы на поверхности 3D топологических изоляторов

После открытия топологической фазы в двумерных материалах та же самая концепция была применена для трехмерных систем. Теоретически была продемонстрирована возможность создания топологической запрещенной зоны в объеме трехмерного материала и появления поверхностных двумерных топологических состояний. [66, 67] При этом 3D топологические изоляторы характеризуются уже четырьмя инвариантами, и могут быть разделены на “слабые” и “сильные”. Наиболее простой случай – 3D система составленная из 2D топологических изоляторов – является “слабым” 3D ТИ и оказывается не защищенным от слабых возмущений. Инвариант ν_0 в этом случае, определяющий количество точек, защищенных симметрией обращения времени на поверхности Ферми (точек Крамерса) равен нулю. В случае “сильного” ТИ топологические поверхностные состояния защищены симметрией обращения времени и инвариант ν_0 равен 1. В наиболее простом случае “сильного” 3D ТИ поверхность ферми содержит одну вырожденную точку Крамерса. Электроны на поверхности в этом случае могут быть описаны Гамильтонианом Дирака-Вейля для безмассовых фермионов, аналогичным 1.8:

$$H_{surface} = -i\hbar v_F \vec{\sigma} \cdot \vec{\Delta}, \quad (1.13)$$

где $\vec{\sigma}$ описывает “настоящий” спин системы, в отличие от графена. При этом дисперсионные зависимости вблизи точки Дирака оказываются линейными, что обуславливает целый ряд уникальных электронных свойств ТИ. Более того, поверхностные состояния невырождены по спину, и имеют геликоидальную спиновую поляризацию, подобную Рашба эффекту. Интересно, что подобные Дираковские поверхностные фермионы были впервые описаны Волковым и Панкратовым в 1985 году в материале $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ [68], в котором изменение x приводит к инверсии зон. Однако, инверсия имеет место в четырех точках в зоне Бриллюэна и поверхностные состояния оказываются тривиальными.

Первым экспериментально обнаруженным топологическим изолятором является соединение $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, в котором методом ФЭСУР были измерены дисперсионные зависимости поверхностных состояний, и продемонстрирован их топологический характер. [69] Объемные кристаллические Bi и Sb сами по себе являются полуметаллами, схематическая зонная структура представлена на рис. 1.11 При этом замещение атомов Bi атомами Sb приводит к изменению энергии состояний. При определенной концентрации Sb валентная зона $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ сдвигается ниже уровня Ферми, а зоны вблизи точки L инвертируются. Такой сплав становится

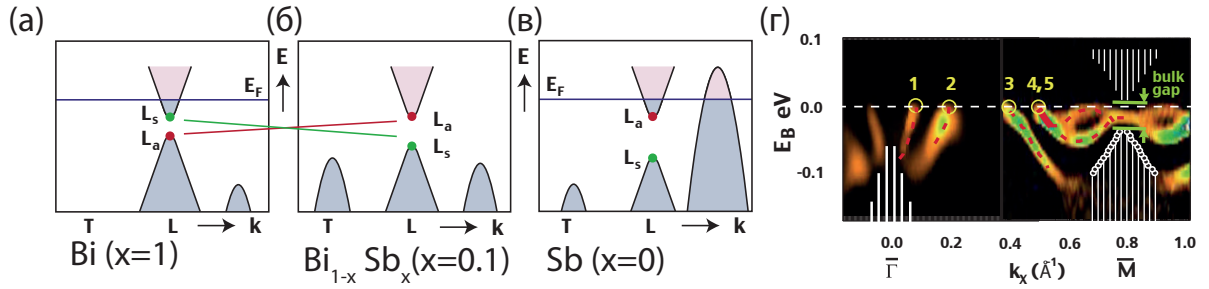


Рисунок 1.11: (а) Схематическое изображение зонной структуры объемного кристаллического Bi , сплава $Bi_{1-x}Sb_x$ и объемной кристаллической Sb . (б) Экспериментальные дисперсионные зависимости электронных состояний в системе $Bi_{0.9}Sb_{0.1}$. Данные взяты из работы [69]

“сильным” 3D топологическим изолятором. Действительно, ФЭСУР спектры показанные на рис. 1.11г, измеренные в разных направлениях в зоне Бриллюэна показывают пятикратное, следовательно нечетное, пересечение уровня Ферми поверхностными состояниями. Более того, спин-разрешенные измерения системы [70] демонстрируют невырожденность и спиновую поляризацию поверхностных состояний, в соответствии с предсказанным поведением.

Следующим шагом в исследовании 3D топологических изоляторов стал поиск соединений с более широкой запрещенной зоной и более простой структурой поверхностных состояний. Теоретические работы [71, 72] предсказали инверсию зон и топологически нетривиальную запрещенную зону в области точки Γ для соединений Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 . Также для этих материалов было предсказано появление поверхностных топологических состояний в объемной запрещенной зоне, которые формируют одиночный Дираковский конус с геликоидальной спиновой поляризацией. На рис. 1.12а изображена кристаллическая структура Bi_2Se_3 , представляющая собой чередующиеся слои Bi и Se , объединенные в пятислойные блоки. Между блоками связь оказывается слабой, описываемой ван-дер-Ваальсовым взаимодействием. Для наглядного представления формирования уникальной электронной структуры этих материалов на рис. 1.12б представлено схематическое положение энергий Bi и Se орбиталей при включении различных взаимодействий. Легко видеть, что после учета спин-орбитального взаимодействия наблюдается инверсия зон, приводящая к открытию топологической запрещенной зоны в объеме кристалла.

Фотоэлектронные эксперименты подтвердили наличие относительно широкой запрещенной зоны в объеме (до 0.35 эВ для Bi_2Se_3) и безцелевых поверхностных состояний, действительно формирующих конус Дирака. [73, 74] Эксперименты со спиновым разрешением проде-

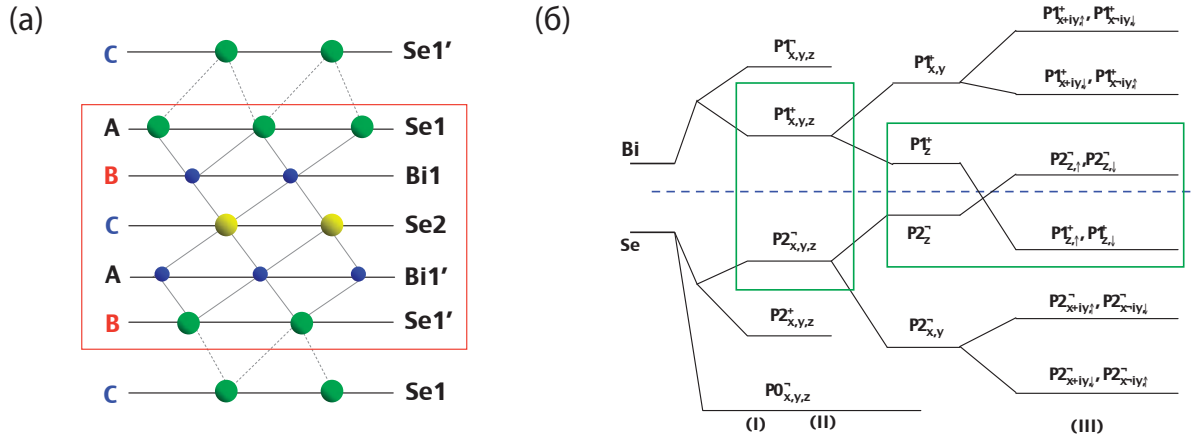


Рисунок 1.12: (а) Кристаллическая структура соединения Bi_2Se_3 , вид сбоку. (б) Схема изменения энергии орбиталей p -типа Bi и Se при включении (I) химической связи, (II) кристаллического поля и (III) спин-орбитального взаимодействия. Данные взяты из работы [72]

монстрировали геликоидальную спиновую структуру Дираковского конуса, при этом вектор спиновой поляризации почти полностью лежит в плоскости поверхности, и перпендикулярен волновому вектору. На рис. 1.13 представлены экспериментальные дисперсионные зависимости поверхностных состояний наложенные на теоретическую зонную структуру объема систем Bi_2Se_3 (а) и Bi_2Te_3 (б). Легко видеть, что Дираковский конус локализуется в объемной запрещенной зоне, при этом поведение дисперсионных ветвей несколько отличается для разных соединений. Энергия связи точки Дирака оказывается равной около 0.1 эВ, так что уровень Ферми проходит по верхней части конуса Дирака. Спин-разрешенные измерения, представленные на рис. 1.13в демонстрируют явную спиновую поляризацию топологических состояний направленную в плоскости поверхности. Однако, как видно из рис. 1.13г поляризация, направленная перпендикулярно плоскости поверхности также присутствует, что приводит к векторам спиновой поляризации для Дираковского конуса схематично показанным на рис. 1.13д. Отклонения спиновой структуры от геликоидальной связаны с гексагональными искажениями Дираковского конуса при приближении к зоне проводимости, так называемым “warping” эффектом. [75, 76]

Впоследствии электронная и спиновая структура поверхностных состояний соединений Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 была изучена более подробно. [75, 77, 78] В частности, было показано что положение точки Дирака относительно уровня Ферми может зависеть от концентрации дефектов в объеме образца, а также от изгиба зон на поверхности. [79] С целью вариации расположения

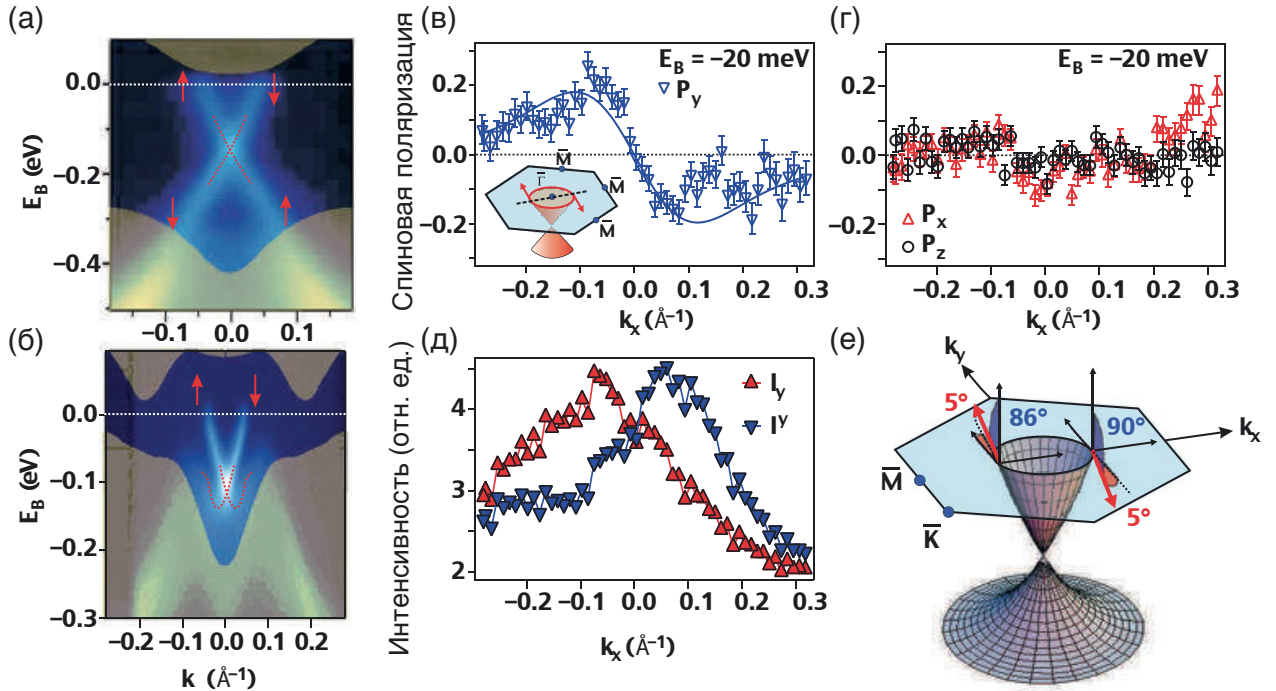


Рисунок 1.13: (а,б) Экспериментальные дисперсионные зависимости соединений $\text{Bi}_2\text{Se}_3 + \text{Ca}$ (а) и Bi_2Te_3 (б) наложенные на рассчитанную зонную структуру. (в) Спиновая поляризация поверхностных состояний для оси квантования спина направленной в плоскости поверхности перпендикулярно волновому вектору (P_y) и (г) в плоскости поверхности параллельно волновому вектору (P_x) и перпендикулярно плоскости поверхности (P_z). Спин-разрешенные спектры построенные для оси квантования спина направленной в плоскости поверхности. (д) Схематическое изображение Дираковского конуса с геликоидальной спиновой структурой. Данные взяты из работы [74]

конуса Дирака в объемной запрещенной зоне а также увеличения поверхностной проводимости были синтезированы и изучены тройные соединения $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ и $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$. [80–82] В этих материалах центральный Te (Se) слой в Bi_2Te_3 (Bi_2Se_3) заменяется на Se (Te) слой, см. рис. 1.12а. При этом отношение поверхностной проводимости к объемной становится выше на 3 порядка чем в бинарных соединениях [83], что позволяет использовать данные материалы для прототипов устройств в наноэлектронике.

Следующим шагом в изучении трехмерных топологических изоляторов является использование четырехкомпонентных стехиометрических составов, для получения идеальных поверхностных характеристик. В 4 главе будут проанализированы особенности атомной, электронной и спиновой структуры соединений Pb-Bi-Te-Se с различной стехиометрией, являющимися 3D топологическими изоляторами следующего поколения. Также будут выявлены условия для формирования электронной структуры необходимой для непосредственного применения 3D ТИ в спинтронике.

Другим направлением исследований возможностей применения уникальной структуры систем в топологической фазе в последнее время стало изучение контакта 2D и 3D топологических изоляторов. [84–86] Как было показано выше, бислоем Bi является одним из наиболее перспективных 2D ТИ, так как имеет высокую пространственную локализацию 1D топологических состояний. Более того, недавно был предложен прототип спинового транзистора на краевых состояниях бислоя Bi адсорбированного на 3D ТИ. [87] Изучению особенностей взаимодействия, электронной и спиновой структуры контактов Bi бислоя с 3D ТИ посвящен ряд работ [85, 88, 89], при этом многие вопросы остаются нерешенными.

В работе [85] бислоем Bi был нанесен на чистую поверхность Bi_2Te_3 и для получившейся системы измерялись фотоэлектронные спектры с угловым разрешением. При этом, кристаллическая структура и постоянные решетки Bi и Bi_2Te_3 близки (см. рис. 1.14а), рост Bi слоя оказывается эпитаксиальным и дифракционные картины показывают структуру (1×1) . Также авторы методом ТФП рассчитали электронную структуру системы, которая хорошо согласуется с экспериментом. На рис. 1.14б представлены дисперсионные зависимости состояний системы Bi/ Bi_2Te_3 в сравнении с рассчитанной зонной структурой. Отчетливо виден Дираковский конус, который после напыления висмута практически не изменился, а также дырочные состояния, идущие до уровня Ферми, относящиеся к бислою Bi.

Однако данный способ формирования бислоя Bi на 3D ТИ довольно сложен, и представляется трудно применимым для создания устройств. Недавно было показано что образование бислоя Bi может получаться непосредственно при росте кристалла Bi_2Se_3 , и специальных условиях скола кристалла в вакууме. [90, 91] Позже авторы работы [92] продемонстрировали

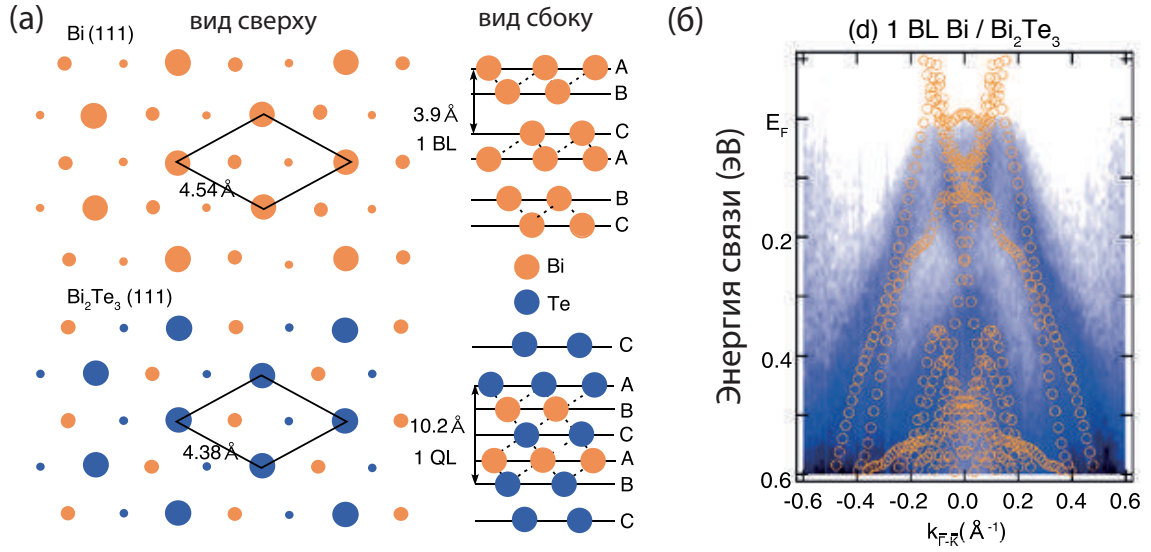


Рисунок 1.14: (а) Кристаллическая структура $Bi(111)$ и Bi_2Te_3 . (б) Экспериментальные дисперсионные зависимости электронных состояний системы Bi/Bi_2Te_3 с наложенным ТФП расчетом. Данные взяты из работы [85]

формирования бислоя висмута при помощи выдержки поверхности Bi_2Se_3 в атмосфере водорода. Наконец, наиболее эффективный способ недавно был предложен в работах [93, 94]. Авторы показали, что прогрев образцов Bi_2Te_3 до температур близких к фазовым переходам материалов приводит к разрушению поверхностных пятислойных блоков, и формированию бислоя Bi на поверхности ТИ. Методами СТМ и дифракции рентгеновских лучей было продемонстрировано наличие двух типов террас на поверхности после прогрева, соответствующих неразрушенному пятислойному блоку и бислою Bi .

Последняя часть главы 4 будет посвящена исследованию особенностей электронной и спиновой структуры бислоя Bi на поверхности трехмерных топологических изоляторов, сформированному в результате прогрева системы. Полученные результаты будут сравниваться с ТФП расчетами для данных систем. Будут проанализированы эффекты гибридизации состояний принадлежащих бислою и неразрушенным пятислойным блокам и выявлено влияние прогрева системы на Дираковский конус 3D топологического изолятора.

Глава 2

Экспериментальные методы исследования

В данной работе исследования электронной структуры заполненных состояний валентной зоны а также внутренних уровней проводились методами фотоэлектронной спектроскопии. Для исследования дисперсии занятых состояний использовался метод ФЭС с угловым разрешением. С целью изучения спиновой структуры состояний валентной зоны применялся метод ФЭС со спиновым разрешением. Для получения информации о морфологии поверхности проиводились измерения сканирующей туннельной микроскопии.

2.1 Фотоэлектронная спектроскопия

Фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС) - это наиболее широко используемый и однозначный метод для изучения электронной структуры заполненных состояний на поверхности и в приповерхностной области. В основе метода лежит фотоэффект. Фотон сталкивается с поверхностью образца, в процессе фотоэффекта освобождается электрон, который затем вылетает в вакуум. Энергия падающего пучка фотонов может быть в ультрафиолетовой (5-100 эВ), мягкой рентгеновской (100-1000 эВ) и рентгеновской областях (>1000 эВ). Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) или электронная спектроскопия для химического анализа (ЭСХА) используется для анализа внутренних или остовных уровней. Ультрафиолетовая ФЭС применяется для изучения валентной зоны и зоны проводимости. В основе метода лежит фотоэлектрический эффект, согласно которому электрон, находящийся в веществе в состоянии с энергией связи E_B поглощает фотон с энергией $h\omega$ и покидает вещество с кинетической энергией

$$E_{kin} = h\omega - E_B - \phi, \quad (2.1)$$

где $\phi = E_{vacuum} - E_{Fermi}$ - работа выхода материала.

Таким образом, определяя кинетическую энергию фотоэлектрона и энергию фотона, можно получать прямую информацию об электронной структуре изучаемых систем.

Если применимо одноэлектронное приближение, можно выразить начальное и конечное состояния в процессе фотоэмиссии как определители Слэйтера для систем с N и $N-1$ частицами. Можно показать, что в этом случае энергия связи равна энергии орбитали Хартри-Фока, взятой с обратным знаком: [95, 96]

$$E_B = -\epsilon_k. \quad (2.2)$$

Фотоэлектронный спектр в одноэлектронном приближении может быть выражен как

$$I(E_B) \propto \sum_k \delta(E_B + \epsilon_k) \propto N(-E_B). \quad (2.3)$$

Таким образом, Фотоэлектронный спектр оказывается пропорциональным плотности занятых электронных состояний $N(E)$

Для описания процесса фотоэмиссии существуют две основные модели: трехступенчатая и одноступенчатая. В одноступенчатой модели процесс фотоэмиссии рассматривается как непрерывное одиночное событие, при котором возбужденный фотоэлектрон, переходит в конечное состояние в вакууме, соблюдая соответствующие граничные условия на поверхности твердого тела.

Такое описание оказывается довольно сложным, поэтому процесс фотоэмиссии удобно разбить на три части: (1) возбуждение электрона, (2) прохождение электрона по образцу, (3) выход фотоэлектрона с поверхности.

На первом этапе происходит поглощение кванта света, приводящее к возбуждению электрона из начального состояния E_i в конечное E_f . Процесс может быть описан в рамках квантовой механики при решении нестационарного уравнения Шредингера. Количество возбужденных фотоэлектронов определяется вероятностью перехода из начального состояния с волновой функцией ϕ_i в конечное ϕ_f , которую в одноэлектронном случае можно получить используя так называемое золотое правило Ферми:

$$W \propto \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \phi_f | H_{int} | \phi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu), \quad (2.4)$$

где H_{int} это гамильтониан взаимодействия электрона с электромагнитным полем, описываемым векторным потенциалом A . Если длина волны электромагнитного излучения существенно больше размеров атома то векторный потенциал можно считать постоянным в области фотовозбуждения, что приводит к так называемому дипольному приближению, при котором $H_{int} \propto \vec{e} \cdot \vec{r}$, где \vec{e} это вектор поляризации света. При этом оказывается что переходы возможны только между некоторыми из состояний с заданными наборами квантовых чисел, то есть формируются правила отбора. Для состояний с орбитальными моментами l и $l + \Delta l$ переход возможен только если $\Delta l = \pm 1$. Использование циркулярно поляризованного света приводит к дополнительному условию на проекцию орбитального момента $\Delta m_l = \pm 1$ причем ± 1 соответствует противоположным поляризациям, на этом основан метод магнитно-циркулярного дихроизма.

Вторым этапом является движение возбужденных электронов к поверхности. На этом этапе важным является взаимодействие электрона с другими электронами, кристаллической решеткой, дефектами структуры. Это приводит к потерям энергии и изменению направления движения электронов. Количество электронов в зависимости от пройденного пути можно записать как

$$n(x) = n_0 e^{-\frac{x}{\lambda}}, \quad (2.5)$$

где длина свободного пробега электрона λ является функцией энергии электрона. Длина свободного пробега определяется сечением неупругого рассеяния электронов, и может быть описана кривой представленной на рис.2.1б. Как видно из рисунка λ имеет большие значения (50-100 Å) при малых кинетических энергиях электронов, имеет минимум (3-10 Å) при 40-100 эВ и вновь увеличивается с ростом энергии, при этом для различных материалов величины λ оказываются близкими. Таким образом длина свободного пробега электрона в твердом теле определяет глубину зондирования в методе ФЭС.

Третьей ступенью является преодоление электроном барьера на поверхности. При этом барьер воздействует только на нормальную компоненту импульса. Покинуть твердое тело могут только те электроны, которые находятся в пределах так называемого конуса выхода. Компонента волнового числа, параллельная поверхности не изменяется при выходе электрона в вакуум, это позволяет определить предельно возможную величину θ_{max} которая является полууглом раствора конуса выхода:

$$\sin \theta_{max} = \frac{E_f - E_{vac}}{E_f - E_C}^{1/2}. \quad (2.6)$$

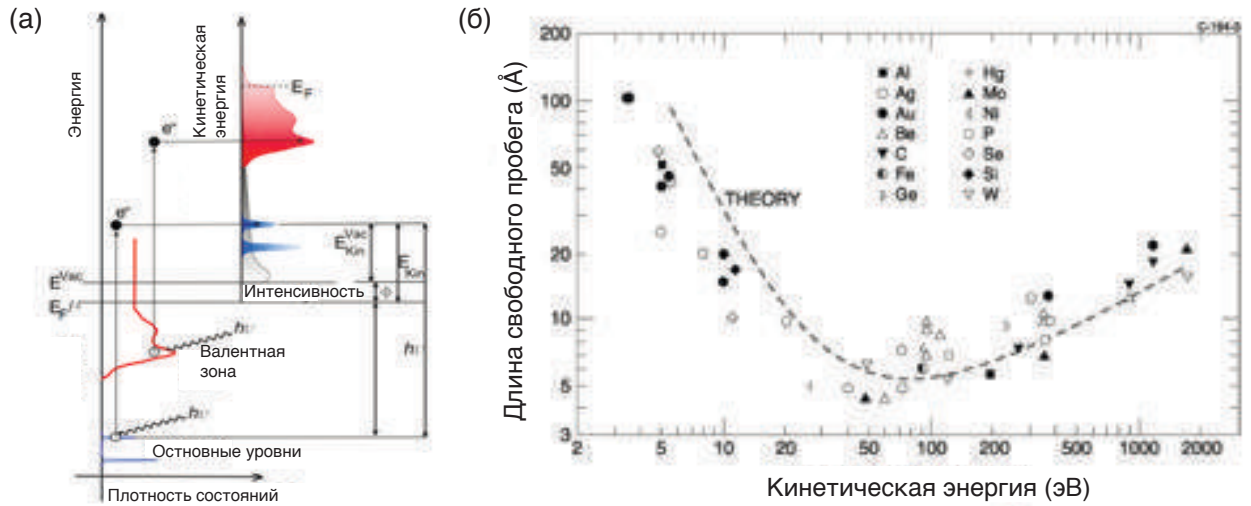


Рисунок 2.1: (а) Энергетическая схема процесса фотоэмиссии для валентных и внутренних состояний системы. (б) Длина свободного пробега электрона в зависимости от энергии. Представлена теоретическая кривая, и экспериментальные данные для различных материалов.

С учетом некоторых предположений можно получить итоговое выражение для интенсивности фотоэлектронной линии в зависимости от кинетической энергии:

$$I = n f \frac{d\sigma}{d\Omega} \lambda(E_{kin}) A T(E_{kin}) \cos\theta, \quad (2.7)$$

где n – концентрация атомов, f – поток фотонов, падающих на образец, $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ – дифференциальное сечение фотоионизации, зависящее от энергии фотонов и геометрии эксперимента, A – площадь изучаемой области, $T(E_{kin})$ – функция пропускания анализатора и θ – угол вылета фотоэлектронов.

Так, для количественного анализа порядка залегания слоев и определения их толщины в многослойном образце можно варьировать угол вылета фотоэлектронов, тем самым меняя глубину зондирования. Отношения интенсивностей полученных при разных углах эмиссии будут зависеть только от толщины слоев и длины свободного пробега, что позволяет решить систему из нескольких уравнений для разных слоев.

Количественный анализ фотоэлектронных спектров остовных уровней требует моделирования формы линии. Чаще всего спектральную функцию уровня можно разложить на один или несколько пиков. Для корректного описания разложения необходимо задать модельную форму линии. Вследствие ограниченного времени жизни конечного состояния с дыркой на внутреннем уровне форма линии описывается контуром Лоренца:

$$L(E) = \frac{1}{\pi\beta} \left(1 + \frac{E^2}{\beta}\right)^{-1}, \quad (2.8)$$

где β – полуширина пика на полувысоте, которая пропорциональна времени жизни конечного состояния. Измеряемая форма линии в фотоэлектронном спектре будет определяться сверткой Лоренцовского контура со спектральной функцией электромагнитного излучения и аппаратной функцией спектрометра. Аппаратная функция может быть представлена в виде гауссиана:

$$G(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}g} \exp\left(-\frac{E^2}{2g^2}\right). \quad (2.9)$$

При этом на практике вследствие многочастичных процессов фотоэлектронные пики могут оказываться несимметричными. Для описания асимметрии теоретически можно рассмотреть электронно-дырочные возбуждения в валентной зоне, что приводит к так называемому контуру Махана $M(E)$. В пределе этот контур переходит в широко используемый Doniach-Sunjić контур, который однако имеет бесконечную площадь, и неудобен для практического использования. В итоге для точной аппроксимации формы пиков можно использовать свертку функций $M * L * G$, которая и была использована в данной работе для количественного анализа фотоэлектронных спектров.

2.2 ФЭС с угловым и спиновым разрешением

В твердых телах большая часть электронных, оптических и других свойств определяется зонной структурой материалов. Энергия состояний оказывается зависящей от волнового вектора, при этом законы сохранения энергии и импульса при фотоэмиссионном процессе приводят к замене дельта функции на так называемую приведенную электронных состояний:

$$I \propto \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \phi_f | H_{int} | \phi_i \rangle|^2 \oint \frac{dS}{\nabla_k(E_f(k) - E_i(k))}, \quad (2.10)$$

где интегрирование ведется по всем парам начальных и конечных состояний таких, что $E_f(k) - E_i(k) = h\nu$ и $k_f = k_i$. В случае достаточно больших энергий фотонов (>50 эВ) конечное состояние можно описать плоской волной, практически не модулированной кристаллическим потенциалом. При этом импульс фотоэлектрона может быть разложен на параллельную поверхности и перпендикулярную составляющие и записан как

$$|k| = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}; k_{\perp} = |k|\cos\theta; k_{\parallel} = |k|\sin\theta \simeq 0.51\sqrt{E}\sin\theta, \quad (2.11)$$

где θ - угол вылета фотоэлектронов. Принимая во внимание сохранение параллельной составляющей импульса при переходе через поверхностный барьер таким образом можно получать дисперсионные зависимости начальных состояний.

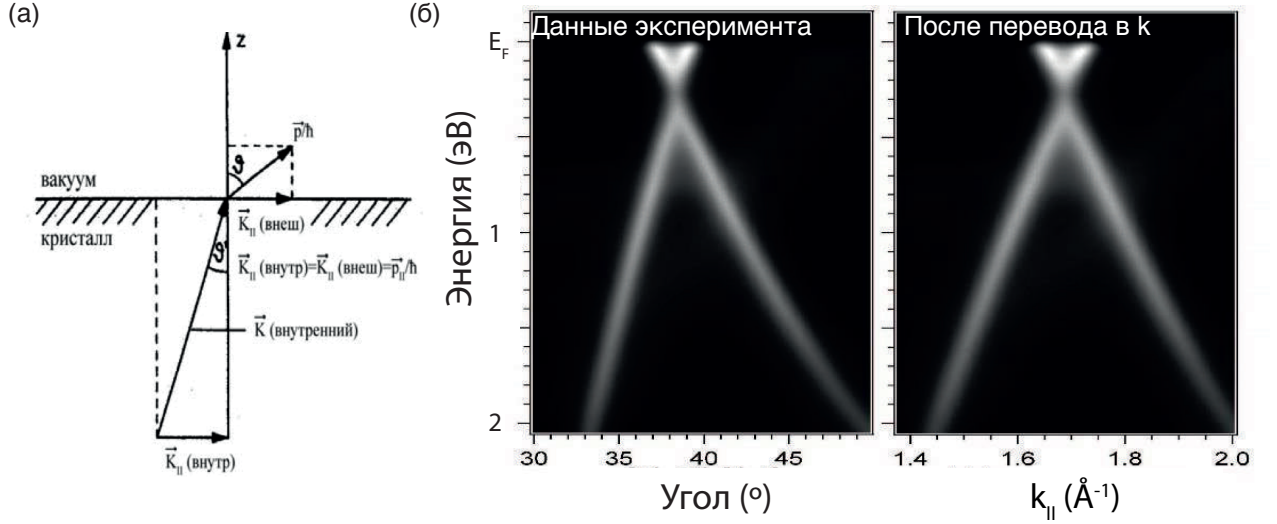


Рисунок 2.2: (а) Диаграмма, иллюстрирующая сохранение параллельной составляющей волнового вектора при переходе из твердого тела в вакуум. (б) ФЭСУР спектры для системы графен/Pb/Ir(111) построенные до (слева) и после (справа) пересчета углов в волновые вектора.

Измеряя фотоэмиссионные спектры для разных углов фотоэмиссии электрона можно получить полное представление о строении зоны Бриллюэна. На рис. 2.2б представлены экспериментальные ФЭСУР дисперсионные зависимости электронных состояний графена на Ir(111) с интеркалированным слоем Pb. Из рисунка наглядно видно как угол вылета фотоэлектронов преобразуется в параллельную составляющую квазиимпульса.

Для получения информации о зависимости энергии состояний от перпендикулярной составляющей квазиимпульса можно использовать ФЭС в режиме изменения энергии возбуждающего излучения. Вследствие преодоления поверхностного барьера перпендикулярная составляющая уменьшается, и в общем случае k_{\perp}^{ext} не равен k_{\perp}^{int} . Вводя эмпирическую величину внутреннего потенциала V_0 можно использовать формулу:

$$k_{\perp}^{int} = \sqrt{(k_{\perp}^{ext})^2 + \frac{2mV_0}{\hbar^2}}. \quad (2.12)$$

При этом, вариация энергии фотонов приводит к возбуждению электронов с разных k_{\perp}^{int} . Происходит это вследствие разной дисперсии начальных и конечных состояний и закона сохранения энергии. Так при нормальном угле фотоэмиссии дисперсия $E(k)$ вдоль перпендикулярной составляющей квазиимпульса может быть получена путем измерения спектров с различной энергией фотонов. Для квазидвумерных систем, таких как графен или поверхность топологических изоляторов энергия состояний оказывается не зависящей от энергии фотонов, что может использоваться как метод для подтверждения двумерного характера состояний.

Главной особенностью ФЭС с разрешением по углу и по спину является одновременное определение энергии связи, параллельной составляющей квазиимпульса, и спина фотоэлектрона. Существуют несколько механизмов определения спина, в большинстве своем основанных на асимметрии рассеяния электронов вылетевших из кристалла. Самыми широко используемым является так называемый детектор Мотта.

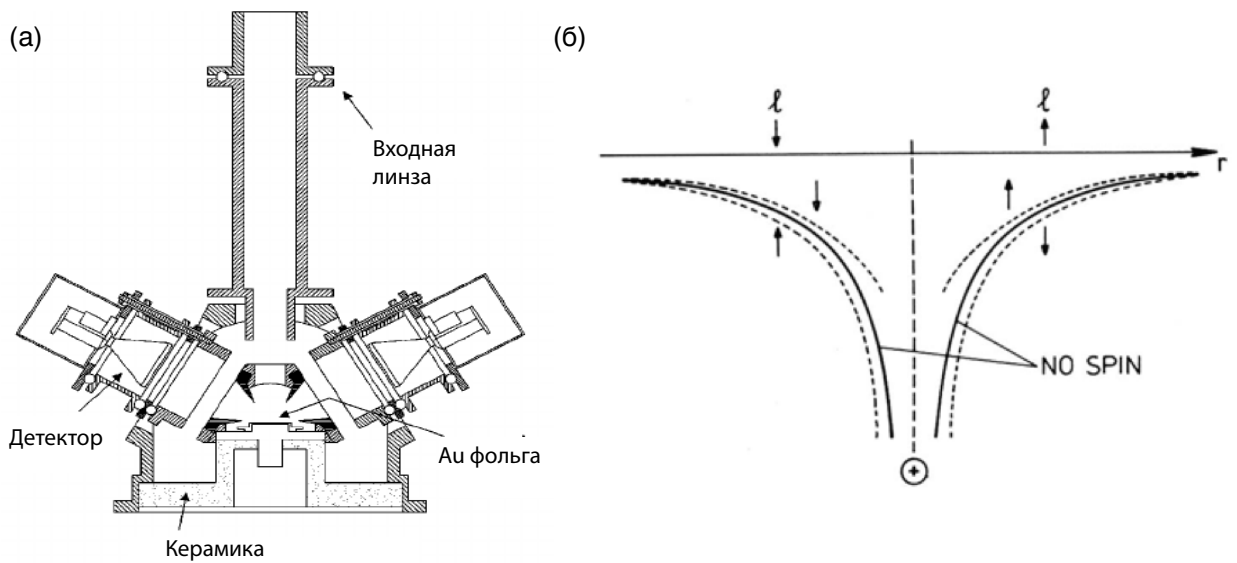


Рисунок 2.3: (а) Схематичное изображение спинового детектора Мотта (б) Схематичный вид потенциала для тяжелого атома без (сплошная линия) и со спин-орбитальным взаимодействием (пунктирная линия)

Механизм детектирования основан на зависимости от спина рассеяния электронов с высокой кинетической энергией (>25 кВ) на тяжелых металлах, вследствие спин-орбитального взаимодействия. [97] Электроны, прошедшие, например, через тонкий слой золота, с высокой вероятностью отклонятся влево(вправо) если находятся в состоянии со спином вверх(вниз), в соответствии с плоскостью, перпендикулярной к поверхности фольги. На рисунке 2.3 пред-

ставлена схема детектора Мотта а также спин-зависимый потенциал, который приводит к различному рассеянию электронов с разным спином. Асимметрия по спину может быть рассчитана из формулы

$$A = \frac{N_l - N_R}{N_l + N_R}, \quad (2.13)$$

где N_l и N_R - количество электронов, попавших в детектор с левой и правой стороны соответственно. Через асимметрию вычисляется спиновая поляризация фотоэлектронов:

$$P = \frac{A}{S}, \quad (2.14)$$

здесь S - функция Шермана, которая определяет эффективность детектора Мотта.

Наконец, спин-разрешенная интенсивность может быть вычислена по формуле:

$$I_{up,down} = (1 \pm P)(N_l + N_R)/2. \quad (2.15)$$

Для оценки спинового расщепления состояний в немагнитных системах можно применять несколько способов: 1) разложение спектров на компоненты и определение энергий связи спин-вверх и спин-вниз пиков и 2) оценка расщепления между каждой точкой в спектре с $I_{up} = I_{down}$ и усреднение по всем точкам.

Для магнитных систем с четко выделенной осью, определенной направлением общей намагниченности образца, эти спектры содержат полную информацию о спине электронов, так как образец можно всегда выровнять так, чтобы направления намагниченности и измерений совпадали. Иначе дело обстоит с немагнитными системами со спиновой структурой, в которой не возможно выделить одну ось. Для того чтобы получить информацию о спиновой структуре нужно измерить несколько направлений. Второе направление, ортогональное к первому, получается при рассеянии на золотой пленке. Таким образом, один детектор Мотта может измерять спиновую поляризацию двух пространственных направлений одновременно. Обычно в эксперименте эти направления лежат в плоскости поверхности образца, и не дают информацию об ортогональной к плоскости поляризации. Для этого устанавливается два перпендикулярных детектора Мотта, позволяющие одновременно измерять трехмерную спиновую структуру.

2.3 Дифракция медленных электронов

Дифракция медленных электронов широко используется для изучения свойств поверхности кристаллов. Этот метод чувствителен к дальнему порядку периодических структур

на поверхности. Условие дифракции электронной волны, падающей на поверхность, представляющую собой набор периодически упорядоченных рассеивающих центров, выглядит следующим образом:

$$d(\sin\phi - \sin\phi_0) = n \cdot \lambda = n \cdot \frac{h^2}{2m_e} \cdot \frac{1}{\sqrt{E}}, \quad (2.16)$$

где ϕ_0 – угол падения, а ϕ – угол рассеяния электронной волны (по отношению к нормали поверхности), d – расстояние между рассеивающими центрами на поверхности, n – порядок дифракции (целое число), E – кинетическая энергия электронов, а λ – длина волны де-Бройля для электронов.

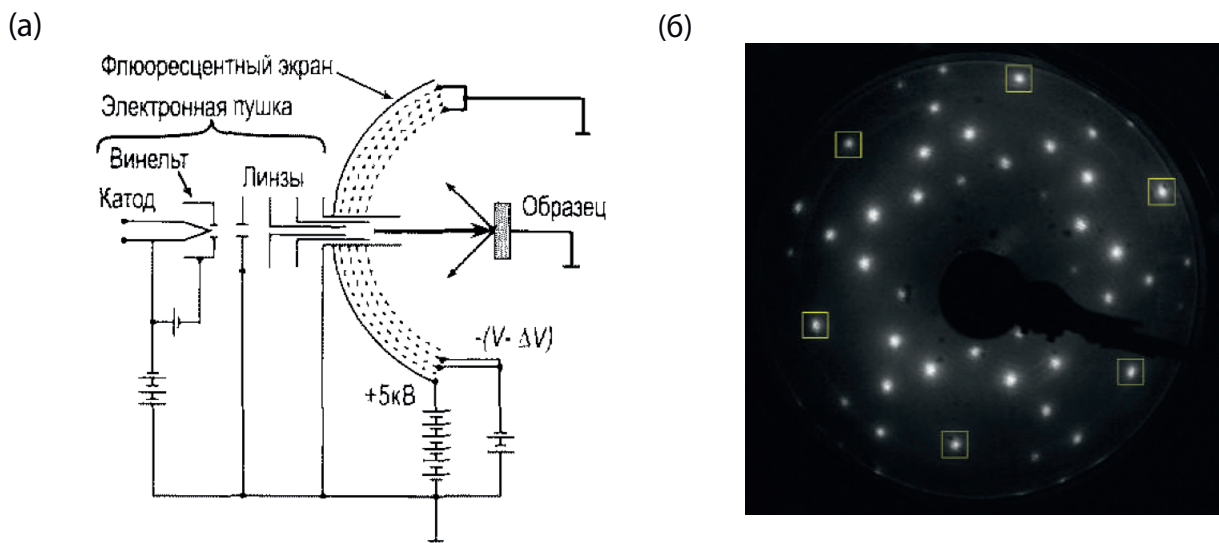


Рисунок 2.4: (а) Схематичное изображение установки ДМЭ (б) Экспериментальная картина ДМЭ для поверхности $Pb/Ir(111)$ со сверхструктурой $s(4 \times 2)$, взято из работы [49].

Поскольку поверхность монокристалла – это набор периодически упорядоченных атомов (с периодом в несколько ангстрем), то при упругом рассеянии электронов с энергией в диапазоне 30-200 эВ (большая поверхностная чувствительность, так как средняя длина пробега таких низкоэнергетических электронов мала и составляет несколько атомных слоев) должна наблюдаться дифракционная картина.

Картина ДМЭ отражает структуру решетки в обратном пространстве. Полный структурный анализ из данных ДМЭ возможен на основе динамической теории рассеяния. В настоящей работе метод используется для определения простых характеристик поверхности, таких как упорядоченность поверхности, появление (отсутствие) реконструкции, ориентация, наличие оси симметрии определенного порядка на исследуемой поверхности.

На рисунке 2.4б изображена картина ДМЭ для поверхности Ir(111) с напыленным слоем атомов Pb. Атомы Pb образуют прямоугольную решетку, которая может быть сформирована тремя эквивалентными поворотными доменами. В итоге рефлексy находящиеся внутри Ir(111) шестиугольника, отмеченного квадратными символами, образуют сложную структуру, состоящую из трех прямоугольных обратных решеток.

2.4 Сканирующая туннельная микроскопия

Одной из основных методик исследования морфологии и атомной структуры поверхности проводящих материалов является сканирующая туннельная микроскопия. Принцип работы СТМ состоит в следующем. При приближении двух электродов, в качестве которых могут выступать образец и зонд (“игла”) их волновые функции начинают перекрываться. Это условие выполняется при величине промежутка между иглой и образцом 5-10 Å. При приложении напряжения V между электродами через промежуток потечет туннельный ток. Плотность тока в упрощенной форме можно представить в виде [98]:

$$j = \frac{D(V)V}{d} \exp(-A\phi_B^1/2d), \quad (2.17)$$

где d – эффективная ширина туннельного промежутка, $D(V)$ отражает плотность электронных состояний, A – константа, и ϕ_B – высота барьера туннельного перехода.

Для получения СТМ изображений высокого разрешения необходима атомарно острая игла. В этом случае до 90 % туннельного тока протекает через промежуток между последним атомом иглы и ближайшим атомом поверхности, что позволяет получить горизонтальное разрешение порядка 1 Å. Вертикальное разрешение оказывается экстремально высоким ($\simeq 0.01$ Å), вследствие сильной зависимости туннельного тока от ширины промежутка.

Необходимо отметить что методика СТМ чувствительна больше к локальной плотности состояний чем к положению атомов. Для металлических образцов валентные электроны сильно делокализованы и поэтому топография поверхности во многом соответствует плотности состояний. Однако для полупроводников электронная плотность оказывается часто зависящей от латеральных координат и СТМ изображения могут не соответствовать реальной топографии. На взаимосвязи между туннельным током и электронной структурой образца основан метод сканирующей туннельной спектроскопии.

Для СТМ можно выделить два основных режима работы:

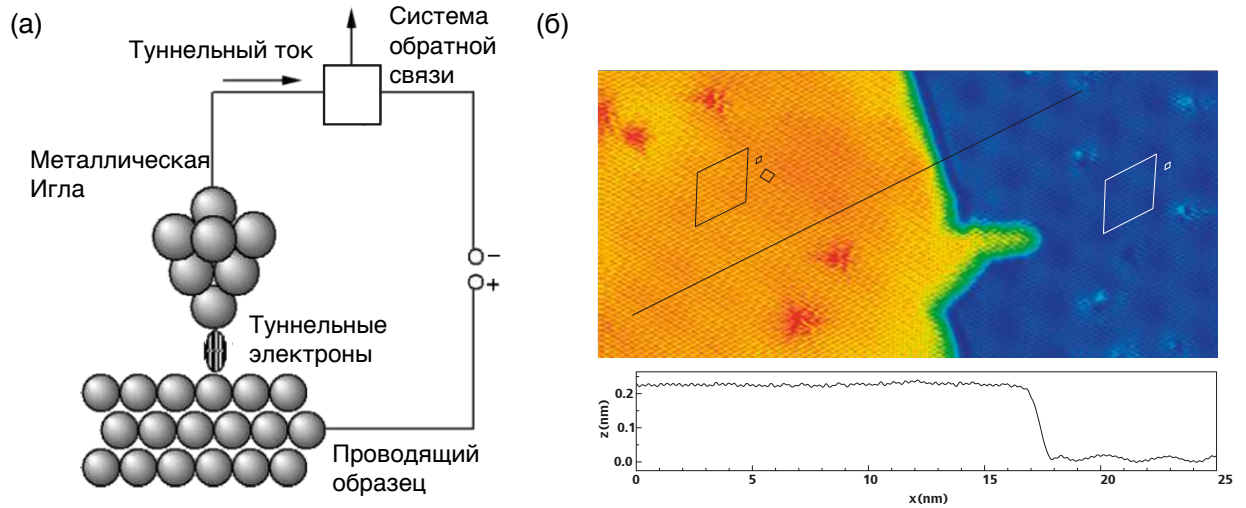


Рисунок 2.5: (а) Схематическая иллюстрация установки СТМ (б) Экспериментальное СТМ изображение с атомным разрешением ($28 \times 13 \text{ нм}^2$) для системы графен/Pb/Ir(111) полученное на границе интеркалированного островка и (внизу) профиль сечения поверхности вдоль черной линии сверху. Взято из работы [49].

– режим постоянного тока, при котором I и V поддерживаются постоянными а измеряется z . Используется наиболее часто, так как позволяет работать не только с атомарно гладкими поверхностями.

– режим постоянной высоты, или токового изображения, при котором z и V поддерживаются постоянными а измеряется I . Используется чаще для изучения динамических процессов так как сканирование иглы можно вести со значительно большей скоростью.

На рисунке представлено СТМ изображение поверхности системы графен/Pb/Ir(111) полученное на границе интеркалированного Pb островка. На рисунке различима кристаллическая структура графена, и муаровая сверхструктура 9.3×9.3 . В интеркалированной области (желтый цвет) также видна дополнительная периодичность, связанная с прямоугольной решеткой Pb. Вдоль черной линии построен профиль сечения поверхности, представленный снизу, откуда видно, что высота ступеньки оказывается около 2 \AA , что соответствует монослою Pb со сверхструктурой $c(4 \times 2)$.

2.5 Экспериментальные станции

Эксперименты были проведены с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ “Физические методы исследования поверхности”, а также на российско-немецком RGLB,

U125/2 SGM и U112 SGM каналах вывода синхротронного излучения BESSY-II (Гельмгольц-центр, г. Берлин) и BAdelPh канале вывода синхротронного излучения Elettra (г. Триест). Установки “Nanolab”, “RGBL-2” и “1-squared” на которых проводились измерения, оснащены полусферическим энергоанализатором Scienta R4000 с энергетическим разрешением около 2 мэВ и шестиосевым крио-манипулятором для измерения ФЭСУР карт в k пространстве при гелиевых температурах. Установки “Phoenexs” и “BAdelPh” оборудованы полусферическими анализаторами Phoibos 150. “Nanolab”, “RGBL-2” и “Phoenexs” также оснащены детекторами Мотта, для измерений спиновой поляризации в разных направлениях. Угловое разрешение анализатора определяется шириной апертуры на входе и составляло около 0.75° . Фотография и схема геометрии ФЭСУР эксперимента показаны на рис. 2.6.

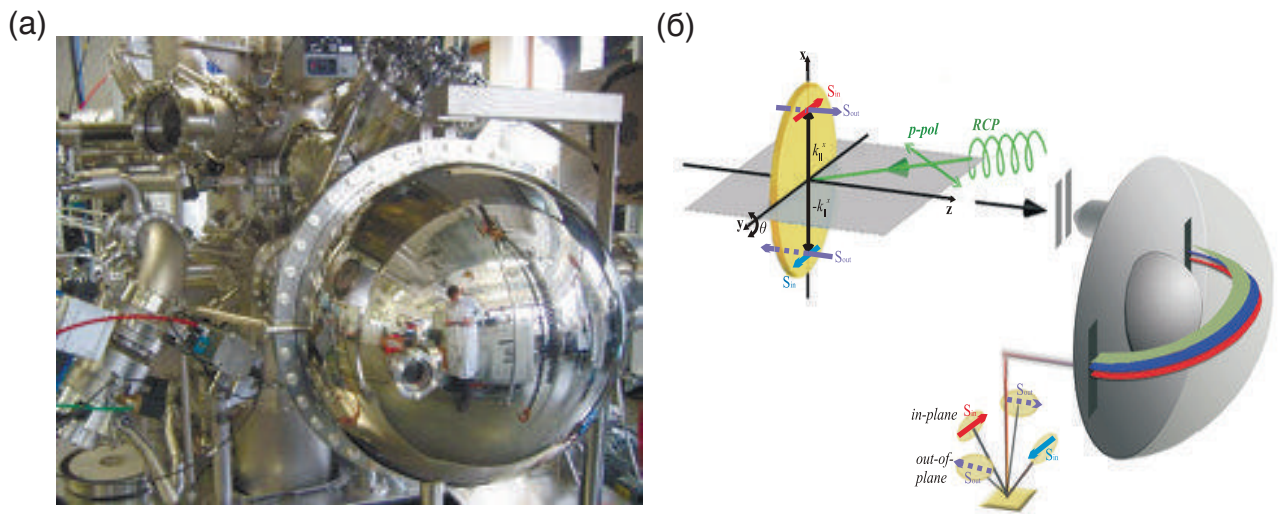


Рисунок 2.6: (а) Модуль фотоэлектронной спектроскопии комплексной платформы “Nanolab” в ресурсном центре СПбГУ “Физические методы исследования поверхности”, оборудованный полусферическим энергоанализатором Scienta R4000 с разрешением по спину. (б) Принцип метода ФЭС с угловым и спиновым разрешениями.

Все установки состоят из двух вакуумных камер, называемых аналитической и препаративной. Препаративная камера оснащена оборудованием для подготовки образцов, в том числе системами нагрева, ионного травления, напуска газов, испарителями металлов для напыления ультратонких пленок и кварцевых микровесов для анализа их толщины. Скол слоистых образцов топологических изоляторов также производился в препаративной камере при помощи вакуумного скотча либо эпоксидного клея. В аналитической камере установлен дифрактометр медленных электронов, ФЭСУР анализатор и манипулятор, позволяющий вращать и передвигать образец с высокой точностью. Базовое давление в аналитической и препаративных камерах при проведении эксперимента было на уровне $1-2 \times 10^{-10}$ мбар.

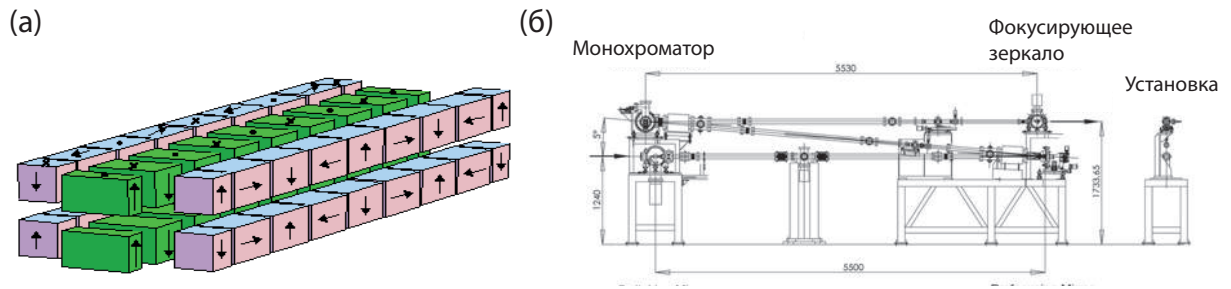


Рисунок 2.7: (а) Схематичное изображение расположения магнитов в ондуляторе, используемом для генерации излучения на синхротроне (б) Схема канала вывода синхротронного излучения на установке *BADelPh*, г. Триест.

При измерениях в ресурсном центре в качестве источника электромагнитного излучения использовалась газоразрядная гелиевая лампа для ультрафиолетового диапазона и рентгеновские трубки для больших энергий фотонов. Принцип работы гелиевой лампы заключается в возникновении разряда в газе, и испускании характеристического излучения, соответствующего электронным переходам в атоме He. Так, основная линия излучения соответствует переходу $2p \rightarrow 1s$ и ее энергия составляет 21.22 эВ.

Для изучения основных уровней используются рентгеновские трубки с Al и Mg катодами, генерирующие излучение с энергией линии $K\alpha$ 1486.3 и 1253.5 эВ, соответственно. Однако альтернативным и более эффективным источником излучения является синхротрон. В синхротроне электроны вращаются по кольцевой орбите с околосветовыми скоростями, и излучают фотоны вследствие центростремительного ускорения. Для генерации высокоинтенсивного излучения используются специальные устройства - ондуляторы, которые при помощи периодически расположенных магнитов заставляют пучок электронов двигаться по волнообразной траектории, см. рис. 2.7а. В этом случае варьируя расстояние и сдвиг между магнитами можно получать требуемую энергию и поляризацию фотонов. Для выделения узкой линии и фокусировки света на выводе синхротронного излучения ставится монохроматор и набор фокусирующих зеркал, рис. 2.7б.

Измерения с использованием синхротронного излучения проводились на синхротронах BESSY II (г. Берлин) и Elettra (г. Триест), на которых при помощи ондуляторов достигается высокий поток фотонов, порядка 10^{13} фотонов в секунду. Для измерений дисперсионных зависимостей и спиновой структуры валентной зоны использовался диапазон энергий 17-100 эВ, а для измерений ФЭС основных уровней – 100-700 эВ. После прохождения монохроматора и фокусирующих зеркал в канале вывода излучение попадает в аналитическую камеру

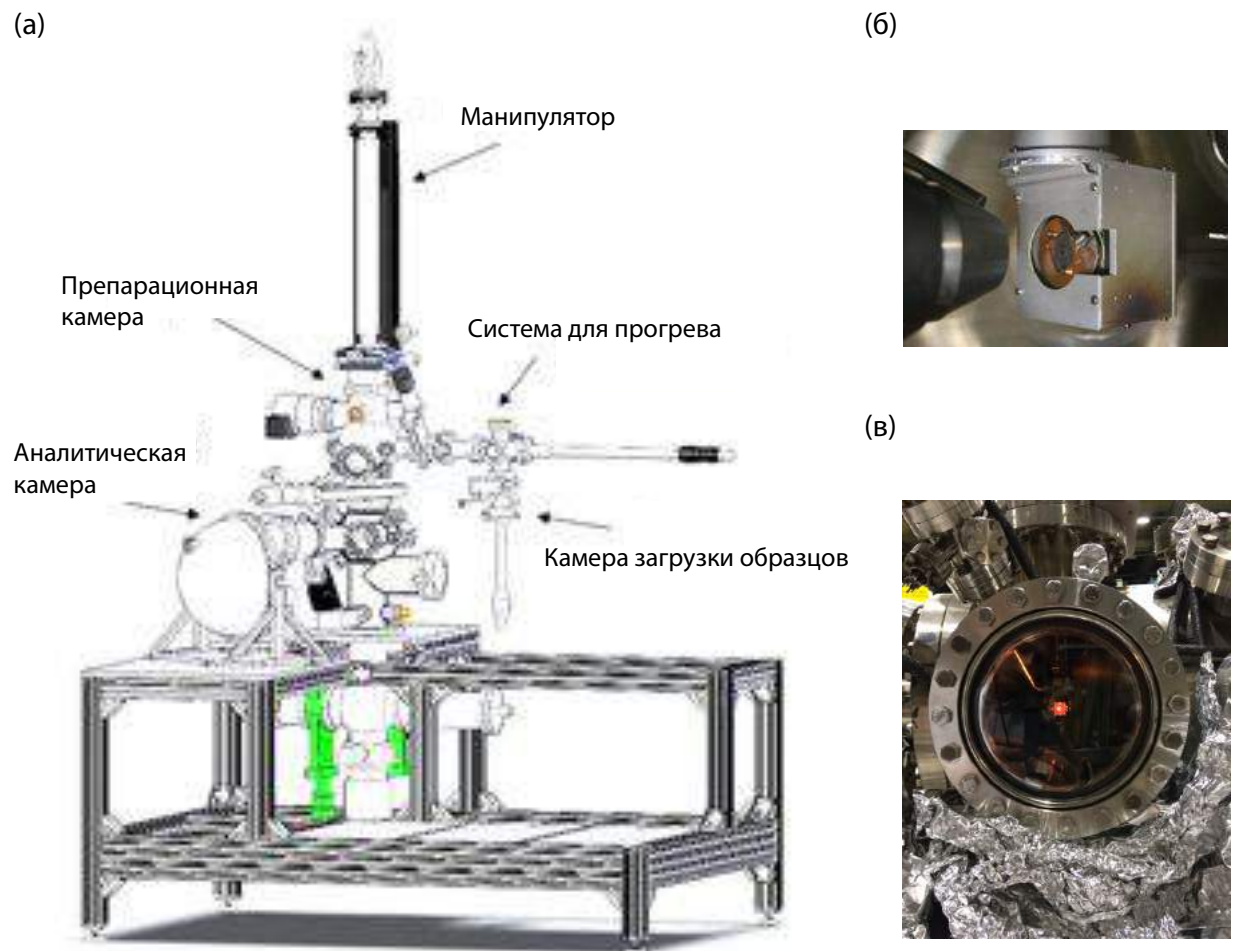


Рисунок 2.8: (а) Схема экспериментальной станции BAdelPh на синхротроне Elettra (б) Фотографии пятиосевого манипулятора с образцом в вакуумной камере (вверху) и прогрева образца в сверхвысоком вакууме (внизу).

экспериментальной станции. При этом размер пучка излучения, попадающего на образец составляет 10-50 микрон. При помощи полусферического анализатора определяется энергия и спин вылетевших фотоэлектронов, и используя вращающийся манипулятор и/или микроканальную пластину в качестве детектора можно получать разрешение по углу. На рисунке 2.8 представлена схема экспериментальной станции и фотографии образца внутри вакуумной камеры.

Глава 3

Спин-орбитальное взаимодействие в графене при контакте с тяжелыми металлами

За последнее время было предложено несколько способов увеличения спин-орбитального взаимодействия в графене, с целью его применения в нанoeлектронике нового поколения. Как было показано в обзоре литературы наиболее эффективным является контакт графена с тяжелыми металлами. При этом в зависимости от конфигурации может реализоваться случай топологической фазы либо наблюдаться Рашба расщепление электронных состояний. В данной главе будет исследована электронная и спиновая структура графена при контакте с 5d металлами (Pt, Ir) и с тяжелым p-металлом (Pb).

3.1 Графен на монокристалле Pt(111)

3.1.1 Синтез и характеристика системы

Электронная структура поверхности монокристалла Pt(111) достаточно подробно изучена методами ФЭС с угловым разрешением, см., например, [99, 100], и характеризуется наличием d -состояний вблизи уровня Ферми, а также поверхностными d резонансами по краям локальных запрещенных зон. Исследованиям спиновой структуры электронных состояний Pt(111) также посвящен ряд работ, например [101]. Хотя в данных работах нет детального изучения спиновых характеристик начальных состояний Pt, анализ приведенных данных позволяет утверждать о наличии спин-орбитального расщепления d состояний и резонансов на уровне Ферми, в частности вблизи точки \bar{M} поверхностной зоны Бриллюэна. Благодаря

этим особенностям можно ожидать, что при формировании графена на поверхности Pt(111) взаимодействие расщепленных по спину d -состояний Pt и графеновых π -состояний приведет к спин-зависимой электронной структуре графена.

Исследования механизмов роста и морфологии графена, синтезированного на поверхности Pt(111) были проведены в работах [30, 102–106]. Авторы формировали графен на поверхности подложки методом крэкинга пропилена, и показали, что из-за рассогласования параметров решетки возможно образование графеновых доменов с различными ориентациями и муаровыми структурами. Для графена с муаровой суперструктурой $(\sqrt{44} \times \sqrt{44})R15^\circ$ также были измерены дисперсионные зависимости Дираковского конуса π -состояний графена, показывающие небольшой сдвиг точки Дирака выше уровня Ферми. Такое поведение свидетельствует о квазисвободном характере графенового монослоя на Pt(111). Теоретические DFT оценки согласуются с экспериментальными данными, демонстрируют слабое взаимодействие графена и Pt подложки и расстояние между графеном и Pt около 3.3 Å. Различные параметры крэкинга пропилена в работах [30, 102, 103] на поверхности Pt(111) приводят к росту различных доменов графенового монослоя. С учетом этих особенностей нами была проведена серия экспериментов по формированию графена на Pt(111) при различных параметрах синтеза, и были определены оптимальные условия, при которых наблюдается рост преимущественно одного графенового домена, со сверхструктурой (2×2)

Для характеристики совершенства кристаллической структуры чистой поверхности Pt(111) и монослоя графена на Pt(111) использовалась методика дифракции медленных электронов. Дифракционная картина ДМЭ, снятая при энергии первичных электронов 100 эВ, для чистой поверхности Pt(111), представлена на рис. 3.1а. Видно, что дифракционные рефлексы образуют правильный гексагон, что соответствует кристаллической решетке в обратном пространстве монокристалла Pt в направлении (111). Дополнительных рефлексов, обусловленных реконструкцией поверхностного слоя или адсорбцией остаточных газов не наблюдается. Четкие рефлексы и низкий уровень фона свидетельствует о структурном совершенстве поверхности Pt(111).

На чистой поверхности Pt(111) методом крэкинга пропилена формировался графен. Синтезированный графеновый монослой характеризуется несколькими доменами с различной ориентацией по отношению к платиновой подложке. На рис. 3.1(б-г) представлены картины ДМЭ для графена на Pt(111), полученные при энергии первичных электронов 100 эВ, при различных параметрах крэкинга пропилена. Помимо основных рефлексов, отвечающих платиновой кристаллической решетке видны дополнительные рефлексы, относящиеся к графену, также образующие шестиугольники, но с большим радиусом, по сравнению с основными.

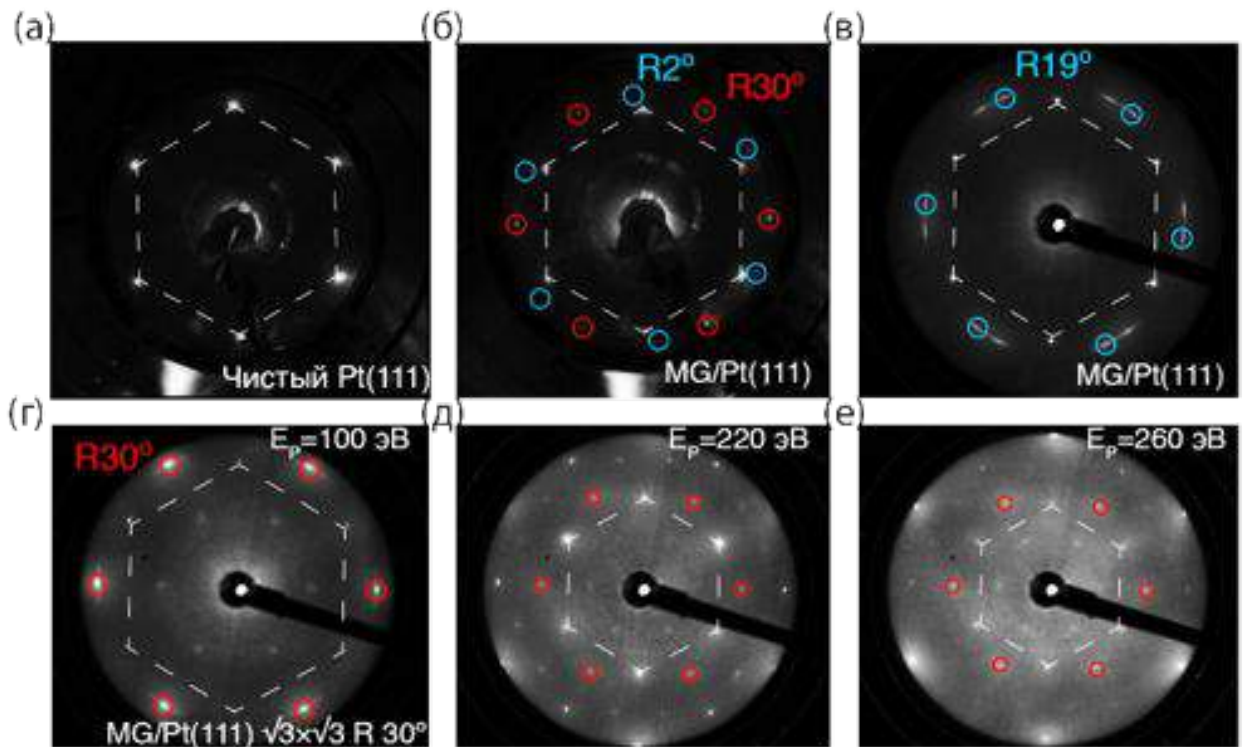


Рисунок 3.1: Картины ДМЭ, полученные для монокристалла Pt(111) при энергии первичных электронов 100 эВ (а) и для графена, синтезированного на поверхности Pt(111) при $E_p = 100$ эВ для различных параметров крэкинга ($P_{propylene} = 2.0 \times 10^{-8}$ и $T = 700^\circ$ C (б), $P_{propylene} = 5.0 \times 10^{-8}$ и $T = 700^\circ$ C (в), $P_{propylene} = 5.0 \times 10^{-8}$ и $T = 900^\circ$ C (г)). Белым шестиугольником отмечены рефлексы Pt подложки, а рефлексы с различных доменов графена показаны синими и красными окружностями. Картины ДМЭ для графена на Pt(111) при $E_p = 226$ эВ (д) и $E_p = 260$ эВ (е).

Отношение радиусов шестиугольников, образованных платиновыми и графеновыми рефлексами составляет $k=0.90\pm 0.05$, что соответствует отношению параметров решетки свободного графена и объемной fcc платины $k\approx 0.88$ ($a_{Gr}=2.44\text{\AA}$, $a_{Pt}=2.77\text{\AA}$).

На рис. 3.1(б,в) можно выделить три различных домена графена. Дифракционные рефлексы доменов графена характеризуются шестиугольниками, повернутыми на 2° , 19° и 30° относительно платиновых рефлексов. В зависимости от температуры образца и давления пропилена в камере во время крэкинга в картине ДМЭ преобладают домены с различными ориентациями. При синтезе с параметрами $P_{propylene} = 5.0 \times 10^{-8}$ и $T=900^\circ\text{C}$ наибольший участок поверхности занимает домен, повернутый на 30° . На рис. 3.1(г-е) представлены картины ДМЭ при различных E_p , снятые в точках на образце, где присутствует только 30° ориентация графенового домена. Такая ориентация графена соответствует суперструктуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ по отношению к платине и (2×2) по отношению к графену. На рисунке 3.1(г) явным образом видны дополнительные рефлексы, образующие шестиугольник, с радиусом в два раза меньшим радиуса графенового шестиугольника, отвечающие суперструктуре (2×2) . При увеличении энергии первичных электронов до 200 эВ, рис. 3.1(д,е) глубина зондирования увеличивается, и в картине дифракции преобладают в основном рефлексы Pt.

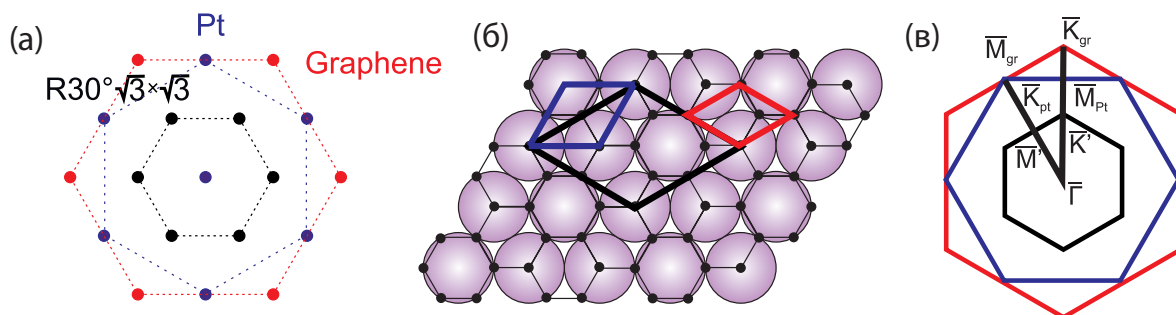


Рисунок 3.2: (а) Симуляция картины ДМЭ, представленной на рис. 3.1г. (б) Схематичное расположение атомов и элементарных ячеек на поверхности системы MG/Pt(111). (в) Соответствующие поверхностные зоны Бриллюэна с указанием высокосимметричных точек и направлений. Красным, синим и черным выделены рефлексы, элементарные ячейки и зоны Бриллюэна графена, платины и суперструктуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ соответственно.

Анализ картин ДМЭ показывает, что методом крэкинга пропилена на поверхности монокристалла Pt(111) сформировался графен, преимущественно образующий суперструктуру $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ по отношению к Pt подложке. На рис. 3.2(а) представлена симуляция дифракционной картины для MG/Pt(111), показанной на рис. 3.1(г). Красным, синим и черным от-

мечены рефлексы графена, Pt подложки и суперструктуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ соответственно. Таким образом, гексагональная решетка графена оказывается повернутой на 30° относительно Pt решетки. В прямом пространстве расположение атомов графена и Pt на поверхности такой структуры схематично изображено на рис. 3.2(б). На рисунке также отмечены двумерные элементарные ячейки графена, поверхностного слоя Pt и сформированной суперструктуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$.

В соответствии с расположением атомов и элементарных ячеек в сформированной системе поверхностные зоны Бриллюэна графена и Pt, представляющие собой шестиугольники с различными радиусами, также будут повернуты на 30° друг относительно друга. На рис. 3.2(в) представлены поверхностные зоны Бриллюэна (ПЗБ) графена, Pt(111) а также сформированной системы MG/Pt(111). На рисунке отмечены высокосимметричные точки и направления в ПЗБ систем. Точка \bar{K} квазисвободного графена имеет величину параллельной составляющей квазиимпульса $k_{\parallel}=1.7 \text{ \AA}^{-1}$, а точка \bar{M} на поверхности Pt(111) $k_{\parallel}=1.31 \text{ \AA}^{-1}$. Видно, что направление $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ графена совпадает с направлением $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ платины, и наоборот. Как было показано выше, π -состояния графена формируют Дираковский конус вблизи точки \bar{K} ЗБ, поэтому направления, проходящие через точку \bar{K} представляются наиболее интересными для исследования электронной структуры.

3.1.2 Исследование электронной структуры системы

Для изучения электронной структуры сформированной системы MG/Pt(111) методом ФЭС с угловым разрешением были измерены дисперсионные зависимости электронных состояний в различных направлениях ПЗБ графена. На рис. 3.3(а,б) показаны экспериментальные дисперсии электронных состояний в направлениях $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ и $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ ПЗБ графена, снятые при энергии фотонов 62 эВ. Измерения проводились при комнатной температуре. Представленные дисперсионные зависимости характеризуются ярковыраженной ветвью π -состояний. В направлении $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ (рис. 3.3(а)) ветвь π -состояний доходит до энергии 2.5 эВ при значениях $k_{\parallel}=1.4 \text{ \AA}^{-1}$, соответствующей точке \bar{M} зоны Бриллюэна графена, см рис. 3.2(в). При дальнейшем увеличении k_{\parallel} имеет место переход во вторую зону Бриллюэна графена и наблюдается обратное увеличение энергии связи π -состояний, что соответствует ходу дисперсионной зависимости в $\bar{M}-\bar{\Gamma}$ направлении. В направлении $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ зоны Бриллюэна графена ветвь π -состояний доходит до уровня Ферми при значениях $k_{\parallel}=1.7 \text{ \AA}^{-1}$, соответствующей точке \bar{K} зоны Бриллюэна графена. В точке \bar{K} ветвь π -состояний пересекает уровень Ферми. Данное направление соответствует направлению $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ в зоне Бриллюэна Pt(111). При

этом увеличение значений k_{\parallel} после точки \bar{K} в зоне Бриллюэна графена, т.е. при $k_{\parallel} > 1.7 \text{ \AA}^{-1}$ соответствует уже направлению $\bar{K} - \bar{M}$ во второй зоне Бриллюэна графена. Поэтому после точки \bar{K} ход дисперсионной зависимости π -состояний графена не является симметричным, а интенсивность π -состояний графена после точки \bar{K} существенно меньше, чем в первой зоне Бриллюэна.

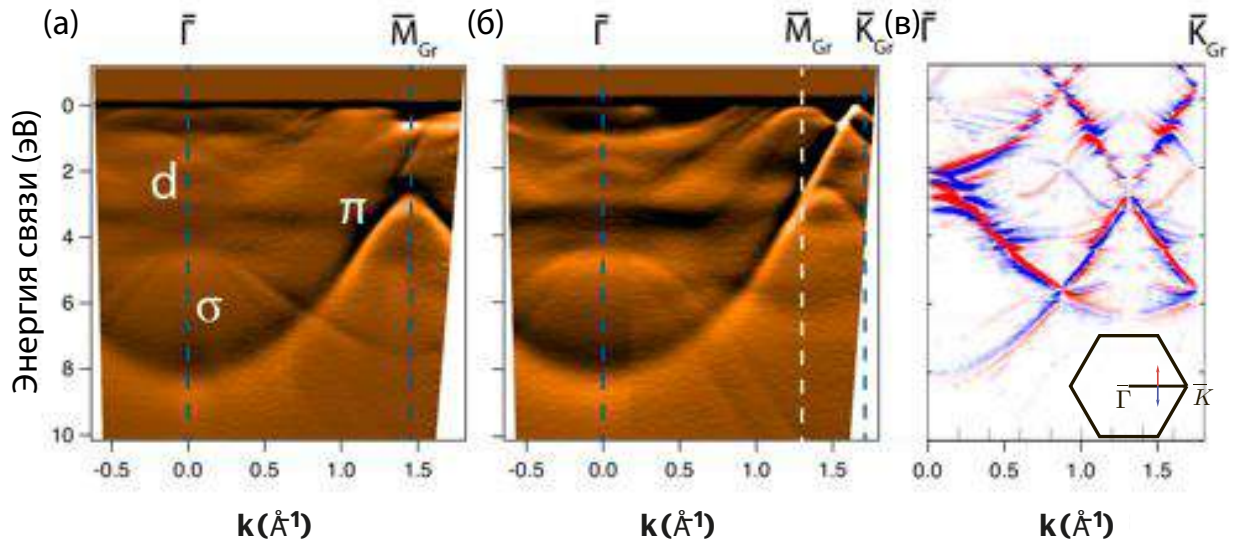


Рисунок 3.3: Экспериментальные дисперсионные зависимости электронных состояний в системе $MG/Pt(111)$ измеренные при энергии фотонов 62 эВ в направлениях $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ (а) и $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ (б) ЗБ графена. Синими и белыми линиями показаны высокосимметричные точки ПЗБ графена и платины, соответственно. (в) Спиновая поляризация электронных состояний в системе $MG/Pt(111)$ в направлении $\bar{\Gamma} - \bar{K}$, рассчитанная теоретически при помощи метода функционала плотности группой проф. Чулкова. На вставке показано $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ направление в ЗБ графена и направление рассчитываемой спиновой поляризации

В точке $\bar{\Gamma}$, $k_{\parallel} = 0$, энергия π -состояний графена составляет 8.2 эВ, что соответствует энергиям связи π -состояний, характерным для квазисвободного графена. Об этом же свидетельствует пересечение уровня Ферми в точке \bar{K} зоны Бриллюэна графена и линейность дисперсионной зависимости π -состояний графена в области точки \bar{K} . Помимо π -состояний графена на дисперсионных зависимостях валентных состояний на рис.3.3(а,б) видны ветви $\sigma_{2,3}$ состояний графена, которые локализованы в области энергий связи более 5 эВ и диспергируют в сторону увеличения энергии связи при увеличении k_{\parallel} . Можно также выделить ветви Pt 5d состояний, локализованных в области энергий связи 0-3эВ. В точке $\bar{\Gamma}$ данные состояния имеют энергии 0.1, 0.9 и 1.8 эВ, что коррелирует с энергиями Pt 5d состояний, характерными для поверхности Pt(111). С увеличением k_{\parallel} Pt d-состояния диспергируют к уровню Ферми и

пересекают его около \bar{M} точки ПЗБ Pt(111). Положение \bar{M} точки ПЗБ Pt показано на рисунке белой пунктирной линией, и соответствует $k_{\parallel}=1.4\text{\AA}^{-1}$. При дальнейшем увеличении k_{\parallel} Pt d состояния вновь входят в регион заполненных состояний во второй ЗБ Pt(111) и пересекают π -состояние графена. Точки пересечения графеновых π и платиновых d состояний имеют место в районе \bar{K} точки ЗБ графена при энергиях связи 0.7-0.9 эВ и непосредственно на уровне Ферми. Видно, что в местах пересечения наблюдаются локальные отклонения дисперсии π -состояния от линейного характера, что можно объяснить взаимодействием графеновых и Pt состояний. На представленных на рис. 3.3(а,б) дисперсионных зависимостях валентных состояний можно также выделить дополнительные ветви дисперсионных зависимостей, характерные для графеновых доменов, повернутых на 30° относительно основных доменов. Но эти ветви имеют меньшую интенсивность. Например, в $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ направлении можно выделить более слабую ветвь, характерную для $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ направления, и наоборот.

На рис. 3.3(в) показана теоретически рассчитанная спиновая поляризация электронных состояний, локализованных на графене в системе MG/Pt(111). Расчеты производились группой проф. Чулкова, при помощи метода функционала плотности. Дисперсия графенового π -состояния может быть представлена как огибающая функция максимумов спиновой поляризации. Подробно анализ спиновой структуры системы будет проведен ниже, здесь же хотелось бы отметить согласование теоретических и экспериментальных дисперсионных зависимостей. Расчеты подтверждают предположение о квазисвободном характере графена на Pt(111), а также о пересечении π -состояния графена d состояниями Pt в районе точки \bar{K} ПЗБ графена. Интересно, что расчеты производились для системы с суперструктурой $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^{\circ}$, и, соответственно в “свернутой” ПЗБ. Таким образом, электронная структура графена на Pt(111) оказывается более сложной, с соответствующими “свернутыми” ветвями электронных состояний. Однако на экспериментальных дисперсионных зависимостях эти эффекты оказываются практически не видны, вследствие малых матричных элементов перехода “свернутых” ветвей при фотоэмиссии.

Так, мы получили, что в системе MG/Pt(111) π -состояние графена пересекает уровень Ферми вблизи \bar{K} точки ЗБ графена и имеет линейный характер дисперсии в этом регионе. Для более подробного анализа структуры Дираковского конуса нами были измерены дисперсионные зависимости электронных состояний в другом направлении ЗБ графена, перпендикулярном $\bar{\Gamma} - \bar{K}$, но проходящим через \bar{K} точку (рис. 3.4). В данной геометрии при использовании р-поляризованного света в фотоэмиссионных спектрах преобладают π -состояния графена, причем интенсивность оказывается симметричной относительно точки \bar{K} вследствие измерений во второй ЗБ графена.

Кроме явного линейного характера дисперсии π -состояния графена вблизи уровня Ферми из рис. 3.4 также видно, что точка Дирака, соответствующая пересечению π и π^* состояний, расположена несколько выше уровня Ферми. Наши оценки линейной зависимости с обеих сторон от \bar{K} точки показывают сдвиг точки Дирака на 150 мэВ выше уровня Ферми. Интересно, что теоретические расчеты, основанные на разнице в работах выхода Pt подложки и графена и DFT расчеты дают значения сдвига точки Дирака 170-350 мэВ выше уровня Ферми [107], в зависимости от расстояния между графеном и Pt. Сравнение наших экспериментальных данных и расчетов позволяет оценить это расстояние в системе MG/Pt(111) $d \approx 3.0 \text{ \AA}$. В таком случае можно ожидать более сильное взаимодействие графена с подложкой, по сравнению с работами [30, 102, 103].

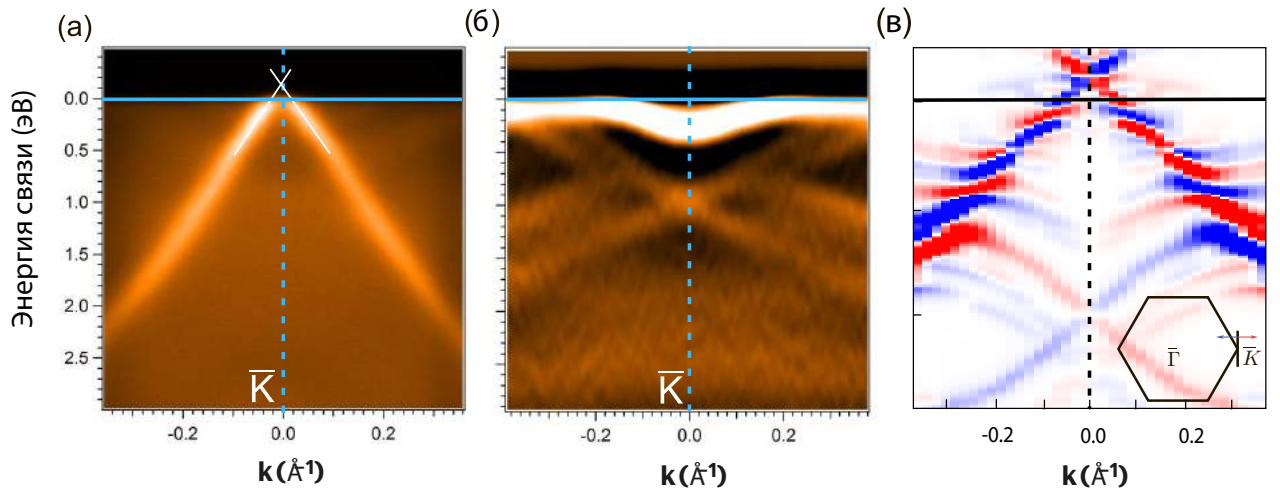


Рисунок 3.4: Экспериментальные дисперсионные зависимости электронных состояний в системе MG/Pt(111) измеренные при энергии фотонов 62 эВ в направлении, перпендикулярном $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ ЗБ графена, с использованием p - (а) и s - (б) поляризованного света. Спиновая поляризация электронных состояний в системе MG/Pt(111) в направлении, перпендикулярном $\bar{\Gamma} - \bar{K}$, рассчитанная теоретически при помощи метода функционала плотности группой проф. Чулкова.

Несмотря на линейный характер π -состояния вблизи точки \bar{K} ЗБ графена на рис. 3.4 можно выделить локальные искажения дисперсии в областях, где π -состояния пересекаются с Pt d состояниями. Для того, чтобы разделить вклады графеновых и Pt состояний нами были измерены дисперсионные зависимости электронных состояний в той же области и параметрах что и на рис. 3.4(а) но с использованием s -поляризации падающего света, рис. 3.4(б). В этом случае в фотоэмиссионных спектрах преобладают Pt $5d$ состояния, в то время как π -состояния графена практически не видны. На рисунке 3.4(б) выделяются три ярковыра-

женные ветви d состояний Pt, причем две ветви, имеющие большие энергии связи образуют конус, и вырождаются при $k_{\parallel}=0$ при энергии 1.0 эВ. Другое, наиболее интенсивное состояние локализуется при энергии связи 0.2 эВ, и диспергирует к уровню Ферми при увеличении k_{\parallel} . При сравнительном анализе рисунков 3.4(а) и 3.4(б) можно отметить, что пересечения графеновых и Pt состояний имеют место непосредственно на уровне Ферми, и при энергиях связи 0.5 и 1.5 эВ. Именно в этих регионах наблюдаются искажения линейной дисперсии π -состояния графена на рис. 3.4(а), откуда можно сделать вывод о взаимодействии, или гибридизации графеновых π - и Pt d - состояний. Аналогичные результаты были получены при анализе дисперсий в направлении $\bar{\Gamma} - \bar{K}$.

Теоретические расчеты спиновой поляризации электронных состояний, показанные на рис. 3.4(в) подтверждают линейный характер дисперсии π -состояния графена, а также небольшой сдвиг точки Дирака выше уровня Ферми. Более того, рассчитанные спин-зависимые дисперсионные зависимости подтверждают предположение о гибридизации графеновых π и Pt $5d$ состояний. Из рисунка видно, что в тех местах, где графеновые и спин-поляризованные Pt состояния должны пересекаться, они разделяются по энергии, причем для состояний с разными спинами имеет место разные сдвиги по энергии. Таким образом, изначально вырожденное π -состояние графена становится расщепленным по спину, и величина расщепления определяется взаимодействием с d состояниями Pt. Этот эффект уже был исследован в ряде систем, в частности MG/Au/Ni(111) [42], и носит название спин зависимого эффекта непересечения электронных состояний.

Интересно посмотреть на Дираковский конус π состояний графена в трех измерениях E , k_x и k_y . Измеряя угловые зависимости фотоэлектронных спектров в двух направлениях можно получить дисперсию валентных электронных состояний в k -пространстве. Такая процедура называется mapping, и на рис. 3.5а представлены срезы Дираковского конуса в системе MG/Pt(111) при нескольких энергиях связи. Видно, что поверхность Ферми для π состояний близка к окружности, однако при увеличении энергии связи наблюдаются искажения, структура принимает вид треугольника. Подобные изменения соответствуют теоретической электронной структуре квазисвободного графена. Также в виде менее интенсивных особенностей видны Pt d состояния, пересекающие π состояние графена при 1.5, 0.5 эВ и на уровне Ферми. В этих точках вследствие спин-зависимого эффекта гибридизации с Pt d состояниями графеновые π состояния становятся расщеплены по спину.

Детальные дисперсионные зависимости, измеренные при температуре образца 18 К в области точки \bar{K} показаны на рис. 3.5б. При этом хорошо разрешается набор Pt $5d$ состояний, которые пересекаются с графеновым π состоянием при приближении к точке \bar{K} ПЗБ графена.

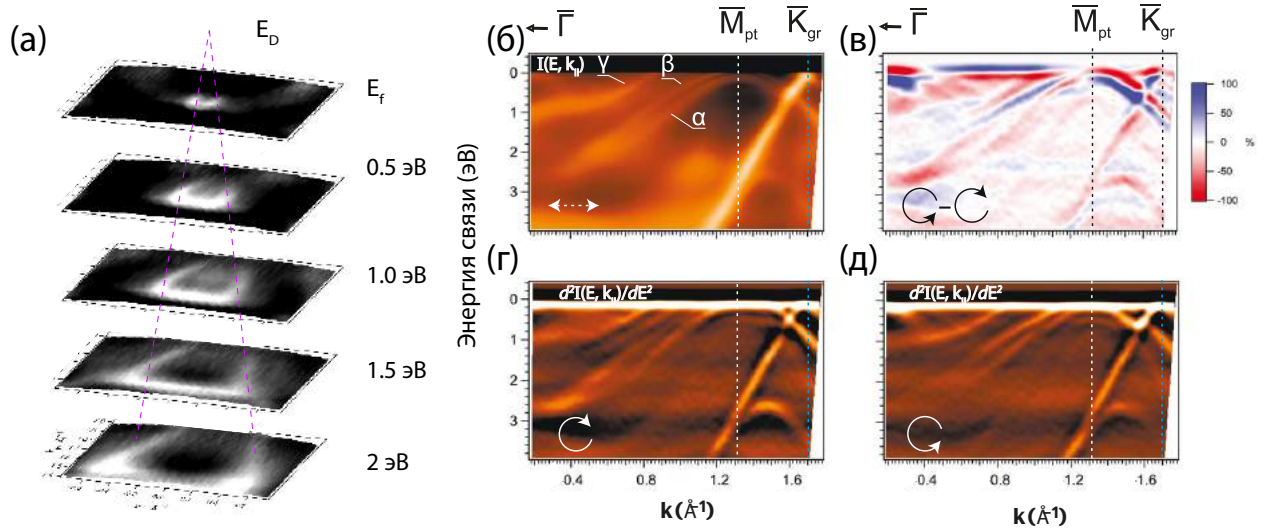


Рисунок 3.5: (а) *Mapping* Дираковского конуса электронных состояний в системе $MG/Pt(111)$. Показаны срезы в k -пространстве при различных энергиях связи. (б) Экспериментальные ФЭСУР дисперсионные зависимости электронных состояний в направлении $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ ЗБ графена при использовании линейной поляризации света и противоположных циркулярных поляризациях (г, д), а также разность сигналов, полученных при противоположных поляризациях (в).

Для определенности, три наиболее ярких состояния Pt, с которыми наблюдаются эффекты гибридизации обозначены α , β и γ . С целью изучения гибридизации состояний были измерены ФЭСУР спектры с использованием циркулярно поляризованного света. Как известно, правила отбора в процессе фотоэмиссии дополняются еще одним, $\Delta m = \pm 1$, если свет циркулярно поляризован. Таким образом, измеряя спектры ФЭСУР при противоположных циркулярных поляризациях можно разделять состояния с разной симметрией в валентной зоне. [101, 108] На рис. 3.5г, д представлены дисперсионные зависимости измеренные при левой и правой циркулярных поляризациях света соответственно. Легко видеть, что интенсивность состояний α и β модулируется поляризацией света, и при их приближении к π состоянию графена можно различить эффекты гибридизации и пересечения. При $k_{\parallel} = 1.6 \text{ \AA}^{-1}$ в дисперсии π ветви наблюдается локальная запрещенная зона, обусловленная взаимодействием с Pt состояниями. На рисунке 3.5в представлена разность спектров (г) и (д), деленная на их сумму, так называемый сигнал дихроизма. Из рисунка видно что интенсивность ветвей α и β действительно определяется поляризацией света, при этом их гибридизация с графеновыми состояниями приводит к появлению ненулевого сигнала дихроизма также и в графене. Более того, в следующем параграфе будет также продемонстрирована спиновая поляриза-

ция состояний α и β приводящая к индуцированному спиновому расщеплению графеновых состояний.

3.1.3 Анализ спиновой структуры Дираковского конуса

С целью дальнейшего исследования и доказательства спин зависимой электронной структуры π состояния графена в системе MG/Pt(111) нами были измерены спектры ФЭС со спиновым разрешением в направлении $\bar{\Gamma} - \bar{K}$, представленные на рис. 3.6б, в. Рядом показан теоретический расчет спиновой поляризации вблизи \bar{K} точки ЗБ графена, и пунктирной линией отмечены углы эмиссии электронов, при которых снимались спин-разрешенные спектры. Pt d состояния, которые видны в фотоэмиссии, обозначены буквами α , β и γ . Как видно из расчетов, π состояние графена имеет спин-зависимую структуру в широком диапазоне энергий, от уровня Ферми до 3 эВ. Это происходит вследствие наличия Pt d состояний в этом регионе, которых может не наблюдаться в фотоэмиссионных спектрах. Однако наиболее ярко выраженные эффекты спин-зависимой гибридизации имеют место вблизи энергии связи 1 эВ и на уровне Ферми. Pt состояния α и β , имеющие противоположные спины, в области 0.5-1.5 эВ смешиваются с π состояниями графена, и приобретают соответствующие изгибы дисперсионных зависимостей вследствие гибридизации. Графеновое π состояние из-за этого же эффекта расщепляется по спину и отклоняется от линейного закона дисперсии. Данное поведение в области $k_{\parallel}=1.5-1.65 \text{ \AA}^{-1}$ подтверждается на экспериментальных спектрах, на которых видна как спиновая поляризация α и β Pt состояний так и π состояния графена. В области, где нет явной гибридизации с Pt состояниями, то есть при $k_{\parallel} < 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ наблюдается индуцированное расщепление π состояния графена, с величиной порядка 100 мэВ. При сравнении спектров с $k_{\parallel}=1.18 \text{ \AA}^{-1}$ и $k_{\parallel}=1.48 \text{ \AA}^{-1}$ можно заметить, что поляризация α и β состояний инвертируется, что соответствует переходу через \bar{M} точку ЗБ платины. Интересно, что расщепление π состояния графена также инвертируется относительно точки \bar{M} ЗБ платины.

При приближении к уровню Ферми имеет место гибридизация π состояния графена со спин-поляризованным Pt состоянием γ , и соответствующие спин-зависимые эффекты пересечения. Согласно теоретическим расчетам, разница в энергиях между состояниями с разными спинами на уровне Ферми составляет около 250 мэВ. На экспериментальных спин-разрешенных спектрах в области \bar{K} точки ЗБ графена вблизи уровня Ферми из-за существенного вклада в спиновую поляризацию Pt d состояний структура π состояния слабо

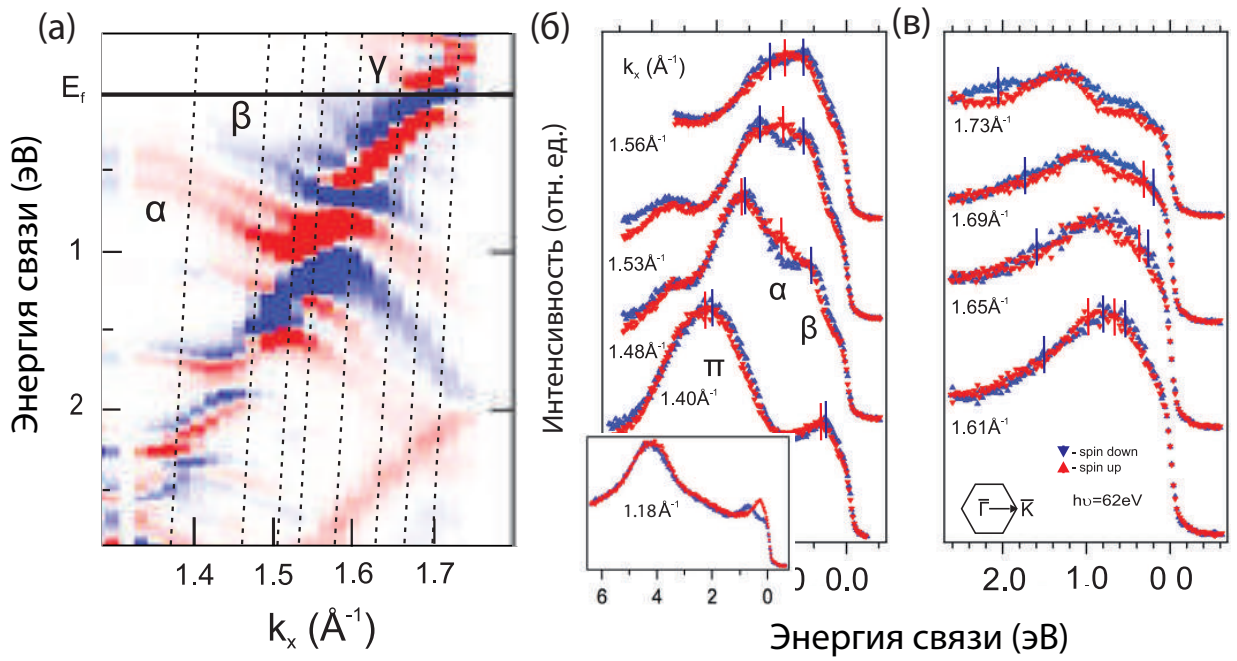


Рисунок 3.6: (а) Теоретический расчет спиновой поляризации электронных состояний в системе $MG/Pt(111)$ в направлении $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ в области точки \bar{K} ЗБ графена, полученный группой проф. Чулкова. Пунктирными линиями показаны профили, при которых снимались экспериментальные спин-разрешенные спектры. (б) Экспериментальные спин-разрешенные спектры, снятые при различных углах эмиссии, в направлении $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ ЗБ графена.

различима, однако разложение спектров на набор пиков позволяет оценить расщепление в 200 мэВ.

Таким образом, теоретически рассчитанная спиновая структура валентных электронных состояний в системе MG/Pt(111) согласуется с результатами, полученными из экспериментальных спин-разрешенных спектров. Исходя из соответствия экспериментальных и теоретических данных для занятых состояний, можно предположить, что для спиновая поляризация свободных состояний, и состояний непосредственно на уровне Ферми в системе также коррелирует с теоретическим расчетом. При детальном рассмотрении спиновой структуры Дираковского конуса на рис. 3.4 и 3.6 можно заметить, что ветви π состояний графена поляризованы по спину не в соответствии со спин-орбитальным Рашба расщеплением, которое имеет место в системе MG/Au/Ni(111). В случае Рашба расщепления спиновая поляризация верхней части Дираковского конуса может быть получена симметричным отражением нижней части, относительно точки Дирака. В нашем случае вследствие гибридизации π состояний графена и d состояний Pt наблюдается антисимметричная картина спиновой поляризации Дираковского конуса относительно точки Дирака, характерная для топологических изоляторов.

3.2 Интеркаляция монослоя Pt под графен на Ir(111)

Графен на монокристаллическом Ir(111) является хорошо изученной системой со слабым взаимодействием с подложкой. [28, 109–112] Квазисвободный характер и слабый р-допинг графена был продемонстрирован методом ФЭСУР. Параметры решеток иридия и графена не совпадают (2.71 и 2.42 Å соответственно), вследствие чего возникает сверхструктура и bucklирование графена с периодичностью 9.3×9.3 . Это приводит к модификации электронной структуры графена, появлению реплик π состояния и локальных запрещенных зон в местах их пересечения. [111] Ir(111) характеризуется локальной запрещенной зоной в области точки \bar{K} ЗБ графена, при этом была обнаружена гибридизация π состояний графена с $5d$ иридия в районе энергии связи 3 эВ. Вследствие большого спин-орбитального взаимодействия в атомах иридия, гибридизация приводит к спиновому расщеплению состояний графена, величиной около 50 мэВ, см. главу 1. Величина расщепления слабо зависит от волнового вектора, и может быть описана Рашба моделью. В данном параграфе будет исследоваться изменение спиновой структуры Дираковского конуса графена на Ir(111) после интеркаляции монослоя Pt.

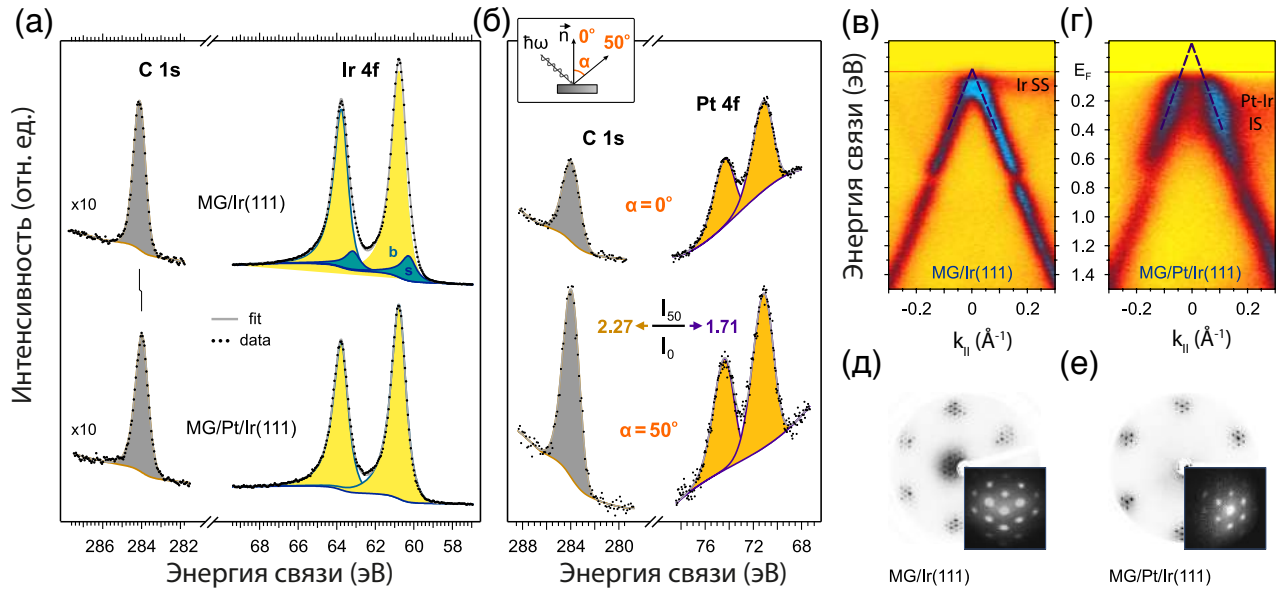


Рисунок 3.7: (а) Экспериментальные ФЭС спектры внутренних уровней $C 1s$ и $Ir 4f$ для систем графен/ $Ir(111)$ (вверху) и графен/ $Pt/Ir(111)$ (внизу) снятые при нормальном угле вылета фотоэлектронов с использованием энергии фотонов 1486.6 эВ (б) ФЭС спектры $C 1s$ и $Pt 4f$ уровней для графен/ $Pt/Ir(111)$ снятые при нормальном (вверху) и 50° (внизу) угле вылета фотоэлектронов. (в) ФЭСУР спектры в направлении, перпендикулярном $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ для графен/ $Ir(111)$ и (г) графен/ $Pt/Ir(111)$ с энергией фотонов 21.2 эВ. (д, е) Картины ДМЭ для графен/ $Ir(111)$ и графен/ $Pt/Ir(111)$, соответственно. На вставках показаны увеличенные области около основного рефлекса.

Графен на Ir(111) формируется путем хорошо отработанной процедуры, каталитической реакции крекинга молекул пропилена при давлении 2×10^{-7} мБар и температуре образца 1100°C . После создания графена на поверхность напылялась ультратонкая пленка платины, после чего образец прогревался до 700°C . Для изменений в структуре системы до и после интеркаляции Pt были измерены рентгеновские фотоэлектронные спектры и картины дифракции медленных электронов. На рис. 3.7а представлены РФЭС спектры внутренних C 1s и Ir 4f уровней для графена на Ir(111) до (вверху) и после (внизу) интеркаляции атомов Pt. В соответствии с предыдущими работами [109, 110] уровни 4f иридия состоят из двух компонент, которые могут быть описаны как объемная (V) и поверхностная (S). После напыления Pt и прогрева системы S компонента уровня 4f пропадает, что может свидетельствовать о формировании сплошного слоя Pt между графеном и иридием. Об этом же свидетельствует сдвиг уровня C 1s в сторону меньших энергий связи на 0.1 эВ. Такой сдвиг объясняется переносом заряда между графеном и Pt/Ir(111).

Более однозначно об интеркаляции сплошного монослоя Pt можно заключить из сравнения РФЭС спектров внутренних уровней снятых под разными углами вылета фотоэлектронов. На рис.3.7б представлены РФЭС спектры внутренних уровней системы графен/Pt/Ir(111) для нормального (вверху) и 50° (внизу) угла вылета. Как показано на вставке к рисунку при использовании разных углов эмиссии можно варьировать глубину зондирования. Так, при угле эмиссии 50° сигнал ФЭС спектров поступает от более поверхностной области чем в случае нормальной эмиссии. Как видно из рисунка, интенсивность уровня C 1s увеличивается при скользющем угле вылета 50° в 2.27 раза, в то время как интенсивность Pt 4f состояний в 1.71. Это свидетельствует о локализации Pt слоя под графеновым монослоем, то есть об интеркаляции Pt монослоя после прогрева образца.

С целью характеристики кристаллической структуры системы были измерены картины ДМЭ до и после интеркаляции, представленные на рис.3.7д, е соответственно. Данные получены при энергии пучка перичных электронов 92 эВ. Для графена на Ir(111) наблюдается характерная Муаровая структура 9.3×9.3 , обусловленная несовпадением параметров решеток. После интеркаляции Pt монослоя данная структура сохраняется, что свидетельствует о повторении Pt слоем Ir решетки, то есть структуры (1×1) относительно Ir(111). Таким образом, система после интеркаляции Pt может быть представлена как графен со сверхструктурой (9.3×9.3) на подложке 1 ML Pt/Ir(111).

Интеркаляция Pt монослоя приводит к изменениям в электронной структуре валентной зоны. Для исследования этих изменений были получены ФЭСУР спектры для разных направлений в ЗБ. На рис. 3.7 показаны ФЭСУР данные снятые в направлении, перпендику-

лярном $\bar{\Gamma} - \bar{K}$, для системы до (в) и после (г) интеркаляции Pt. В соответствии с ранее опубликованными работами графен на иридии характеризуется линейной дисперсией π состояний и энергией связи точки Дирака около 0.05 эВ выше уровня Ферми. Также на рисунке 3.7в в области энергии связи 0.6-0.9 эВ отчетливо видны локальные запрещенные зоны, образующиеся вследствие сверхструктуры графена. После интеркаляции квазисвободный характер дисперсии сохраняется, и наблюдается сдвиг точки Дирака в сторону уменьшения энергии связи на 0.2 эВ. Это положение точки Дирака согласуется с положением для графена на Pt(111), см. параграф 1. При энергии связи 0.1 эВ в системе графе/Ir(111) локализуется поверхностное состояние иридия, помеченное на рис. 3.7в как Ir SS. После интеркаляции положение того состояния сдвигается от уровня Ферми, что можно объяснить появлением Pt на интерфейсе и соответствующем переносе заряда. Данное состояние взаимодействует с графеновыми состояниями, о чем можно заключить из анализа дисперсионных зависимостей в $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ направлении.

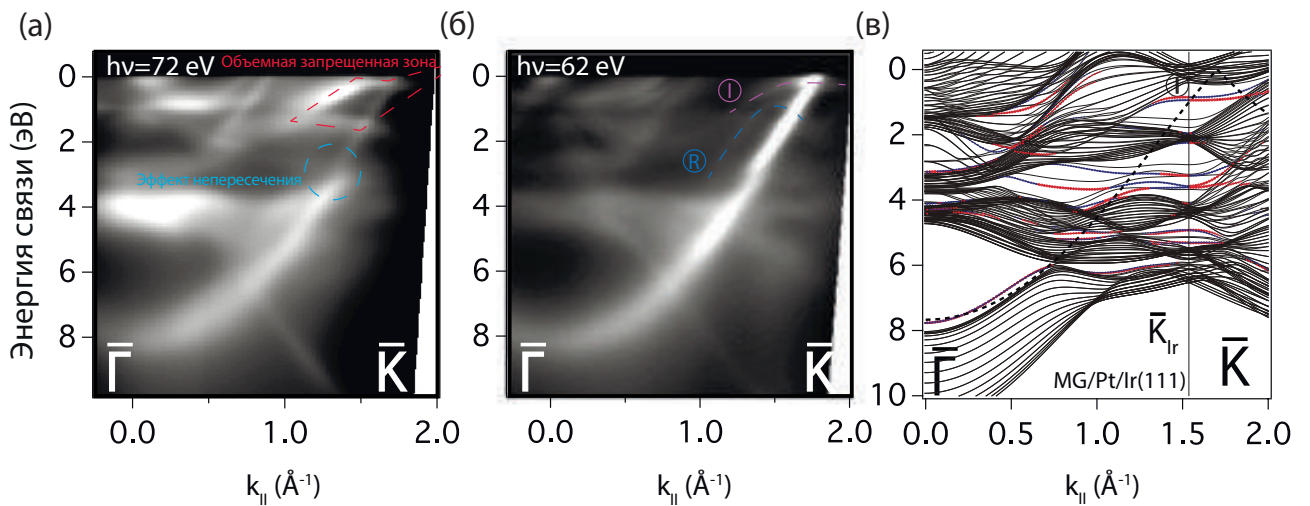


Рисунок 3.8: (а) ФЭСУР спектры измеренные в $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ направлении для системы графен/Pt/Ir(111) с использованием энергии фотонов 72 (а) и 62 (б) эВ. (в) Рассчитанная при помощи метода ТФП зонная структура монослоя Pt на Ir(111), полученная группой проф. Чулкова. Размер символов соответствует электронной плотности на Pt и поверхностных Ir атомах. Красный и синие цвета обозначают проекции спина на ось перпендикулярную волновому вектору в плоскости поверхности. Пунктирная линия показывает дисперсию свободного графена.

На рисунке 3.8а,б представлены экспериментальные ФЭСУР дисперсионные зависимости системы графен/Pt/Ir(111) снятые в направлении $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ при разных энергиях фотонов. При использовании энергии 72 эВ интенсивность состояний подложки превалирует над графе-

новыми, а для 62 эВ наоборот, π состояния интенсивнее. Это можно связать с вариацией сечений фотоионизации для разных состояний, и позволяет разделить вклады подложки и графена. На рисунке 3.8б можно видеть ярко выраженную дисперсию π состояния графена, которая начинается от 8.2 эВ в $\bar{\Gamma}$ точке, доходит до уровня Ферми и пересекает его вблизи \bar{K} точки. Помимо этого, видны дополнительные реплики π состояния, отмеченные R, возникающие вследствие Муаровой 9.3×9.3 сверхструктуры. В работах [113, 114] было наглядно продемонстрировано появление локальных запрещенных зон в местах пересечения основного сигнала π состояний и ее реплик. Для графена на Ir(111) в направлении $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ такая запрещенная появляется при энергии связи 1 эВ и ширина запрещенной зоны достигает 0.23 эВ. После интеркаляции Pt сверхструктура графена не меняется, и в электронной структуре наблюдаются такие же эффекты.

Помимо графеновых состояний в электронной структуре системы наблюдаются также зоны Ir(111) подложки. Несколько ветвей Ir 5d состояний хорошо различаются в диапазоне энергий связи 0-6 эВ. При приближении спин поляризованных ветвей Ir 5d к π состоянию графена видны эффекты непересечения электронных состояний. Аналогичные эффекты наблюдались для графена на Ir(111) и в работе [45] было продемонстрировано индуцированное спинове расщепление состояний графена вследствие гибридизации зон. После интеркаляции Pt можно ожидать похожую спиновую структуру, однако в области точки \bar{K} дисперсионные зависимости изменяются, что приводит к модификации спиновой структуры конуса Дирака графена.

Действительно, на рис. 3.8а,б можно видеть интерфейсное состояние I которое локализуется в объемной запрещенной зоне и имеет энергию связи около 0.3 эВ. На рис.3.8в представлен ТФП расчет системы Pt/Ir(111), на котором явно видны состояния внутри объемной запрещенной зоны Ir, электронная плотность которых в основном находится на Pt слое. Более того, как видно из рисунка, эти состояния оказываются расщепленными по спину, и в месте их пересечения с графеновым π состоянием можно ожидать эффекты спин-зависимой гибридизации.

Для анализа спиновой структуры системы графен/Pt/Ir(111) были измерены спин-разрешенные ФЭСУР спектры в направлении $\bar{\Gamma} - \bar{K}$, представленные на рисунке 3.9. Легко видеть, что вдали от границ ЗБ, при $k_{\parallel} = 1.3 \text{ \AA}^{-1}$, π состояние имеет энергию связи в районе 3 эВ, и распадается на два пика, вследствие эффектов непересечения с состоянием иридия. Так как 5d состояния иридия спин поляризованы, гибридизация приводит к поляризации графеновых зон. Также в спектре наблюдаются особенности при 0.6 и 1.1 эВ, которые в со-

ответствии со спин-интегрированными спектрами являются интерфейсным состоянием I и репликой π зоны R.

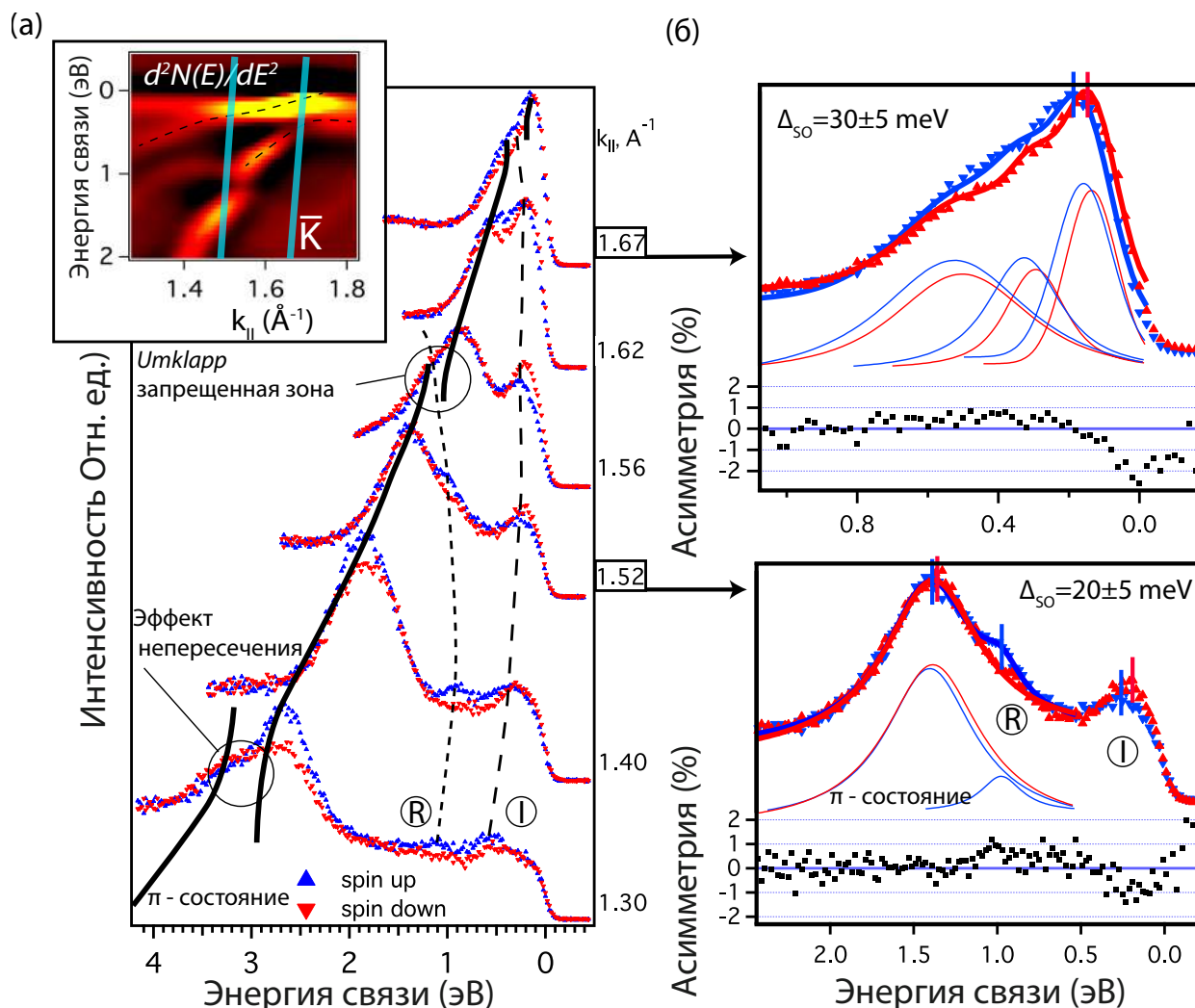


Рисунок 3.9: (а) Спин-разрешенные ФЭСУР спектры измеренные в $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ направлении для системы графен/Pt/Ir(111 с использованием энергии фотонов 62 эВ. Вторая производная от $N(E)$ ФЭСУР спектров в районе точки \bar{K} представлена на вставке. Голубые линии соответствуют углам эмиссии при которых спектры (б) были сняты. (б) Анализ спинового расщепления в спин-разрешенных ФЭСУР спектрах при $k_{||}=1.52$ и 1.67 \AA^{-1} путем разложения на компоненты.

При увеличении волнового вектора, то есть в районе $k_{||}=1.3-1.5 \text{ \AA}^{-1}$ линейная дисперсия π состояния восстанавливается и при $k_{||}=1.52 \text{ \AA}^{-1}$ энергия связи достигает 1.4 эВ. При этом детальный анализ спин-разрешенных спектров с разложением на компоненты, см. рис. 3.9б показывает расщепление π зоны по спину величиной 20 мэВ. Уменьшение спинового расщепления графеновых состояний после интеркаляции Pt может быть связано с изменением

распределения заряда на интерфейсе и соответствующего градиента потенциала, перпендикулярного плоскости. Интересно, что реплика R демонстрирует почти полную спиновую поляризацию при различных k_{\parallel} до пересечения с основной ветвью π состояния. Этот эффект на данный момент не был описан в литературе, и может быть связан со спин-зависимым потенциалом в сверхструктуре 9.3x9.3. Интерфейсное состояние I, в соответствии с теоретическими данными характеризуется расщеплением по спину с величиной порядка 100 мэВ.

При дальнейшем росте k_{\parallel} π состояние графена приближается к интерфейсному состоянию I, и в районе $k_{\parallel}=1.6-1.7 \text{ \AA}^{-1}$ наблюдаются спин-зависимые эффекты непересечения, аналогичные тем что видны при $k_{\parallel}=1.3 \text{ \AA}^{-1}$. Наглядно гибридизация π и I зон видна на вставке к рисунку 3.9, где представлены ФЭСУР данные в области точки \bar{K} в виде второй производной $d^2N(E)/dE^2$. Вследствие гибридизации, в районе энергий связи 0.2-0.5 эВ линейный характер дисперсии π состояния нарушается, и образуется локальная запрещенная зона. Детальный анализ спин-разрешенных спектров демонстрирует возрастание спин-орбитального расщепления π зоны вблизи точки \bar{K} , с величиной 30 мэВ. Данное увеличение объясняется индуцированным С.О. взаимодействием в графене вследствие гибридизации с интерфейсным спин-расщепленным состоянием.

Таким образом, интеркаляция монослоя Pt под графен на Ir(111) приводит к модификации электронной структуры системы, изменению допинга графена и сдвигу интерфейсных состояний. При этом кристаллическая структуры системы не меняется, сохраняя сверхпериодичность 9.3x9.3. Вариация интерфейсного потенциала приводит к уменьшению расщепления π зон графена типа Рашба вдали от точки Дирака. При этом, вследствие гибридизации спин-расщепленных интерфейсных состояний внутри запрещенной зоны подложки с π состояниями, спиновое расщепление конуса Дирака возрастает вблизи точки \bar{K} . Данное поведение не описывается моделью Рашба, и может приводить к увеличению “внутреннего” С.О. взаимодействия и реализации топологической фазы.

3.3 Интеркаляция монослоя Рb под графен на Pt(111)

За последнее время было опубликовано несколько работ, например [49, 50] в которых предсказывается гигантское увеличение спин-орбитального взаимодействия в графене при контакте с атомами свинца. При этом в зависимости от расположения атомов Рb может усиливаться как Рашба, так и “внутренний” тип С.О. взаимодействия. В данном параграфе будет исследована электронная и спиновая структура конуса Дирака графена на Pt(111) при интеркаляции монослоя атомов Рb.

Особенностям формирования графена на Pt(111) был посвящен параграф 1, где было отмечено, что использование различных параметров реакции крекинга приводит к росту разных вращательных доменов графена. Вследствие сильного несовпадения параметров решеток графена и Pt(111) большинство доменов оказываются сильно разориентированы, о чем свидетельствуют размытые рефлекссы на картинах ДМЭ, см. рис. 3.1. Однако при некоторых параметрах крекинга, а именно при давлении пропилена $P_{propylene} = 5.0 \times 10^{-8}$ и температуре подложки 900°C возможен рост графена, кристаллическая решетка которого повернута по отношению к Pt(111) на 30° . Этот домен оказывается хорошо упорядоченным, характеризуется четкими рефлекссами в картинах ДМЭ и образует $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ по отношению к подложке. В параграфе 1 было продемонстрировано, что данный домен графена имеет квазисвободный характер и положение точки Дирака при 150 мэВ выше уровня Ферми. Также были показаны спин-зависимые эффекты гибридизации графеновых π и платиновых d состояний приводящие к нетривиальной спиновой структуре конуса Дирака графена.

С целью интеркаляции Pb монослоя вначале на поверхность графена на Pt(111) было напылено свинцовое покрытие толщиной около 3 монослоев методом электронной бомбардировки тигеля с Pb. Затем образец прогревался до 550°C , при этом часть атомов свинца интеркалировалась, а другая часть испарялась с поверхности, так как температура прогрева заметно выше температуры плавления Pb (327°C). Для характеристики системы графен/Pb/Pt(111) были измерены РФЭС спектры при разных углах вылета фотоэлектронов.

На рисунке 3.10а представлены РФЭС спектры для C 1s, Pb 4f и Pt 4f уровней системы графен/Pb/Pt(111) полученные при угле вылета фотоэлектронов 0° (вверху) и 60° (внизу). Разложение спектров на компоненты показывает изменение интенсивности C 1s линии при скользящем угле падения в 0.45 раза в то время как для Pb 4f линии в 0.40 раза. По аналогии с анализом, проведенным в параграфе 2 можно заключить о локализации Pb слоя под графеновым монослоем, то есть об интеркаляции Pt атомов.

С целью изучения кристаллической структуры интеркалированного Pb слоя были измерены картины дифракции медленных электронов. На рисунке 3.10а представлена картина ДМЭ для графена на Pb/Pt(111) полученная при энергии первичного пучка электронов 70 эВ. По краям картины хорошо видны дугообразные рефлекссы от различных доменов графена, и квадратными символами отмечены рефлекссы от домена с $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ сверхструктурой. Необходимо отметить, что параметры крекинга, используемые для формирования графена с целью последующей интеркаляции несколько отличались от используемых для роста $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ домена. Было замечено, что процесс интеркаляции протекает хуже, если на поверхности Pt(111) был выращен преимущественно один домен. Такое наблюдение

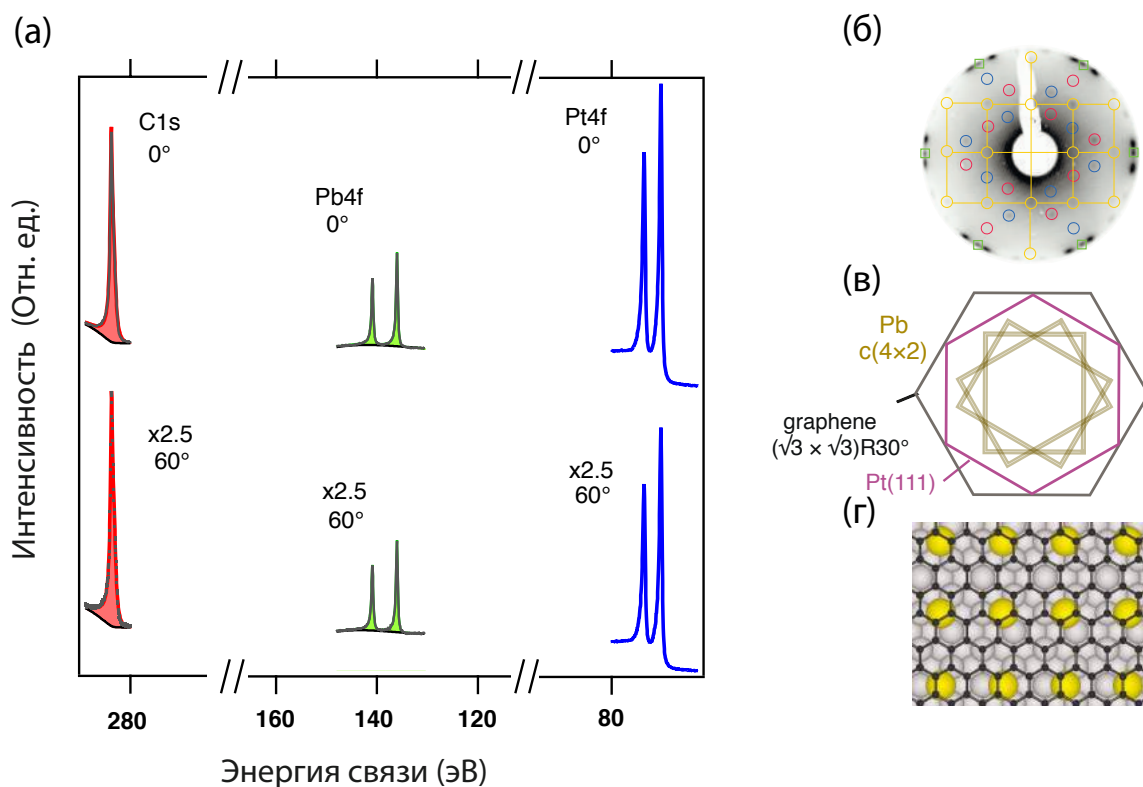


Рисунок 3.10: (а) РФЭС спектры $C\ 1s$, $Pb\ 4f$ и $Pt\ 4f$ уровней системы графен/ Pb / $Pt(111)$ снятые при нормальном угле эмиссии (вверху) и 60° (внизу) с использованием энергии фотонов 360 эВ. (б) Картина ДМЭ системы графен/ Pb / $Pt(111)$ полученная при энергии первичного пучка электронов 70 эВ. Окружностями отмечены рефлексы от Pb монослоя, квадратными символами от $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R30^\circ$ графена. (в) Схематичное изображение обратных решеток графена, $Pt(111)$ подложки и Pb монослоя. (г) Схематичное расположение атомов в системе графен/ Pb / $Pt(111)$

ние объясняется механизмом интеркаляции атомов под графен через границы доменов и дефекты. [115, 116] Так, в работе [117] методами электронной микроскопии было продемонстрировано что атомы Pb интеркалируются под графен на Ru(0001) преимущественно через края графеновых островков или границ доменов.

Помимо графеновых рефлексов, в картине ДМЭ наблюдаются менее яркие особенности внутри графеновых шестиугольников. Они помечены окружностями разных цветов и могут быть отнесены к свинцовому слою. Pt рефлексы практически не заметны, вследствие небольшой глубины зондирования при использовании энергии электронов 70 эВ. Свинцовые рефлексы образуют довольно сложную структуру, которая описывается тремя поворотными на 120° доменами сверхрешеток $c(4 \times 2)$. Так, обратная решетка одного из поворотных доменов отмечена желтыми линиями, и представляет собой прямоугольник. Можно показать, что поворот Pb решетки на 120° приводит к эквивалентной структуре, поэтому наблюдается равномерное распределение всех трех поворотных доменов Pb слоя. Схематично шестиугольники образованные Pt и графеновыми рефлексами и прямоугольники, образованные Pb слоем показаны на рис.3.10б. В прямом пространстве структуру можно представить в виде хорошо изученного $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ графена на Pt с интеркалированным слоем Pb, образующим прямоугольную решетку, см. рис. 3.10в

Аналогичная структура $c(4 \times 2)$ наблюдалась в работе [49] где монослой Pb был интеркалирован под графен на Ir(111). Авторы методом СТМ и СТС показали что слой свинца под графеном индуцирует гигантское увеличение спин-орбитального взаимодействия в графене. Также авторы провели детальный анализ структуры свинцового слоя, в том числе для системы Pb/Ir(111) без графена. Было продемонстрировано что три поворотных Pb домена с прямоугольными решетками действительно сосуществуют на поверхности Ir(111) и площадь занимаемая разными доменами приблизительно одинакова. Так как платина и иридий имеют схожие структурные характеристики, можно предположить о формировании в системе графен/Pb/Pt(111) аналогичного поведения.

Интеркаляция монослоя Pb атомов приводит к модификации электронной структуры системы. На рисунке 3.11а,б приведены ФЭСУР данные для системы графен/Pt(111) в направлении, перпендикулярном $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ до и после интеркаляции Pb. Как уже отмечалось в параграфе 1 графен на Pt имеет линейную дисперсию в области точки \bar{K} и точка Дирака сдвинута выше уровня Ферми на 150 мэВ. После интеркаляции Pb монослоя линейный характер дисперсии в целом сохраняется, при этом положение точки Дирака смещается в сторону увеличения энергии связи, до 0.2 эВ. Данный сдвиг можно объяснить переносом заряда с атомов свинца на графен. Аналогичный сдвиг точки Дирака наблюдался в графене

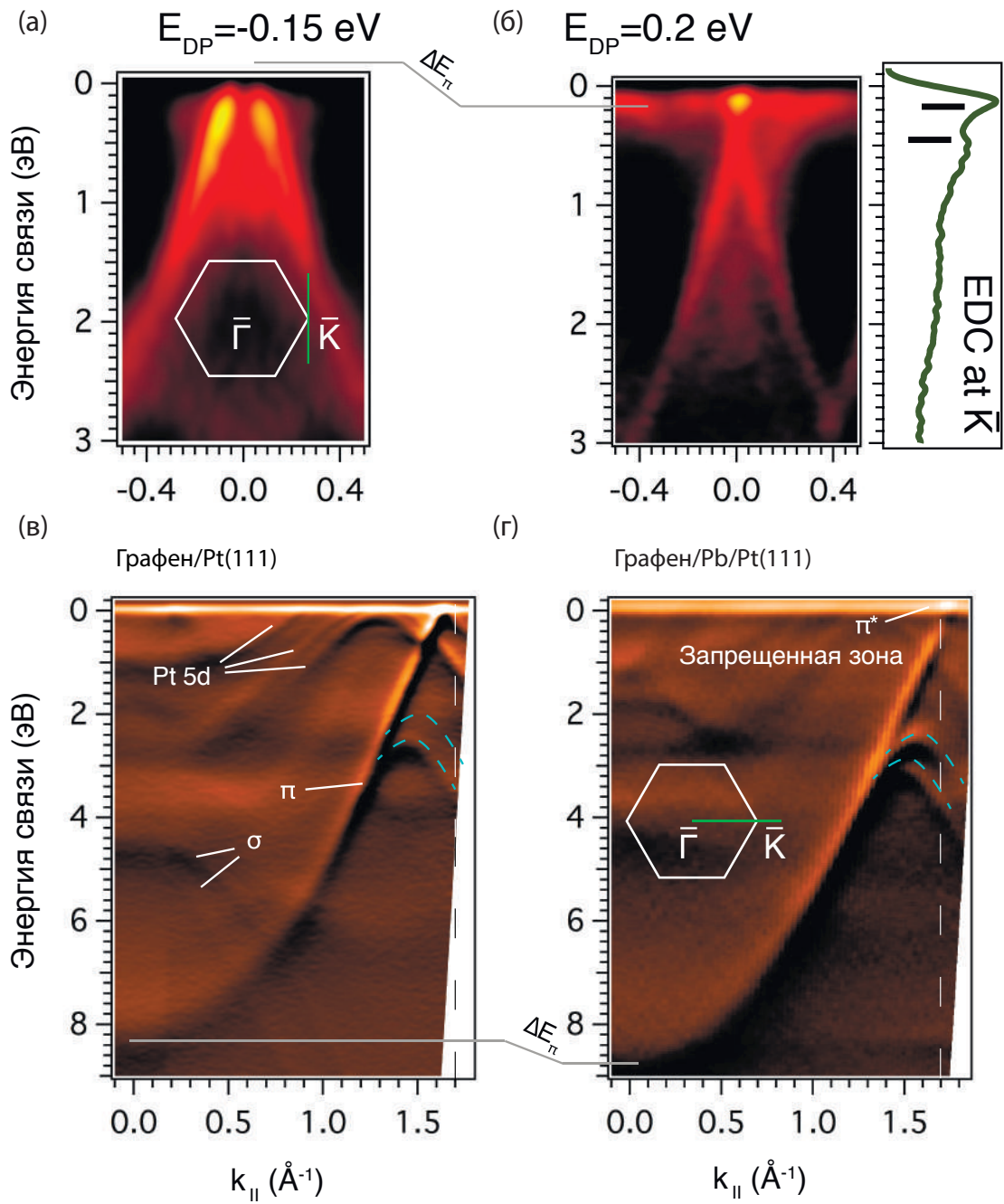


Рисунок 3.11: (а) ФЭСУР спектры снятые в направлении, перпендикулярном $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ при энергии фотонов 40 эВ для графена на Pt(111) и (б) графена на Pb/Pt(111). Данные на панели (б) представлены после вычета фона, описывающегося линейной функцией. (в) ФЭСУР спектры в направлении $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ при энергии фотонов 62 эВ для графена на Pt(111) и (д) графена на Pb/Pt(111)

после интеркаляции Рb на Ir(111) [49]. Таким образом, интеркаляция Рb приводит к смене допинга графена с р-типа на n-тип.

Вследствие переноса заряда разрыхляющая орбиталь π^* смещается в зону заполненных состояний, и становится доступной для ФЭС измерений. Это позволяет проанализировать поведение состояний графена непосредственно в точке Дирака. На рис. 3.11б справа приведен ФЭС спектр для волнового вектора, соответствующего \bar{K} точке ЗБ графена. Легко видеть, что в точке \bar{K} состояния π и π^* не пересекаются, таким образом формируя запрещенную зону шириной порядка 0.2 эВ.

На рисунках 3.11в и г представлены ФЭСУР спектры системы до и после интеркаляции Рb в направлении $\bar{\Gamma} - \bar{K}$. Для лучшей визуализации данных, показана первая производная $dN(E)/dE$ ФЭСУР данных. Как уже отмечалось выше, электронная структура платины характеризуется набором ветвей 5d состояний, отмеченных на рисунке (в). Около $k_{\parallel}=1.5 \text{ \AA}^{-1}$ при их приближении к π состоянию графена наблюдаются эффекты непересечения состояний, которые модифицируют спиновую структуру графена. После интеркаляции Рb, энергия связи π зоны увеличивается на $\simeq 0.35$ эВ, о чем можно судить по сдвигу зоны в $\bar{\Gamma}$ точке. При этом, легко видеть что эффекты гибридизации Pt 5d и графеновых состояний заметно ослабевают, не приводя к нарушению дисперсии π зоны в области $k_{\parallel}=1.4-1.6 \text{ \AA}^{-1}$. Ослабление взаимодействия графена с подложкой после интеркаляции Рb было также продемонстрировано в работе [118].

Как было отмечено выше, вследствие допинга графена π^* состояние переходит в заполненную зону, и на рисунке 3.11г легко видеть отсутствие пересечения π и π^* зон. Таким образом, в графене на Рb/Pt(111) наблюдается n допинг, существенное ослабление гибридизации с Pt состояниями и запрещенная зона в точке Дирака, шириной около $\simeq 0.2$ эВ. Согласно расчетам [49, 50], эта запрещенная зона может быть открыта вследствие увеличения “внутреннего” спин-орбитального взаимодействия при контакте графена с Рb слоем.

В главе 1 были рассмотрены два различных типа С.О. взаимодействия в графене - Рашба или “внешнее” и “внутреннее”. При этом было показано, что в случае преобладания параметра Рашба С.О. взаимодействия $|\lambda_{BR}|$ над “внутренним” $|\lambda_I|$ наблюдается расщепление состояний конуса Дирака по спину, при этом в точке Дирака имеет место пересечение состояний π и π^* , то есть запрещенная зона отсутствует. Если же $|\lambda_I|$ оказывается больше $|\lambda_{BR}|$ то в точке Дирака открывается щель, причем спиновое расщепление может также иметь место, однако его величина будет разной для π и π^* состояний, см. рис. 1.6г.

Данная спиновая структура может быть подтверждена спин-разрешенными ФЭСУР измерениями. На рисунке 3.12а представлены ФЭСУР спектры со спиновым разрешением для

двух углов вылета фотоэлектронов, соответствующих $k_{\parallel}=1.65 \text{ \AA}^{-1}$ и $k_{\parallel}=1.75 \text{ \AA}^{-1}$ на уровне Ферми. При этом в спектре для $k_{\parallel}=1.65 \text{ \AA}^{-1}$ видно только π состояние, а при $k_{\parallel}=1.75 \text{ \AA}^{-1}$ – только π^* . Данный эффект связан с обращением в ноль матричного элемента перехода при фотоэмиссии из второй зоны Бриллюэна для π и из первой для π^* зон. [119] Это позволяет разделить спиновую структуру нижней и верхних частей Дираковского конуса.

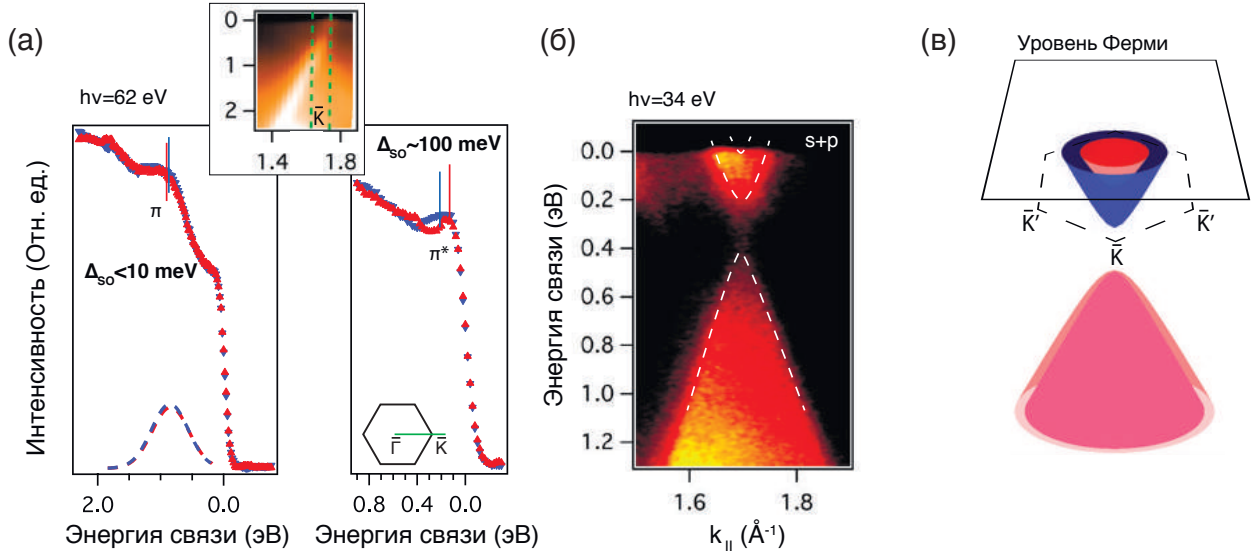


Рисунок 3.12: (а) Спин-разрешенные ФЭСУР спектры снятые при $k_{\parallel}=1.65 \text{ \AA}^{-1}$ (слева) и $k_{\parallel}=1.75 \text{ \AA}^{-1}$ (справа) в направлении $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ при энергии фотонов 62 эВ для графена на $Pb/Pt(111)$. На вставке показана ФЭСУР дисперсионная зависимость вблизи точки \bar{K} с отмеченными углами вылета фотоэлектронов использовавшихся для спин-разрешенных измерений. (б) ФЭСУР спектры в направлении $\bar{\Gamma} - \bar{K} - \bar{M}$ при энергии фотонов 40 эВ графена на $Pb/Pt(111)$ полученные как сумма ФЭСУР данных для двух поляризаций (s и p) синхротронного излучения. (в) Схематическая зонная структура графена в случае С.О. запрещенной зоны.

Как видно из рисунка 3.12а (слева), для π состояния спиновое расщепление практически отсутствует. Разложение на компоненты спин-разрешенных спектров позволяет заключить что расщепление составляет меньше 10 мэВ. Для π^* состояния, рис. 3.12а (справа) наоборот, наблюдается большое расщепление по спину. Детальный анализ спин-разрешенных спектров вблизи уровня Ферми оказывается затруднительным вследствие небольшой интенсивности π^* зоны, однако грубая оценка расщепления дает величину 100 мэВ с погрешностью 50 мэВ. Таким образом, можно утверждать о небольшом спиновом расщеплении (<10 мэВ) нижнего конуса Дирака и заметно большим расщеплении верхней части конуса (≈ 100 мэВ). Такая

спиновая структура соответствует случаю $|\lambda_I| > |\lambda_{BR}|$ и возможности открытия С.О. запрещенной зоны.

В главе 1 были рассмотрены несколько случаев для разных положений атомов свинца относительно графенового листа. Было отмечено, что в зависимости от позиции адатома, “внутреннее” С.О. взаимодействие может усиливаться или даже менять знак. Поэтому, если в Рb слое атомы занимают неэквивалентные положения относительно графеновой решетки (например при несоразмерных решетках) то “внутреннее” С.О. взаимодействие взаимно вычитается. В случае $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ графена на Pt(111) с интеркалированным слоем Рb атомы свинца занимают эквивалентные позиции относительно графеновой решетки как показано на рис. 3.10г. Более того, из рисунка видно что атомы свинца располагаются равноудаленно от А и В подрешеток, и в графене в этом случае не ожидается нарушение АВ симметрии. Таким образом в системе графен/Рb/Pt(111) возможна реализация С.О. запрещенной зоны и соответственно топологической фазы графена.

На рисунке 3.12б представлены ФЭСУР спектры снятые при температуре образца 17 К и полученные как сумма спектров для двух поляризаций света. Легко видеть сформированную запрещенную зону между верхним и нижним частями конуса Дирака. Используя величины спиновых расщеплений графеновых состояний, полученных при помощи спин-разрешенных измерений, можно по формуле 1.12 рассчитать зонную структуру вблизи точки \bar{K} . Данная структура показана на рис. 3.12б в трехмерном формате и со схематическим изображением зоны Бриллюэна и положением уровня Ферми.

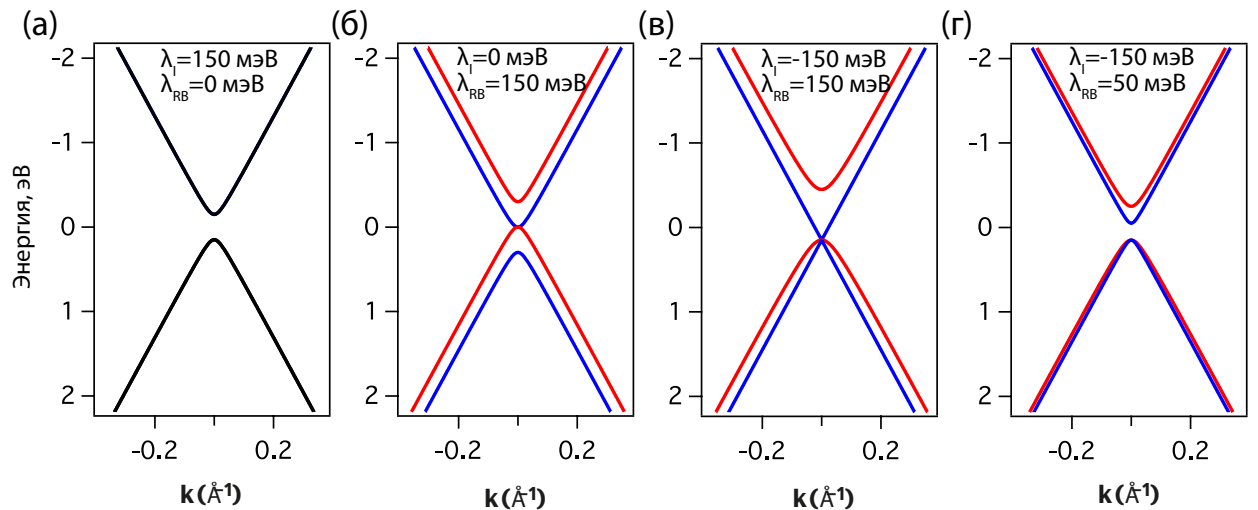


Рисунок 3.13: (а) Рассчитанная при помощи формулы из Главы 1 зонная структура графена для различных значений λ_I и λ_{BR} . Красный и синий цвета соответствуют $\mu \pm 1$, соответственно.

Исходя из полученных величин спиновых расщеплений можно оценить константы С.О. взаимодействия λ_I и λ_{BR} . На рис. 3.13 представлена рассчитанная при помощи формулы из Главы 1 зонная структура графена вблизи точки \bar{K} при разных значениях λ_I и λ_{BR} . Легко видеть, что при $|\lambda_I| = 150$ мэВ и $|\lambda_{BR}| = 50$ мэВ между верхним и нижним конусами открывается запрещенная зона, при этом расщепление верхнего конуса в точке \bar{K} достигает 200 мэВ, а нижнего обращается в ноль. В работе [50] было показано что величина λ_I может принимать как отрицательные так и положительные значения, в зависимости от расположения атомов. Знак “внутреннего” С.О. взаимодействия не влияет на величину запрещенной зоны, но может влиять на расщепление состояний конуса Дирака. Так, при $|\lambda_I| > |\lambda_{BR}|$ и отрицательном значении λ_I спиновое расщепление оказывается большим для π^* и малым для π состояний. Такая структура соответствует экспериментальным значениям и отвечает топологической фазе в графене.

Таким образом, интеркаляция монослоя Рb атомов под графен под Pt(111) приводит к сдвигу конуса Дирака графена на 350 мэВ в сторону увеличения энергии связи. При этом в точке \bar{K} ЗБ графена между π и π^* состояниями наблюдается запрещенная зона, шириной около 200 мэВ. Анализ спин-разрешенных данных демонстрирует разную величину спинового расщепления π и π^* состояний, что свидетельствует о повышенном внутреннем С.О. взаимодействии. Более того, с учетом расположения Рb атомов относительно графеновой решетки и полученной спиновой текстуры можно утверждать о соответствии структуры Дираковского конуса модели Кэйна-Мила для графена в топологической фазе.

Таким образом, для реализации модели Кэйна и Мила в графене необходимо соблюдение нескольких условий, среди которых отсутствие нарушения АВ симметрии графеновых подрешеток и преобладание “внутреннего” типа С.О. взаимодействия над Рашба-типом. Для непосредственных измерений электронной и спиновой структуры графена методом ФЭСУР необходимо также положение точки Дирака ниже уровня Ферми, то есть n допинг графена. В таблице 3.1 приведены основные параметры электронной и спиновой структуры графена на различных подложках, полученные в данной работе а также в работах [42, 45, 46]. Легко видеть, что среди изученных на данный момент систем контакт графена со свинцом является наиболее подходящим для реализации топологической фазы.

3.4 Выводы к главе 3

В данном разделе рассмотрены особенности электронной и спиновой структуры графена при контакте с тяжелыми металлами.

Система	E_V точки Дирака, мэВ	$ \lambda_{BR} $, мэВ	$ \lambda_i $, мэВ	АВ симметрия
Графен/Ir(111)	-50	25	$\simeq 0$	Сохраняется
Графен/Pt/Ir(111)	-200	10	> 0	Сохраняется
Графен/Pt(111)	-150	50	> 0	Сохраняется
Графен/Pb/Pt(111)	200	50	150	Сохраняется
Графен/Au/Ni(111)	-50	50	$\simeq 0$	Сохраняется
Графен/Bi/Ni(111)	200	< 10	?	Не сохраняется

Таблица 3.1: Параметры электронной и спиновой структуры графена на различных подложках

1. Предложены и отработаны методики CVD синтеза графена на Pt(111) с различными кристаллографическими ориентациями и интеркаляции Pb и Pt атомов под графен на Pt(111) и Ir(111). При помощи ДМЭ и РФЭС детально изучена кристаллическая структура графена и интеркалированных слоев Pb и Pt на подложках Pt и Ir, соответственно.
2. Методом ФЭСУР показано, что несмотря на слабую связь графена с подложкой Pt(111) наблюдается гибридизация графеновых π с платиновыми 5d зонами непосредственно вблизи уровня Ферми. Анализ спин-разрешенных ФЭСУР спектров демонстрирует зависимость от спина эффектов непересечения электронных состояний, что приводит к снятию вырождения состояний Дираковского конуса в графене. Величина спинового расщепления π состояний варьируется от 80 до 200 мэВ в зависимости от волнового вектора k , и не может быть описана моделью Рашба, согласно которой расщепление постоянно с изменением k .
3. Исследованы изменения электронной структуры графена на Ir(111) при интеркаляции монослоя атомов Pt и выявлен сдвиг точки Дирака в сторону уменьшения энергии связи на 150 мэВ. Обнаружен сдвиг интерфейсных состояний подложки, локализующихся в объемной запрещенной зоне. Анализ ФЭСУР данных выявил наличие гибридизации графеновых π и спин-расщепленных интерфейсных состояний, приводящий к модификации спиновой структуры конуса Дирака. Величина спинового расщепления Рашба типа после интеркаляции уменьшается с 50 до 20 мэВ, при этом вблизи точки \bar{K} наблюдается рост спинового расщепления.

4. При интеркаляции монослоя атомов РЬ под графен на Pt(111) обнаружен сдвиг π зон в сторону увеличения энергии связи на 350 мэВ, обусловленный переносом заряда. Верхняя часть конуса Дирака начинает заполняться, меняя тип проводимости с р типа на п тип. Выявлено что эффекты гибридизации Pt 5d и графеновых состояний ослабевают, а в точке Дирака открывается запрещенная зона величиной около 0.2 эВ. При помощи спин-разрешенных ФЭСУР данных удалось выявить соответствие спиновой структуры конуса Дирака модели Кэйна-Мила для топологической фазы в графене.

Глава 4

Особенности нового класса 3D и 2D ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ИЗОЛЯТОРОВ

В первой главе были рассмотрены основные особенности электронной и спиновой структуры трехмерных топологических изоляторов на основе бинарных соединений типа Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 . [73, 78] Данные материалы характеризуются относительно большой величиной объемной запрещенной зоны (-0.3 eV для Bi_2Se_3 и -0.15 eV для Bi_2Te_3) и ярко выраженным Дираковским конусом поверхностных топологических состояний в области точки $\bar{\Gamma}$ двумерной зоны Бриллюэна.

Следующим шагом в изучении 3D топологических изоляторов стало использование тройных соединений $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ и $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$ [120], демонстрирующих более высокое объемное сопротивление и поверхностные транспортные свойства. Ранее было показано [121, 122], что использование дробной стехиометрии в ряду Bi-Te-Se может привести к еще большей объемной запрещенной зоне, и соответственно, лучшей поверхностной проводимости. Добавлением четвертого компонента, Sb, можно варьировать положение точки Дирака в запрещенной зоне и достигать необходимых для устройств транспортных характеристик. [123] В данной главе будут изучены электронная и спиновая структура валентных состояний и конуса Дирака в соединениях с дробными стехиометриями $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ и $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{1.6}\text{Se}_{1.4}$ а также проанализирован легкий способ создания 2D топологического изолятора – бислоя Bi на поверхности 3D ТИ путем кратковременного прогрева системы.

4.1 3D топологический изолятор $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$

Халькогениды висмута Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 имеют ромбоэдрическую кристаллическую структуру, при этом состоят из пятислойных блоков, разделенных слабым ван-дер-Ваальсовым взаимодействием. Как показано на рисунке 4.1а в соединении Bi_2Te_3 в каждом пятислойном блоке крайние слои состоят из атомов Te, затем идут слои Bi и в середине вновь слой теллура. Ранее было показано, что при замещении атомов центрального слоя на Se, то есть в соединении $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ (см. рис. 4.1б) объемная запрещенная зона материала увеличивается и поверхностные транспортные свойства улучшаются. [120] При этом ранее было продемонстрировано что максимальная ширина запрещенной зоны в серии Bi-Te-Se достигается при меньших концентрациях Se, то есть в соединении с дробными индексами. [121] В этом случае атомы Se могут замещают атомы Te как в крайних так и в центральном слоях.

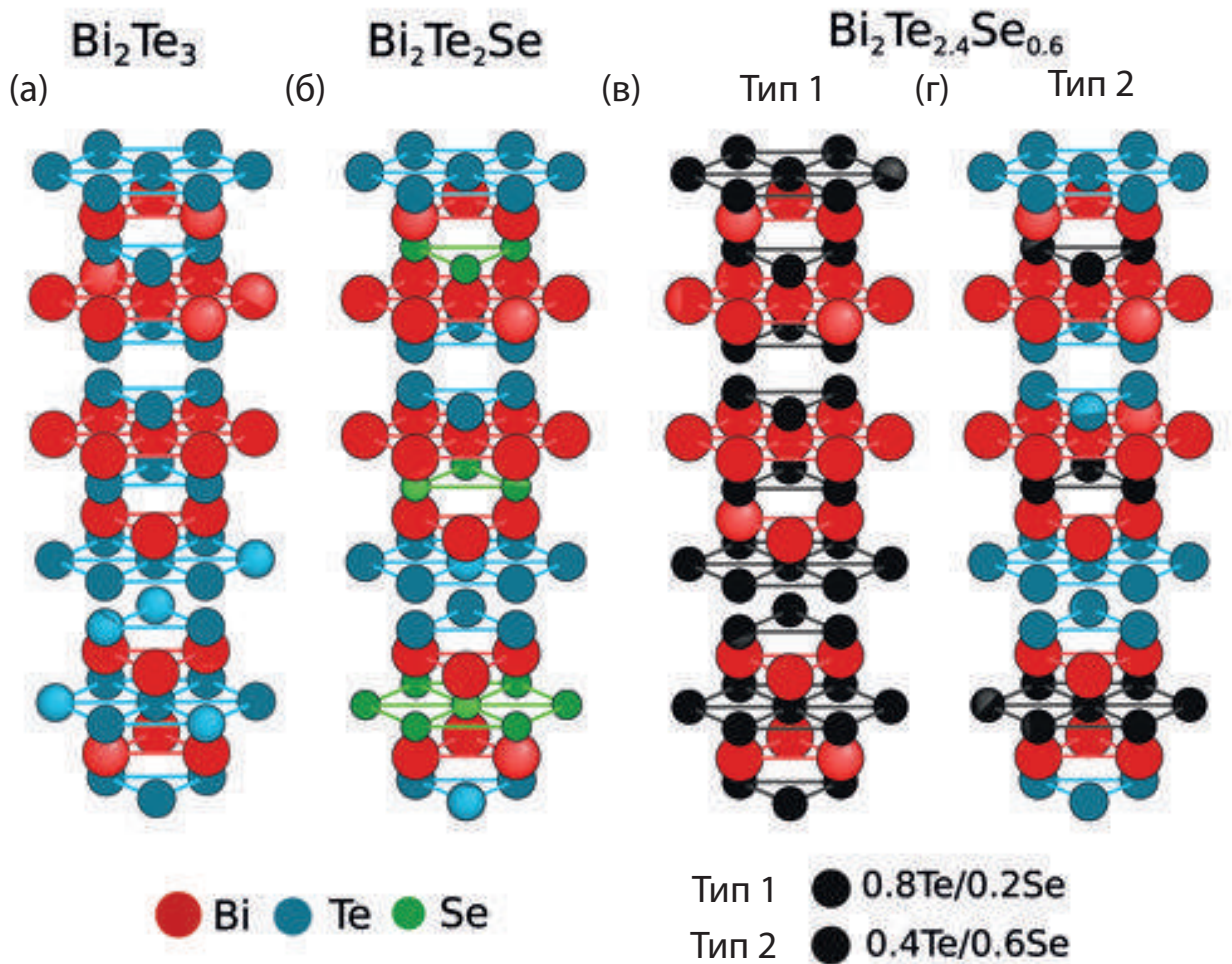


Рисунок 4.1: (а) Атомная структура Bi_2Te_3 , (б) $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ с разными положениями Se атомов в Te/Se подрешетке: (в) равномерное распределение; (г) только в центральном слое пятислойного блока.

В данном параграфе будут изучены электронная и спиновая структура соединения $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$, в котором помимо широкой запрещенной зоны были обнаружены повышенные термоэлектрические свойства. [122, 124] На рисунке 4.1в,г представлена атомная структура соединения $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ в двух возможных модификациях. В первом случае (Тип 1) атомы Se замещают атомы Te во всех трех слоях, а во втором (Тип 2) только в центральном. Образцы $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ были выращены методом Бриджмена с использованием смеси ранее синтезированных Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 соединений. Непосредственно перед измерениями монокристаллы скалывались в условиях сверхвысокого вакуума.

С целью исследования зонной структуры и Дираковского конуса были проведены ФЭСУР измерения с использованием различных энергий фотонов и температур образца. На рисунке 4.2 представлены экспериментальные дисперсионные зависимости электронных состояний соединения $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ в области точки $\bar{\Gamma}$ вблизи уровня Ферми. Легко видеть конус Дирака, сформированный поверхностными топологическими состояниями, при этом точка Дирака располагается при 0.3 эВ. Близкие значения положения точки Дирака были продемонстрированы для соединений $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$. [125] Спектры были измерены при разных температурах образца, 4.2а,б откуда видно что положение точки Дирака не зависит от температуры. При этом, после длительной выдержки в сверхвысоком вакууме (1×10^{-10} мБар) точка Дирака сдвинулась в сторону меньших энергий связи на 0.05 эВ. Данный эффект связан с адсорбцией молекул остаточных газов в камере и был детально изучен в работе. [74] Было показано, что поверхностный допинг n или p типа, приводящий к сдвигу точки Дирака может быть осуществлен адсорбцией молекул разного вида. Так, адсорбция молекул CO приводит к p допингу и сдвигу конуса Дирака от уровня Ферми, а NO_2 – к уровню Ферми. Важно отметить, что хотя точка Дирака может сдвигаться, конус Дирака не пропадает после адсорбции различных молекул, что свидетельствует о топологической защищенности поверхностных состояний.

Из рисунка 4.2 видно что конус Дирака можно разделить на верхнюю нижнюю части, причем верхняя имеет ярко выраженную линейную дисперсию, в то время как нижняя изгибается к уровню Ферми с ростом k и только при $k_{\parallel} > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ диспергирует в большие энергии связи. Это связано со смешиванием нижней части конуса Дирака с состояниями валентной зоны, входящими до энергии связи 0.2 эВ. Использование разных энергий фотонов позволяет разделить состояния и на рисунке 4.2г-е представлены ФЭСУР данные при $h\nu = 57, 47$ и 21.2 эВ. Видно что использование неполяризованного излучения He лампы (е) приводит к максимальной интенсивности валентных состояний, откуда видно, что валентные состояния диспергируют до энергий связи, меньших чем энергия точки Дирака. Более детально

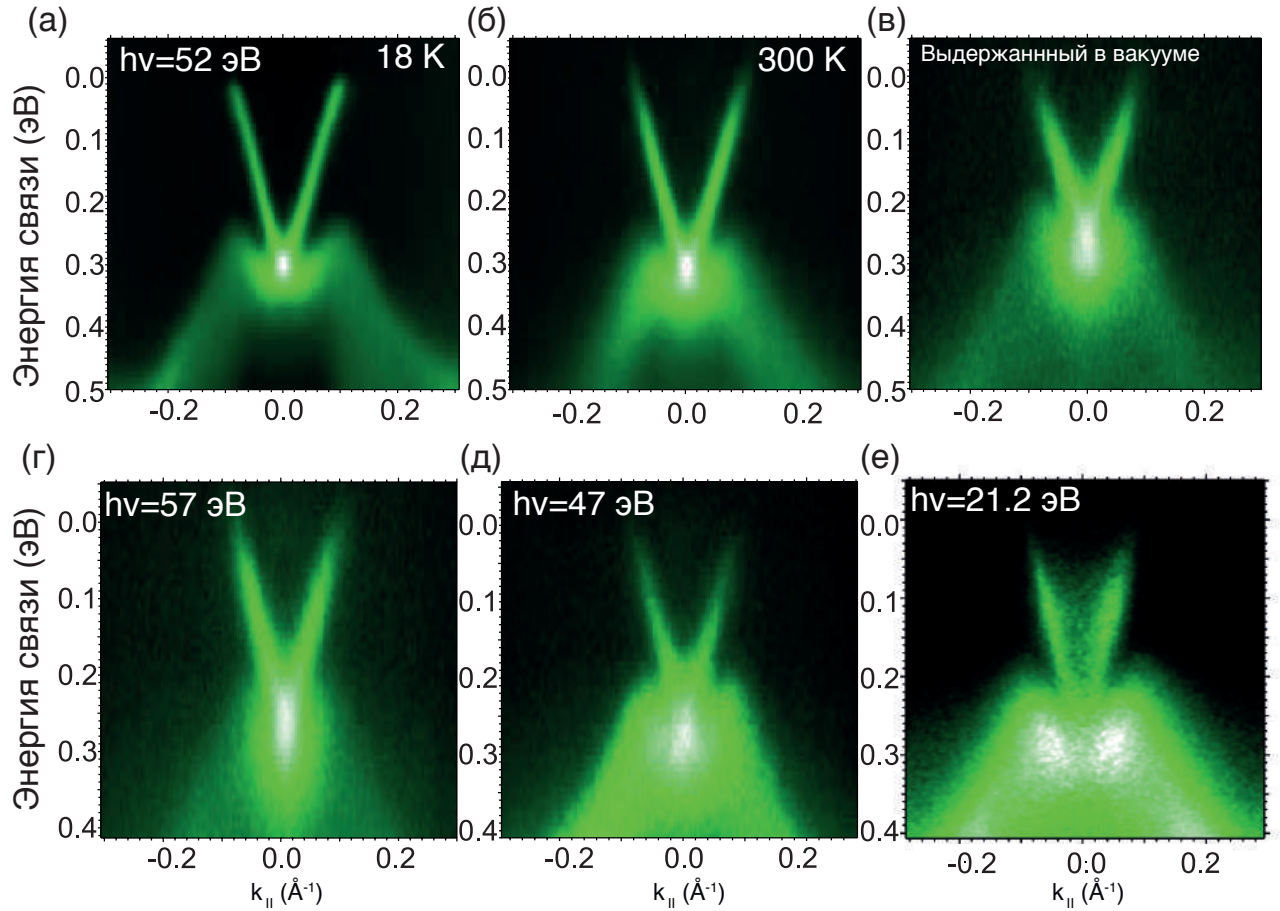


Рисунок 4.2: (а) Экспериментальные ФЭСУР дисперсионные зависимости $Bi_2Te_{2.4}Se_{0.6}$ в области точки $\bar{\Gamma}$ и вблизи уровня Ферми измеренные сразу после скола в сверхвысоком вакууме при температуре 18 К, (б) при температуре 300 К и (в) после выдержки в вакууме около 1 часа при энергии фотонов 52 эВ. (г,д,е) ФЭСУР данные снятые при комнатной температуре и энергий фотонов 57, 47 и 21.2 эВ соответственно.

поведение поверхностных топологических состояний может быть изучено путем сравнения с теоретическими ТФП дисперсионными зависимостями.

На рисунке 4.3а изображены рассчитанные при помощи метода ТФП группой проф. Чулкова дисперсионные зависимости для соединений Bi_2Te_3 , $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$. Можно видеть, что край валентной зоны, расположенный при $k_{\parallel} \simeq 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ в направлении $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ имеет почти одинаковую энергию связи для всех трех материалов. В то же время дно зоны проводимости сильно зависит от стехиометрии и может достигаться в $\bar{\Gamma}$ точке (для $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ 1 типа) и при $k_{\parallel} \simeq 0.15 \text{ \AA}^{-1}$ (для Bi_2Te_3 и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ 2 типа). Необходимо отметить, что положение уровня Ферми может не совпадать с теоретическим вследствие наличия допинга обусловленного дефектами, а также изгиба зон на поверхности ТИ.

Для сравнения теоретических и экспериментальных дисперсионных зависимостей поверхностных топологических состояний на рис. 4.3б они представлены наложенными друг на друга. Легко видеть, что наклон ветвей верхней части конуса Дирака оказывается различным для различных соединений. Как было отмечено в Главе 1, наклон дисперсии состояний в конусе Дирака определяет групповую скорость электронов. Так, для Bi_2Te_3 она составляет $4.04 \times 10^5 \text{ м/с}$ а для $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ – $5.88 \times 10^5 \text{ м/с}$. Для соединения $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ групповая скорость составляет 4.51×10^5 и $4.75 \times 10^5 \text{ м/с}$ что согласуется с экспериментально полученной величиной – $4.5 \pm 0.2 \text{ м/с}$, которая получена путем разложения на компоненты ФЭСУР спектров и аппроксимации дисперсионной кривой линейной зависимостью.

На рисунках 4.3в,г представлены ФЭСУР и ТФП дисперсионные зависимости электронных состояний валентной зоны в широком диапазоне энергий. На рисунке (г) показана проекция спиновой поляризации состояний, направленная в плоскости поверхности, перпендикулярно волновому вектору. На экспериментальной картине при более высоких энергиях связи наблюдаются дырочные дисперсии гибридованных Bi-Te-Se p зон, в соответствии с рассчитанной зависимостью. При энергии связи $\simeq 1 \text{ эВ}$ в $\bar{\Gamma}$ точке легко видеть интенсивное состояние, с электронным параболическим характером дисперсии до $k_{\parallel} \simeq 0.2 \text{ \AA}^{-1}$. В теоретической зонной структуре оно также обнаруживается, причем локализуется внутри локальной запрещенной зоны, и расщеплено по спину. Такое поведение может соответствовать состоянию двумерного электронного газа, сформированному на поверхности ТИ вследствие изгиба зон. Похожие эффекты были описаны для других соединений [126, 127] и объясняются размерным квантованием электронной структуры на поверхности 3D ТИ.

Структура состояний конуса Дирака может быть детально изучена при измерении дисперсионных зависимостей в двух направлениях волновых векторов. На рис.4.4а представлены карты электронных состояний в k пространстве для срезов при разных энергиях связи.

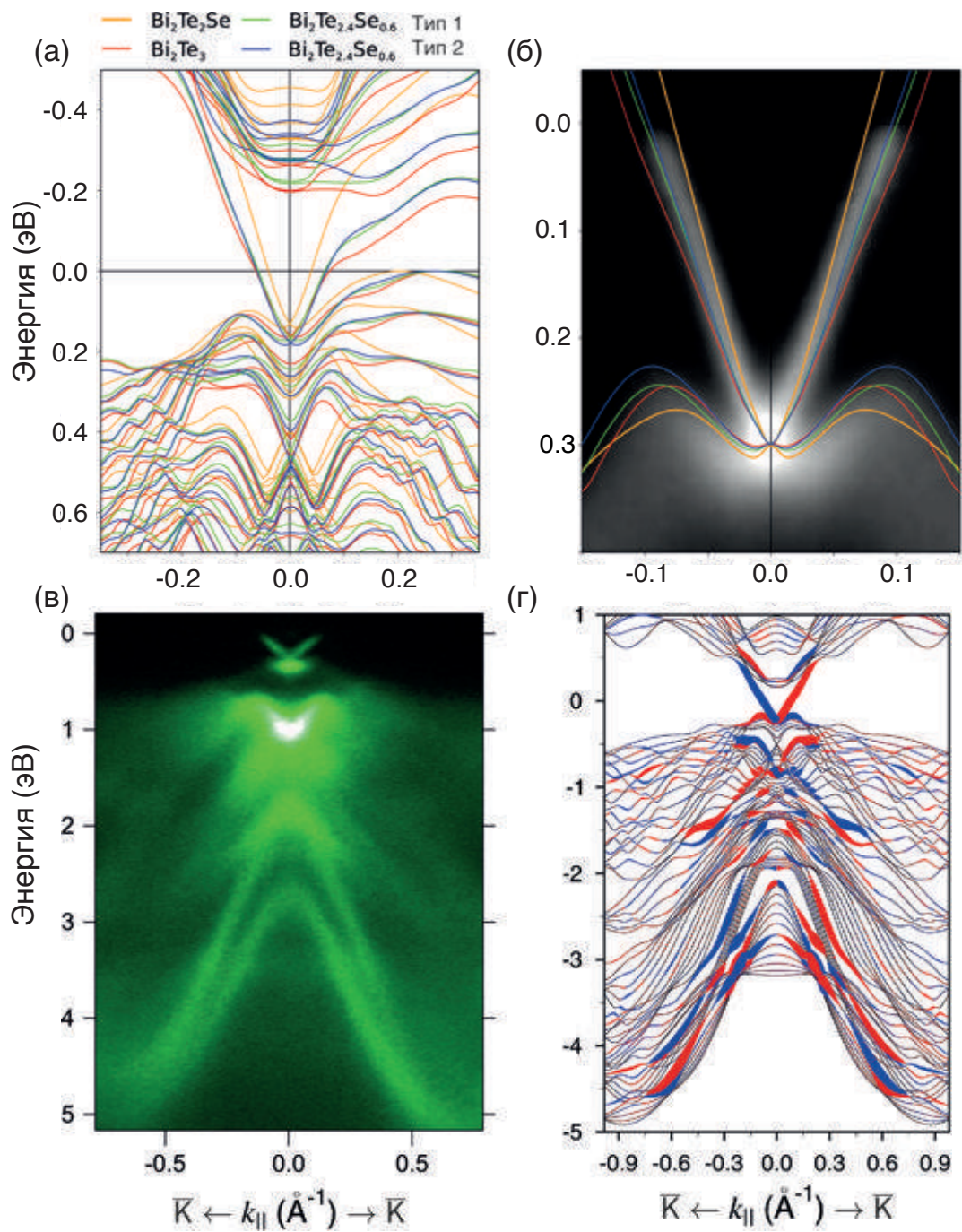


Рисунок 4.3: (а) Рассчитанные при помощи метода ТФП дисперсионные зависимости галькогенидов висмута с разной концентрацией Se в области точки $\bar{\Gamma}$ и (б) расчет наложенный на ФЭСУР данные для $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$. Энергии связи точки Дирака в расчете сдвинуты в соответствии с экспериментальным положением. (в) ФЭСУР зонная структура в широком диапазоне энергий и (г) ТФП расчет в том же диапазоне. Расчеты проведены группой проф. Чулкова.

Легко видеть линейную дисперсионную зависимость верхнего конуса Дирака и искаженное поведение нижней части. При этом, вблизи точки Дирака карта представляет собой окружность, в соответствии с поведением Дираковских фермионов. Однако при приближении к уровню Ферми наблюдаются гексагональные искажения, и поверхность Ферми описывается шестиугольником. Данный эффект был рассмотрен в Главе 1, носит название “варпинг” и связан с взаимодействием топологических состояний и зоны проводимости.

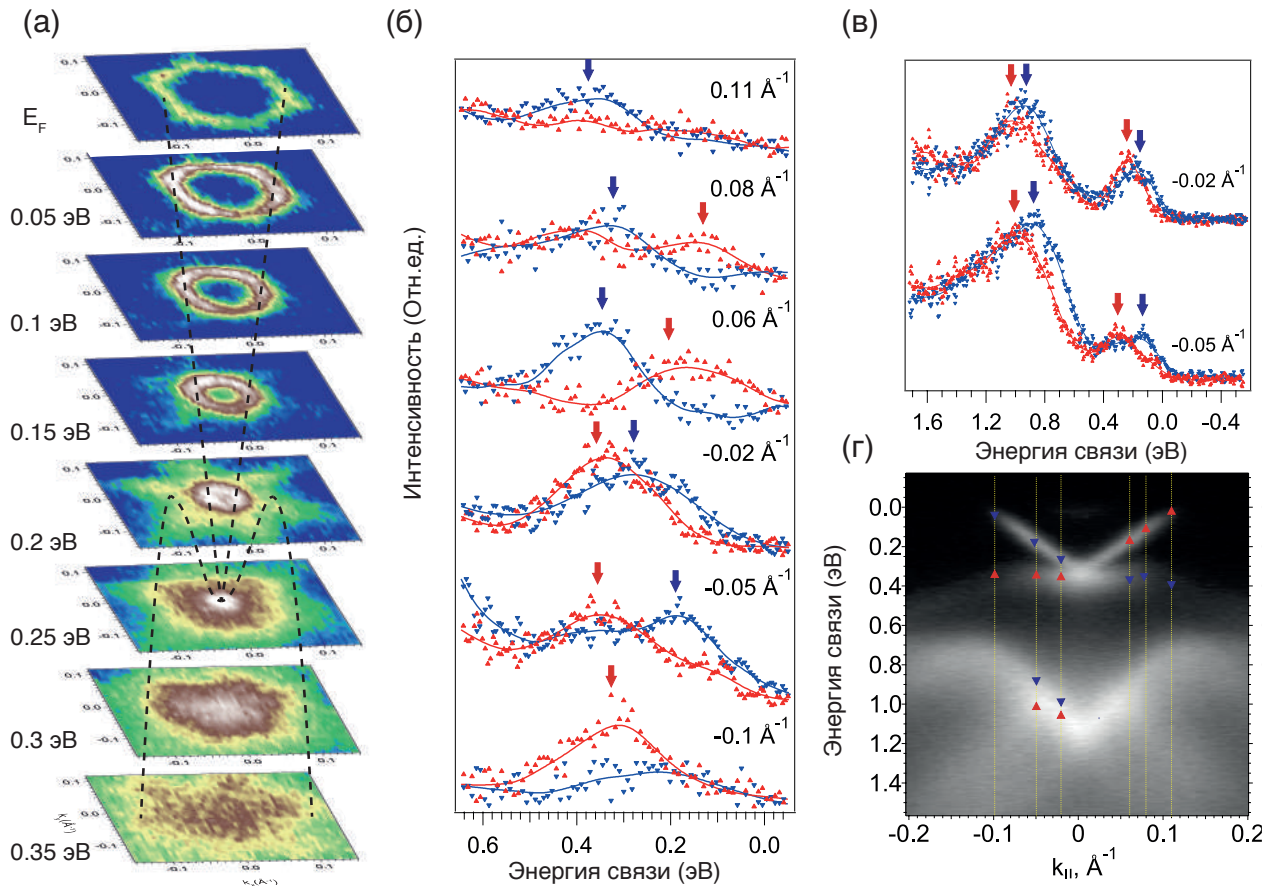


Рисунок 4.4: (а) ФЭСУР карты в k пространстве для $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ при постоянной энергии, отмеченной справа. (б, в) Спин-разрешенные ФЭСУР спектры с разными энергетическими диапазонами полученные для углов эмиссии, отмеченных на (г). (г) ФЭСУР данные с отмеченными спин-поляризованными пиками. Измерения проведены с использованием энергии фотонов 52 эВ.

С целью экспериментального изучения спиновой структуры поверхностных топологических и тривиальных состояний системы $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ были измерены ФЭСУР спектры со спиновым разрешением. На рисунке 4.4б приведены спин-разрешенные данные для конуса Дирака, с измерением проекции поляризации в плоскости, перпендикулярно волновому вектору. Легко видеть что топологические состояния спин-поляризованы причем спин ин-

вертируется при смене знака волнового вектора. Вблизи точки Дирака наблюдается вырождение состояний, в соответствии с требованием симметрии обращения времени. Данные измерения подтверждают геликоидальный характер спиновой структуры конуса Дирака. На рис. 4.4в представлены спектры со спиновым разрешением в большом диапазоне энергий. В спектрах наблюдается спин-расщепленная особенность, которую можно отнести к состоянию двумерного электронного газа на поверхности ТИ. При этом спиновое расщепление увеличивается с ростом волнового вектора. Как видно из рисунка 4.4г это состояние имеет параболический характер дисперсии в области точки $\bar{\Gamma}$. На основании спин-разрешенных и спин-интегрированных данных можно заключить о спиновом расщеплении типа Рашба для двумерного электронного газа.

4.2 3D топологические изоляторы $\text{PbBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$ и $\text{PbBi}_4\text{Te}_4\text{Se}_3$

Помимо варьирования стехиометрии другим перспективным направлением в создании новых 3D топологических изоляторов стало обнаружение топологических свойств у Pb-содержащих соединений PbBi_2Te_4 и PbBi_4Te_7 . [128, 129] Их атомная структура оказывается более сложной чем у халькогенидов висмута вследствие дополнительного слоя свинца. При этом выявлена широкая объемная запрещенная зона этих соединений (около 0.23 эВ) и Дираковский конус топологических состояний, расположенный внутри запрещенной зоны. Обнаружено, что положение точки Дирака существенно смещено в сторону увеличения энергии связи (0.5 эВ) что приводит к увеличению поверхности Ферми для топологических состояний и, соответственно, плотности носителей заряда. В соединении PbBi_4Te_7 показано что вследствие чередующейся блочной атомной структуры топологические состояния могут пространственно локализоваться не в приповерхностном блоке, а во втором и третьем. Такие состояния оказываются дополнительно защищенными от возмущений на поверхности, что может быть эффективно использовано для применения в устройствах электроники. Путем добавления четвертого элемента, Se, можно варьировать величину запрещенной зоны и положение точки Дирака в целях достижения лучших поверхностных транспортных свойств. В данном параграфе будет изучена электронная и спиновая структура соединений $\text{PbBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$ и $\text{PbBi}_4\text{Te}_4\text{Se}_3$, и проанализированы механизмы для ее управления.

Pb-содержащие топологические изоляторы имеют схожую с Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 слоистую кристаллическую структуру, отличающуюся наличием семислойных блоков, разделенных ван-

дер-Ваальсовым промежуток. На рисунке 4.5а представлена структура соединений типа $PbBi_2Te_{4-x}Se_x$ (слева) и $PbBi_4Te_{7-x}Se_x$ (справа). При большей концентрации Pb (слева) формируются только семислойные блоки, в которых в центральном слое лежат атомы свинца. При сколе такого кристалла, который разрывает ван-дер-Ваальсову связь, образовавшиеся террасы должны быть эквивалентны, так как терминированы одинаковыми семислойниками. В случае меньшей концентрации Pb (справа) при росте кристалла образуются семислойные блоки, чередующиеся с пятислойными, характерными для Bi_2Te_3 . Скалывая такой кристалл ожидается появления двух неэквивалентных террас, терминированных пяти- и семислойными блоками. Более того, оказывается что каждая из террас характеризуется своим положением конуса Дирака и пространственной локализацией топологических состояний.

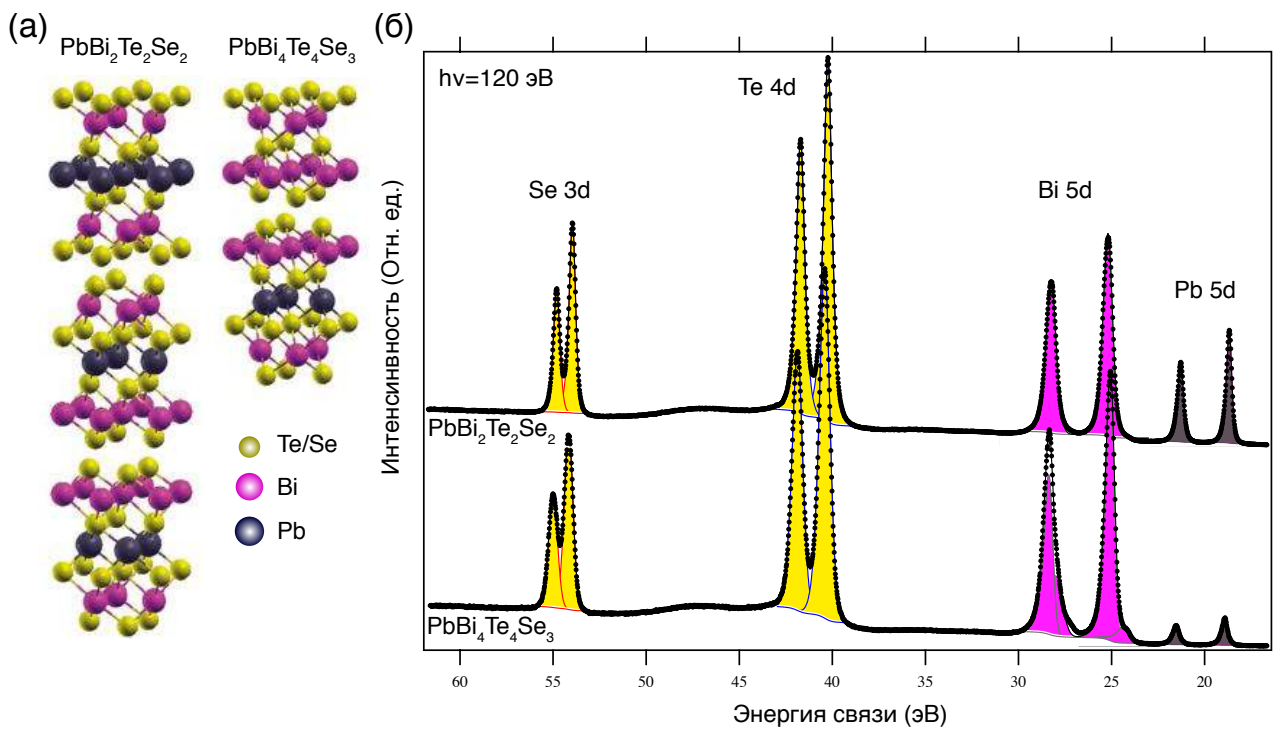


Рисунок 4.5: (а) Атомная структура соединений $PbBi_2Te_2Se_2$ (слева) и $PbBi_4Te_4Se_3$ (справа). (б) ФЭС спектры для кристаллов $PbBi_2Te_2Se_2$ (вверху) и $PbBi_4Te_4Se_3$ (внизу) измеренные при энергии фотонов 120 эВ в направлении нормальной эмиссии фотоэлектронов.

С целью характеристики систем $PbBi_2Te_2Se_2$ и $PbBi_4Te_4Se_3$ были измерены ФЭС спектры основных уровней при энергии фотонов 120 эВ, представленные на рис 4.5б. В спектрах присутствуют линии 3d и 4d халькогенов и 5d уровни висмута и свинца. Вследствие разной концентрации Pb атомов в соединениях легко видеть более высокую относительную интенсивность Pb 5d линии для $PbBi_2Te_2Se_2$. Положения пиков Te 3d, Se 4d и Bi 5d сдвинуты в разные стороны для разных материалов, что можно объяснить отличающимися химиче-

скими связями в пяти- и семислойных блоках. По этой же причине для линии Bi 5d также наблюдается появление плечей в соединении $\text{PbBi}_4\text{Te}_4\text{Se}_3$.

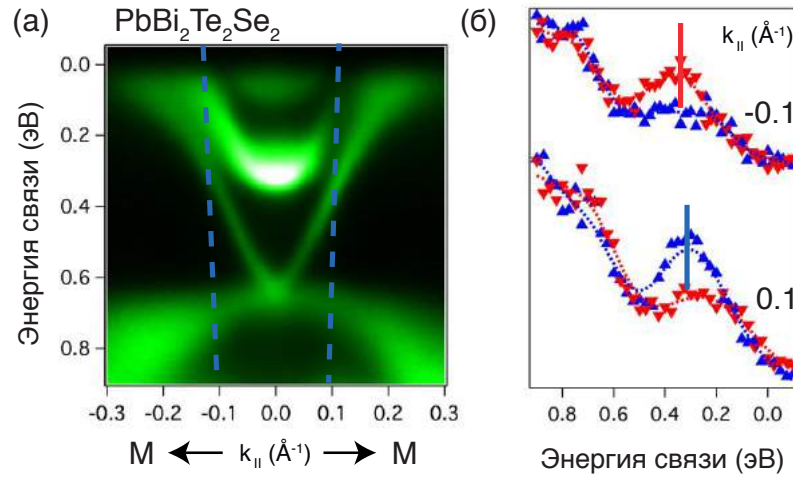


Рисунок 4.6: (а) ФЭСУР спектры системы $\text{PbBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$ снятые при энергии фотонов 25 эВ в направлении $\bar{\Gamma} - \bar{M}$. (б) Спин-разрешенные ФЭСУР спектры полученные при углах эмиссии, отмеченных пунктирными линиями на (а)

Как было отмечено выше, поведение топологических состояний в этих соединениях оказывается различным. На рис. 4.6а представлены ФЭСУР дисперсионные зависимости электронных состояний в области точки $\bar{\Gamma}$ в направлении $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ для $\text{PbBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$. Легко видеть конус Дирака, локализующийся с объемной запрещенной зоне. При этом положение точки Дирака составляет 0.61 эВ, что существенно больше чем в Bi_2Te_3 или PbBi_2Te_4 . Вследствие такого сильного допинга “варпинг” эффекты становятся ярко выраженными, на рисунке легко видеть искажение линейной дисперсии и уширение топологических состояний при приближении к уровню Ферми. Также на рисунке видны параболические состояния зоны проводимости, с энергией связи 0.3 эВ в точке $\bar{\Gamma}$ и непосредственно вблизи уровня Ферми. Спин-разрешенные измерения, показанные на рис. 4.6б демонстрируют явную спиновую поляризацию топологических состояний, и отсутствие спиновой структуры у состояний зоны проводимости.

Для более детального изучения дисперсионных зависимостей и их сравнения с соединением $\text{PbBi}_4\text{Te}_4\text{Se}_3$ были получены ФЭСУР спектры при разных энергиях фотонов в направлении $\bar{\Gamma} - \bar{K}$, показанные на рис.4.7а-в. Видно, что в $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ направлении искажения линейной дисперсии практически отсутствуют, по аналогии с другими 3D топологическими изоляторами. Использование разных энергий фотонов позволяет разделить вклады от разных со-

стояний, а также оценить их относительную пространственную локализацию. При энергии фотонов 60 эВ глубина свободного пробега фотоэлектронов минимальна, и составляет 5-10 Å, и в спектре наиболее интенсивными оказываются топологические поверхностные состояния с максимумом в точке Дирака. При понижении энергии фотонов глубина свободного пробега увеличивается, и как следствие при $h\nu=17$ эВ в спектре более яркими становятся объемные особенности - валентная зона и зона проводимости.

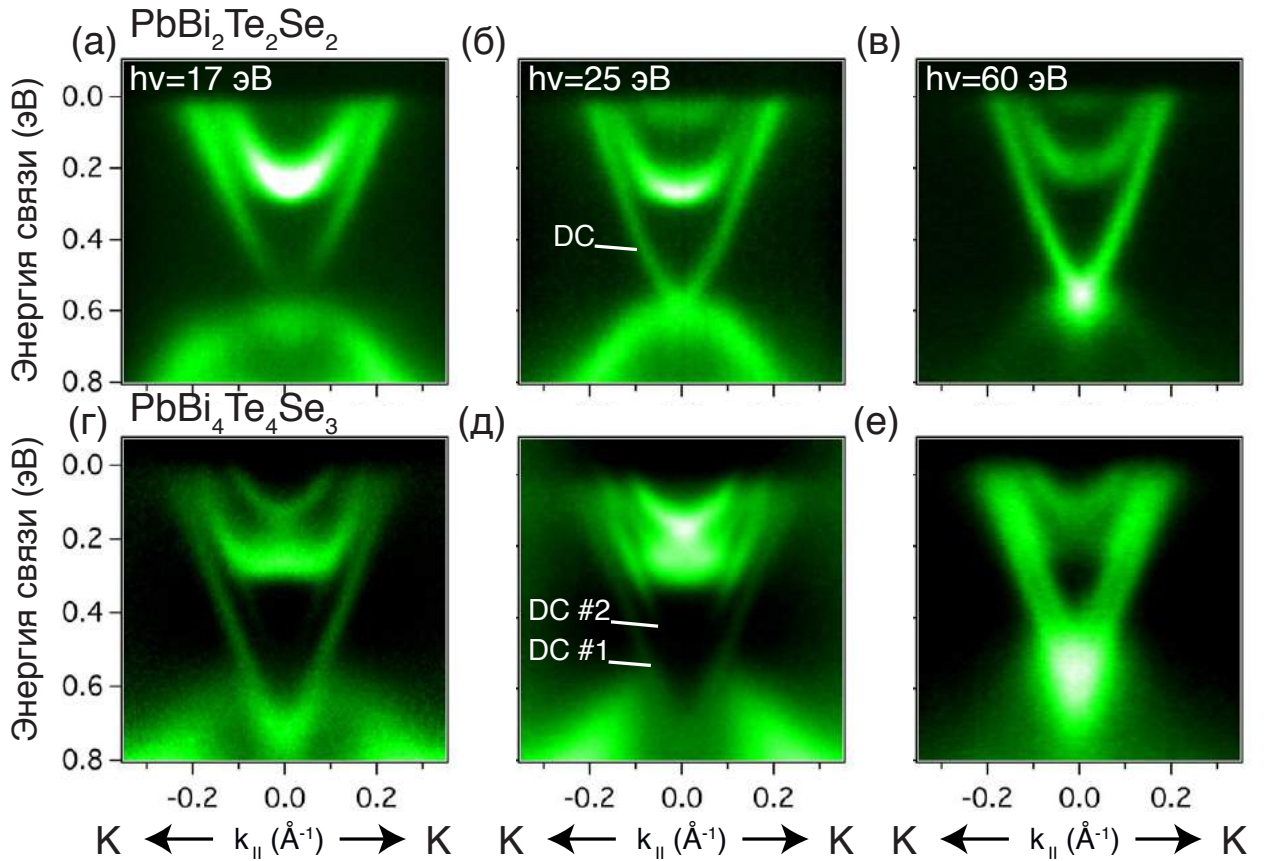


Рисунок 4.7: (а) ФЭСУР спектры системы $PbBi_2Te_2Se_2$ снятые при энергиях фотонов 17, 25 (б) и 60 эВ (в) в направлении $\bar{\Gamma} - \bar{K}$. (г-е) То же для системы $PbBi_4Te_4Se_3$

На рисунках 4.7г-д представлены аналогичные ФЭСУР дисперсионные зависимости соединения $PbBi_4Te_4Se_3$. Легко видеть, что в спектрах имеет место два Дираковских конуса с разным положением точки Дирака. Конус обозначенный как DC #1 имеет энергию связи $\simeq 0.7$ эВ в точке $\bar{\Gamma}$, в то время как DC #2 около 0.55 эВ. Появление такой структуры связано с наличием на поверхности после скола кристалла двух типов террас - терминированных пяти- или семислойными блоками. Каждая терраса имеет свое положение точки Дирака, причем пространственная локализация топологических состояний также оказывается разной. Как показано в работе [128] в соединениях похожего типа если приповерхностный блок

семислойный, то плотность топологических состояний в основном сосредоточена в нем. В случае пятислоя приповерхностного блока, топологическое состояние сдвигается глубже в объем кристалла, локализуясь в основном во втором, семислойном, блоке.

Действительно, при анализе интенсивностей ФЭСУР данных можно сравнить пространственную локализацию двух типов топологических состояний. При $h\nu=60$ эВ, то есть наиболее поверхностной энергии, видны оба Дираковских конуса с приблизительно равной интенсивностью. Однако при использовании энергии фотонов 17 эВ легко видеть что ДС #1 становится существенно ярче чем ДС #2. Отсюда можно заключить о более глубокой локализации конуса Дирака имеющего более высокую энергию связи.

4.3 Бислой Vi на поверхности $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ сформированный прогревом системы

Помимо исследования разных типов 3D топологических изоляторов в последнее время возрастает интерес к формированию и изучению контакта 2D и 3D топологических изоляторов с целью применения в современной нанoeлектронике. В обзоре литературы было продемонстрировано что одним из наиболее перспективных 2D ТИ является ультратонкая пленка висмута, толщиной в два слоя, так называемый бислой Vi. Более того, недавно был предложен очень эффективный метод создания пленок Vi на поверхности 3D ТИ – путем прогрева теллурида висмута в сверхвысоком вакууме. [93] В данном параграфе будут рассмотрены особенности морфологии поверхности, электронной и спиновой структуры бислоя Vi полученного путем прогрева 3D ТИ $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$.

С целью изучения изменений морфологии поверхности при прогреве системы были произведены СТМ измерения в ресурсном центре Физические Методы Исследования Поверхности при помощи сотрудников центра. Панорамное СТМ изображение полученное для чистой свежесколотой поверхности $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ представлено на рисунке 4.8а. Легко видеть, что при сколе образуются сравнительно большие однородные и гладкие участки поверхности. При этом также наблюдается наличие ступенек, что характерно для слоистых монокристаллов. Путем построения профиля сечения поверхности можно оценить перепад высоты на ступеньках. Профиль вдоль пунктирной линии представлен на рис. 4.8е, вверху, откуда можно заключить что высота ступенек оказывается около 9-10 Å. Такой перепад соответствует высоте одного пятислоя блока, обозначенного QL (quintuple layer) в халькогенидах висмута. [127]

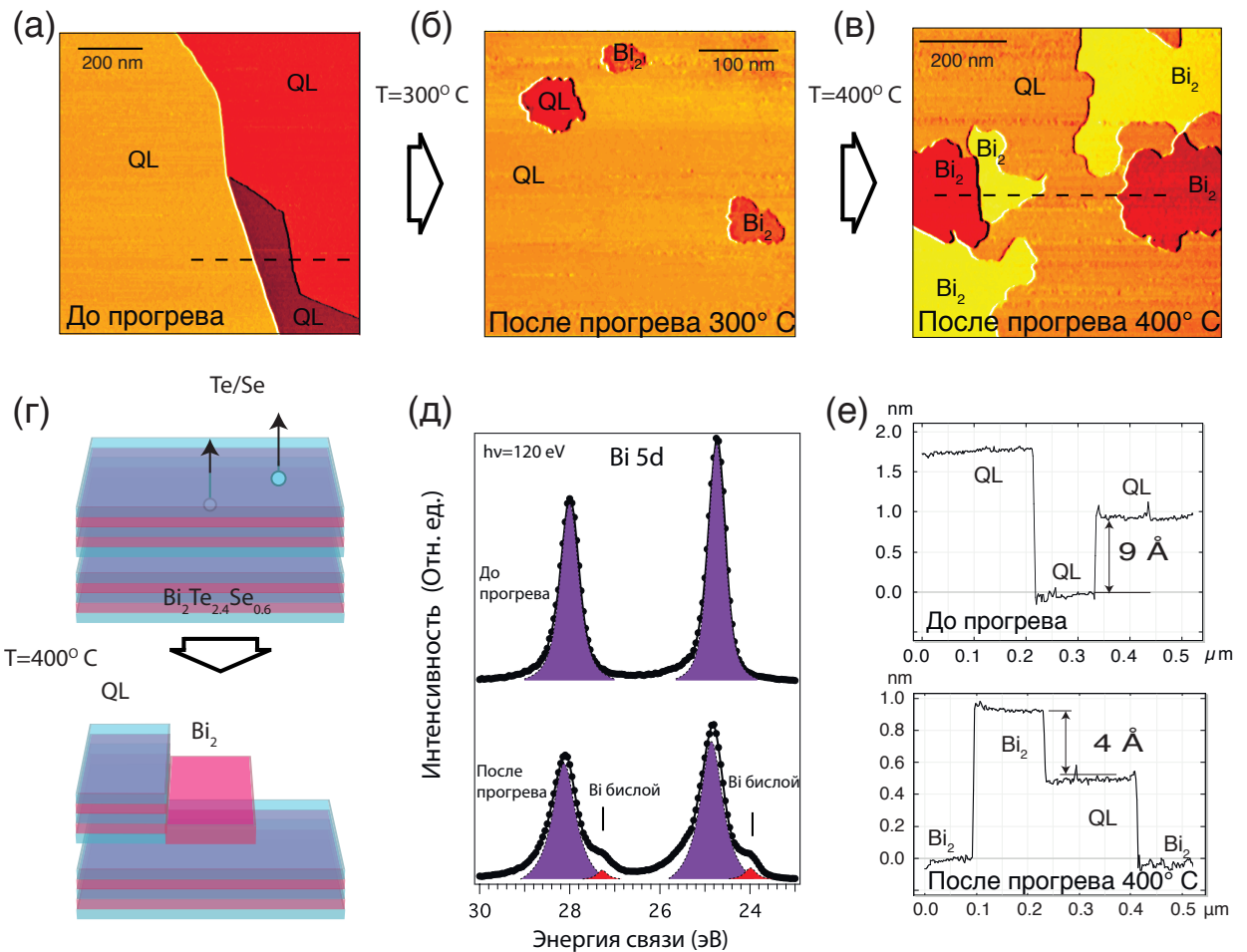


Рисунок 4.8: (а) Панорамные СТМ изображения для чистой поверхности $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ (Напряжение на образце $+1.32\text{ В}$, туннельный ток 5 нА), (б) поверхности после прогрева 300°C (Напряжение на образце $+1.34\text{ В}$, туннельный ток 10 нА) и (в) после прогрева 400°C (Напряжение на образце $+1.34\text{ В}$, туннельный ток 5 нА). (г) Схематичные изображения формирования бислоя Bi на поверхности образца. (д) ФЭС спектры основных уровней измеренные при нормальной эмиссии до (вверху) и после прогрева (внизу). (е) Профили вдоль линий, отмеченных на (а) (вверху) и (в) (внизу).

На поверхности структура пятислойных блоков может быть существенно изменена путем прогрева образца. В работах [93, 94] было продемонстрировано что при прогреве Bi_2Te_3 до $400\text{-}450^\circ\text{C}$ атомы теллура в поверхностном блоке десорбируются с поверхности, так что остается только два слоя висмута. Атомы висмута могут диффундировать по поверхности и интеркалироваться в ван-дер-Ваальсов промежуток. Однако авторами было показано что большая часть атомов формирует бислоем Bi на поверхности образца. Такое поведение можно объяснить также фазовым переходом на поверхности теллурида висмута, при котором энергетически выгоднее становятся соединения содержащие бислоем Bi , в соответствии с фазовой диаграммой. [130]

Аналогичное поведение можно ожидать для кристалла $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$, для его исследования были измерены СТМ изображения после двух стадий прогрева 300°C и 400°C , представленные на рис. 4.8б и в, соответственно. Прогрев системы осуществлялся в сверхвысоком вакууме в течение 10 минут непосредственно после измерения свежесколотого образца. После прогрева до 300°C на рисунке (б) видно что помимо плоских террас обусловленных не измененным пятислойным блоком на поверхности возникают области в виде углублений разной высоты. Одни имеют перепад высот $9\text{-}10\text{ \AA}$ по отношению к не измененному QL , и соответствуют областям где приповерхностный QL полностью разрушился, и на поверхности виден нижний пятислойный блок. Другие углубления имеют перепад $\simeq 6\text{ \AA}$, и могут соответствовать областям где атомы Te и Se десорбировались, оставив бислоем Bi лежащим на нижнем пятислойном блоке. Действительно, высота бислоя висмута на халькогенидах висмута составляет около 4 \AA . [85, 89, 93, 94] Диаметр образовавшихся углублений составляет $20\text{-}100\text{ нм}$ и увеличивается с ростом температуры.

После прогрева образца до 400°C верхний пятислойный блок практически полностью исчезает, оставляя большие террасы покрытые бислоем Bi . Как видно из рисунка 4.8в помимо террас Bi бислоя возникших вследствие разрушения верхнего QL , в нижнем QL также начинают появляться углубления вследствие удаления Te/Se атомов. На профиле сечения поверхности вдоль пунктирной линии, представленного на рис. 4.8е (внизу) легко видеть что высота областей с Bi бислоем действительно составляет 4 \AA . Размер висмутовых островков оказывается довольно большим, до 1 микрона .

На рисунке 4.8в приведена схема разрушения поверхностного пятислойного блока и формирования Bi бислоя. Образование Bi бислоя можно также выявить при помощи ФЭС основных уровней. На рисунке 4.8д представлены спектры $\text{Bi } 5d$ уровня до (вверху) и после (внизу) прогрева до 400°C измеренные при нормальной эмиссии фотоэлектронов и энергии фотонов 120 эВ . Положение пиков и ширина линии $\text{Bi } 5d$ до прогрева образца соответствуют чистой

поверхности халькогенидов висмута и пятислойному блоку на поверхности. [131] После прогрева легко видеть что появляются дополнительные особенности, имеющие меньшую на $\simeq 1$ эВ энергию связи. Как показано в работе [131] такое положение пиков соответствует бислою висмута, расположенному на пятислойном блоке.

Для изучения электронной структуры системы были измерены ФЭСУР спектры до и после прогрева. На рисунке 4.9а, б представлены фотоэлектронные спектры снятые до и после прогрева в направлении $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ первой поверхностной зоны Бриллюэна. Данные представлены в виде второй производной $N^2(E)/dE^2$ от измеренных спектров. Первоначальная система характеризуется явно выраженными топологическими поверхностными состояниями, которые имеют вид Дираковского конуса с энергией связи в точке Дирака 0.34 эВ (рис. 4.9а). Спектры были получены после выдержки поверхности образца в вакууме, вследствие чего точка Дирака сдвинулась в сторону увеличения энергии связи по сравнению с данными приведенными в параграфе 1. Также вследствие температурного размытия на уровне Ферми можно видеть особенность, принадлежащую зоне проводимости.

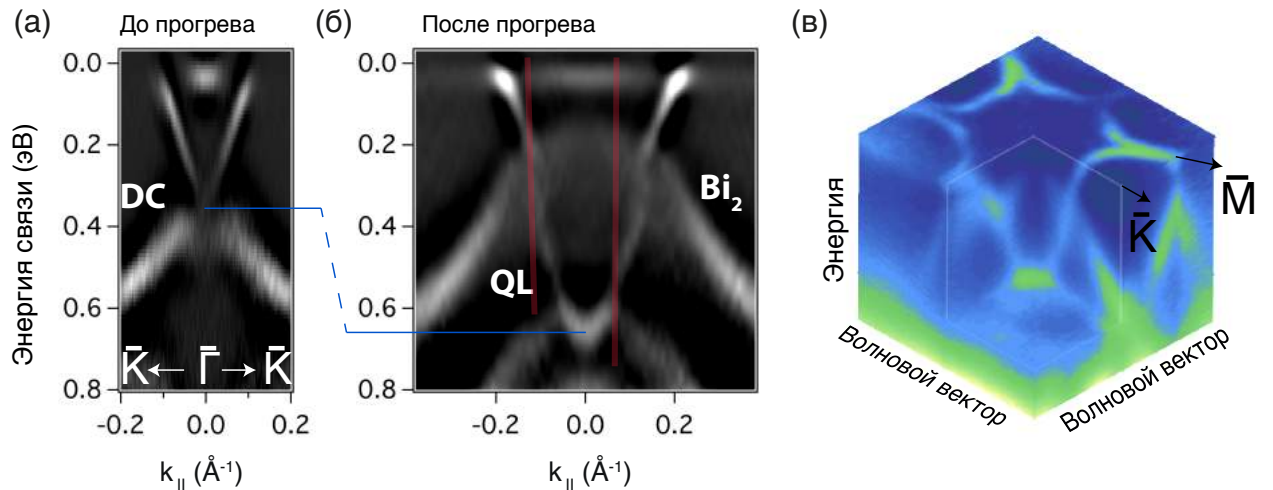


Рисунок 4.9: (а) ФЭСУР данные в виде второй производной $N^2(E)/dE^2$ от измеренных спектров для $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ до и (б) после прогрева. (в) Карты ФЭСУР данных в двух направлениях волнового вектора для системы после прогрева. Данные получены при энергии фотонов 17 эВ.

После прогрева до 400°C (рис. 4.9б) структура Дираковского конуса претерпевает значительные изменения. Как видно из рисунка, электронная структура прогретой системы характеризуется двумя типами состояний. Первый тип – состояния, имеющие электронную, близкую к параболической дисперсию и проходящими от 6.2 эВ в $\bar{\Gamma}$ точке до уровня Ферми

при $k_{\parallel} \simeq 0.2 \text{ \AA}^{-1}$. Второй тип состояний является дырочным и расположен в области энергий связи от $\simeq 0.1 \text{ эВ}$ в $\bar{\Gamma}$ точке до 0.6 эВ при $k_{\parallel} \simeq 0.4 \text{ \AA}^{-1}$. Таким образом, первый тип состояний новой системы можно отнести к неразрушенным пятислойным блокам, которые оказались отделен от объема включениями висмута, вследствие чего точка Дирака сместилась в сторону больших энергий связи на 0.35 eV . Ранее было показано что при увеличении ван-дер-Ваальсова промежутка точка Дирака в халькогенидах висмута смещается в сторону увеличения энергии связи. [127] Второй, дырочный тип относится к бислою висмута в соответствии с теоретическими расчетами для похожих структур – бислою висмута на поверхности Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 . [85, 89] Комбинация дырочных состояний бислоя висмута с электронными состояниями 3D ТИ делает возможным существование встроенного p-n перехода на поверхности образца.

Для получения полной информации о дисперсии электронных состояний в прогретом $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ были измерены ФЭСУР спектры в двух направлениях волнового вектора. Они представлены в виде 3D карты на рисунке 4.9в. На рисунке хорошо видны дырочные состояния бислоя, не достигающих до уровня Ферми в $\bar{\Gamma}$ точке, а также электроноподобные состояния не разрушенного пятислойного блока. При уменьшении энергии связи наблюдаются сильные гексагональные искажения этого состояния, которые можно объяснить теми же причинами что и “варпинг” эффект для топологических состояний – взаимодействием с объемными состояниями зоны проводимости. Исходя из полученных данных можно оценить различия групповых скоростей на уровне Ферми при различных направлениях: в направлении $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ ее значение ($4.6 \times 10^5 \text{ м/с}$) сравнимо по величине со скоростями в $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ до прогрева и других материалах таких как Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 . В то же время $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ направлении “варпинг” приводит к уменьшению дисперсии, так что на уровне Ферми групповая скорость оказывается равной нулю. Качественно данный эффект можно наблюдать на рисунке 4.9в в виде лучей в направлении $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ при срезе постоянной энергии. Такое поведение может привести к ярковыраженной анизотропии проводимости, и генерации спин поляризованных токов в определенных направлениях.

На рисунках 4.9б и в в местах пересечения двух типов состояний наблюдаются искажения дисперсий обеих особенностей, что можно объяснить гибридизацией состояний бислоя и не разрушенного пятислойного блока. Для более детального анализа электронной структуры группой проф. Чулковы были проведены ТФП расчеты дисперсионных зависимостей бислоя висмута, лежащего на одном пятислойном блоке $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$. Результаты расчетов в направлениях $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ и $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ представлены на рисунке 4.10а с наложенными экспериментальными ФЭСУР зависимостями. Наблюдается качественное согласие теории и эксперимента,

на обеих зависимостях наблюдается параболическое электроподобное состояние, принадлежащее пятислойному блоку, и дырочные состояния бислоя Bi . Однако эффекты гибридизации и появление локальных запрещенных зон оказываются более яркими в рассчитанной зонной структуре чем в эксперименте. Данное несоответствие можно объяснить наличием в прогретом $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ на поверхности террас, терминированных пятислойными блоками без бислоя висмута, а также присутствием дефектов разного рода.

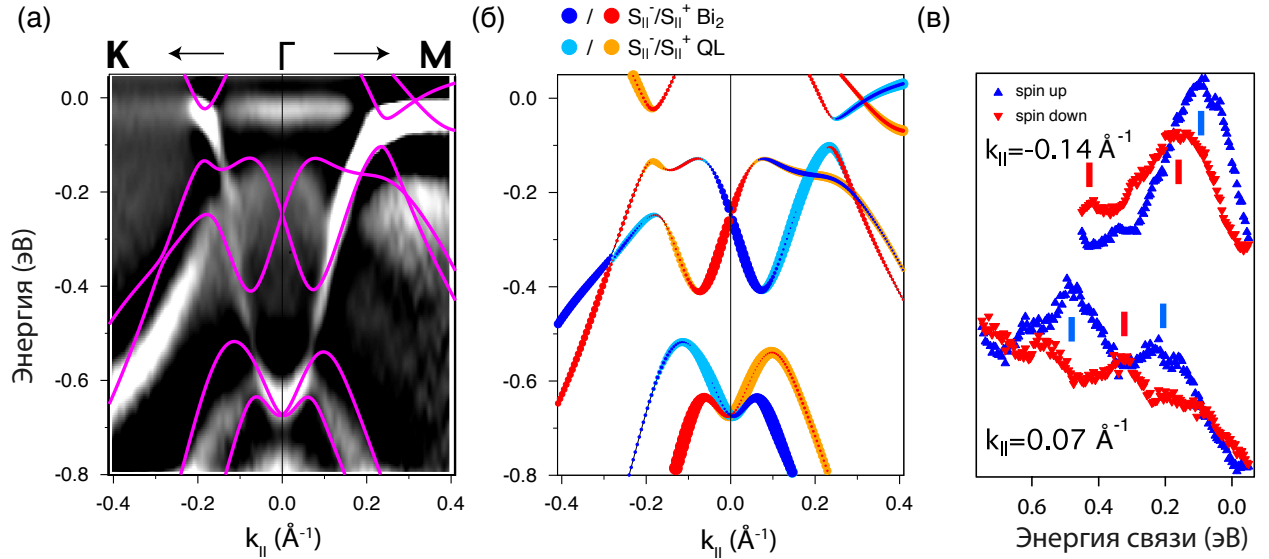


Рисунок 4.10: (а) ФЭСУР данные в $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ и $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ направлениях в виде второй производной $N^2(E)/dE^2$ от измеренных спектров для $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ после прогрева и наложенный ТФП расчет зонной структуры бислоя Bi на одном пятислойном блоке $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$. (б) Рассчитанная спиновая поляризация и пространственная локализация плотности состояний в системе. Расчеты проведены группой проф. Чулкова. (в) Экспериментальные спин-разрешенные ФЭСУР спектры полученные для углов эмиссии, отмеченных на рис. 4.9.

Рассчитанная спиновая поляризация состояний в системе бислоя $\text{Bi}/1 \text{ QL } \text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ представлена на рисунке 4.10б. На рисунке символы также разделены по локализации в бислое и пятислойном блоке, соответственно. Легко видеть, что дырочные состояния висмута оказываются спин-расщепленными, состояние QL поляризовано по спину, а в местах гибридизации наблюдаются спин-зависимые эффекты непересечения. Экспериментальные спин-разрешенные спектры снятые при двух углах эмиссии, которые отмечены на рис.4.9б показаны на рис. 4.10в. Видно что состояния бислоя и пятислойного блока действительно оказываются спин-поляризованными, однако вследствие меньшей гибридизации представляется более трудным разрешить структуру полученную в расчете на рис. 4.10б.

Таким образом, путем изменения состава или термическим воздействием можно управлять электронной и спиновой структурой поверхностных состояний топологических изоляторов. Для практического применения соединений в устройствах спинтроники и квантовых компьютеров оказывается важным ряд параметров, которые можно получить из анализа полученных ФЭСУР данных. К этим параметрам относятся: групповая скорость электронов на уровне Ферми, положение точки Дирака и плотность поверхностных носителей заряда. Групповая скорость электронов направления $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ оказывается близкой для рассмотренных материалов, и равной $4.6 \pm 0.2 \times 10^5$ м/с. В то же время плотность поверхностных носителей заряда, которая пропорциональна площади поверхности Ферми и, соответственно квадрату волнового вектора на уровне Ферми существенно различается для разных соединений. В таблице 4.1 приведены основные параметры конуса Дирака в различных материалах, рассмотренных в данной работе в сравнении с хорошо изученными системами [74, 129]. Легко видеть что управление положением точки Дирака осуществляется в широком диапазоне энергий от 0.1 до 0.7 эВ. При этом максимальный волновой вектор Ферми принадлежит соединению $\text{PbBi}_4\text{Te}_4\text{Se}_3$ что свидетельствует о повышенной поверхностной проводимости, и представляется перспективным для спин-транспортных приложений.

Система	E_D точки Дирака, эВ	k_F в направлении $\bar{\Gamma} - \bar{K}$, \AA^{-1}
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$	0.30	0.10
$\text{PbBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$	0.61	0.25
$\text{PbBi}_4\text{Te}_4\text{Se}_3$	0.55 и 0.70	0.20 и 0.30
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ после прогрева	0.62*	0.25
Bi_2Te_3	0.1-0.35	0.05-0.12
PbBi_2Te_4	0.47	0.15

Таблица 4.1: Параметры Дираковского конуса в различных 3D топологических изоляторах. Звездочкой отмечено положение минимума параболического состояния.

4.4 Выводы к главе 4

В данном разделе подробно охарактеризованы свойства трехмерных топологических изоляторов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$, $\text{PbBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$ и $\text{PbBi}_4\text{Te}_4\text{Se}_3$ а также бислоя Bi , образующегося в результате кратковременного прогрева $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$.

1. При помощи метода ФЭСУР изучена электронная структура соединения $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$, показано наличие конуса Дирака, сформированного топологическими поверхностными состояниями и выявлено что точка Дирака и уровень Ферми лежат в объемной запрещенной зоне материала. Анализ спин-разрешенных ФЭСУР данных продемонстрировал спиновую поляризацию топологических состояний и геликоидальный характер спиновой структуры Дираковского конуса.
2. На основании данных ФЭС установлено наличие конуса Дирака в Pb-содержащих материалах $\text{PbBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$ и $\text{PbBi}_4\text{Te}_4\text{Se}_3$ и выявлены глубокие положения точек Дирака – 0.6 и 0.7 эВ соответственно. Обнаружено наличие двух конусов Дирака в соединении $\text{PbBi}_4\text{Te}_4\text{Se}_3$, что удалось объяснить присутствием двух типов террас на поверхности образца и подтвердить ФЭС данными для основных уровней.
3. Продемонстрировано образование островков 2D топологического изолятора - бислоя Bi на поверхности $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ при прогреве системы при помощи СТМ измерений. Анализ ФЭСУР данных показал наличие дырочных состояний, соответствующих бислою Bi , а также замену конуса Дирака электроподобным состоянием с максимумом энергии связи при 6.2 эВ в точке $\bar{\Gamma}$ вследствие изменения атомной структуры на поверхности. Выявлена спиновая поляризация сформированных состояний и эффекты гибридизации между ними.

Заключение

В работе представлены результаты экспериментального исследования электронной и спиновой структуры систем на основе графена и топологических изоляторов. В качестве таких систем были выбраны два класса материалов – графен, контактирующий с тяжелыми металлами (Pb, Ir, Pt), и двух- и трехмерные топологические изоляторы с различным составом. Анализ проводился с точки зрения возможности управления уникальной структурой Дираковского конуса в этих системах и с целью эффективного применения в устройствах спинтроники и квантовых компьютеров.

Путем подбора параметров синтеза графена на монокристалле Pt(111) были выявлены условия роста преимущественно одного домена графена с кристаллической структурой, соразмерной структуре подложки. На основе ФЭСУР данных продемонстрировано наличие конуса Дирака в графене, с положением точки Дирака около 150 мэВ выше уровня Ферми. При помощи использования различных поляризаций синхротронного излучения были показаны эффекты гибридизации платиновых $5d$ и графеновых π состояний и формирование локальных запрещенных зон в электронной структуре графена. ФЭСУР исследования с разрешением по спину выявили спиновое расщепление состояний графена, причем величина расщепления оказалась зависящей от волнового вектора. В области гибридизации состояний графена и платины наблюдались спин-зависимые эффекты пересечения, которые объясняют нетривиальную спиновую структуру конуса Дирака в графене на Pt(111).

При напылении атомов Pt на графен на Ir(111) и последующем отжиге системы, методом ФЭС выявлена интеркаляция Pt атомов под графен и на основе анализа картин ДМЭ установлена их структура, повторяющая структуру подложки. Экспериментальные ФЭСУР дисперсионные зависимости демонстрируют сдвиг точки Дирака в графене после интеркаляции атомов Pt до 200 мэВ выше уровня Ферми. Детальный анализ ФЭСУР данных показал также сдвиг интерфейсных состояний подложки в сторону увеличения энергии связи внутри локальной запрещенной зоны. При этом при приближении к месту пересечения графеновых π и интерфейсных состояний наблюдались эффекты гибридизации между ними. Анализ спин-

разрешенных ФЭСУР спектров выявил наличие спин-зависимых эффектов пересечения и вариации спиновой структуры конуса Дирака. Продемонстрировано уменьшение спинового расщепления типа Рашба и увеличение расщепления вблизи уровня Ферми после интеркаляции атомов Рт.

На основе анализа ФЭС данных показана интеркаляция монослоя Рв под графен на Pt(111) после напыления Рв атомов и прогрева системы. При помощи метода ДМЭ удалось установить кристаллическую структуру Рв монослоя, в которой атомы Рв занимают эквивалентные позиции по отношению к графеновой решетке. При этом интеркаляция Рв монослоя приводит к сдвигу точки Дирака графена ниже уровня Ферми до 200 мэВ вследствие переноса заряда. ФЭСУР данные демонстрируют сдвиг π^* состояния в зону заполненных состояний, а также ослабление гибридизации платиновых и графеновых состояний. Более того, между π и π^* состояниями обнаружена запрещенная зона которая ранее была предсказана теоретически вследствие индуцированного спин-орбитального взаимодействия в графене при контакте с атомами Рв. Анализ спин-разрешенных данных подтвердил наличие спиновой структуры конуса Дирака, характерной для графена со спин-орбитальной запрещенной зоной.

Путем экспериментального исследования дисперсионных состояний валентной зоны в соединениях $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$, $\text{PbBi}_2\text{Te}_2\text{Se}_2$ и $\text{PbBi}_4\text{Te}_4\text{Se}_3$ выявлено наличие конуса Дирака, причем положение точек Дирака оказалось различным для разных материалов в широком диапазоне от 0.25 до 0.7 эВ ниже уровня Ферми. При помощи спин-разрешенной фотоэмиссии продемонстрирована спиновая поляризация конуса Дирака, и ее геликоидальный характер. На основании полученных данных сделан вывод о том, что данные соединения являются трехмерными топологическими изоляторами. При этом в электронной структуре соединения $\text{PbBi}_4\text{Te}_4\text{Se}_3$ выявлено наличие двух конусов Дирака с различной пространственной локализацией и энергией связи. На основе ФЭС данных удалось связать этот эффект с присутствием на поверхности образца после скола в вакууме двух террас с разной терминацией. Детальный анализ ФЭСУР спектров позволил получить необходимые для спин-транспортных применений параметры конуса Дирака, сформированного топологическими поверхностными состояниями.

При прогреве 3D топологического изолятора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ методом СТМ выявлена перестройка поверхностных слоев и формирование островков бислоя висмута на поверхности. Анализ ФЭСУР данных системы после прогрева подтвердил наличие дырочных состояний бислоя Bi, а также разрушение конуса Дирака с формированием электроноподобного состояния с минимумом в точке Г при энергии связи 6.2 эВ. Сравнительный анализ экспериментальных дисперсионных зависимостей с теоретической зонной структурой позволил

заклЮчить об отделении нескольких поверхностных слоев от объема образца после прогрева, что сопровождается модификацией поверхностной электронной структуры. При помощи спин-разрешенных ФЭСУР данных удалось выявить спиновую поляризацию поверхностных состояний и эффекты гибридизации между ними.

Таким образом, проведенные в работе исследования демонстрируют возможность управлять электронной и спиновой структурой графена и топологических изоляторов; и представляются автору полезными для разработки различных устройств для новых типов наноэлектроники и квантовых компьютеров.

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю – проф. Александру М. Шикину, а также всему коллективу кафедры электроники твердого тела за помощь в научной работе и полученные знания. Огромное спасибо Артему Г. Рыбкину и сотрудникам ресурсного центра СПбГУ “Физические методы исследования поверхности” за предоставленную возможность проведения экспериментов на мировом уровне и помощь в организации работы. Отдельную благодарность автор выражает проф. Евгению В. Чулкову и членам его научного коллектива за обсуждение результатов и проведенные расчеты, а также Олегу Е. Терещенко за предоставленные образцы высокого качества.

Литература

1. *Shikin A. M., Klimovskikh I. I., Ereemeev S. V., Rybkina A. A., Rusinova M. V., Rybkin A. G., Zhizhin E. V., Sánchez-Barriga J., Varykhalov A., Rusinov I. P., Chulkov E. V., Kokh K. A., Golyashov V. A., Kamyshlov V., Tereshchenko O. E.* Electronic and spin structure of the topological insulator $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ // *Phys. Rev. B.* — 2014. — Vol. 89. — P. 125416.
2. *Klimovskikh I. I., Tsirkin S. S., Rybkin A. G., Rybkina A. A., Filianina M. V., Zhizhin E. V., Chulkov E. V., Shikin A. M.* Nontrivial spin structure of graphene on Pt(111) at the Fermi level due to spin-dependent hybridization // *Phys. Rev. B.* — 2014. — Vol. 90. — P. 235431.
3. *Klimovskikh I. I., Vilkov O., Usachov D. Yu., Rybkin A. G., Tsirkin S. S., Filianina M. V., Bokai K., Chulkov E. V., Shikin A. M.* Variation of the character of spin-orbit interaction by Pt intercalation underneath graphene on Ir(111) // *Phys. Rev. B.* — 2015. — Vol. 92. — P. 165402.
4. *Klimovskikh I. I., Otrokov M. M., Voroshnin V. Y., Sostina D., Petaccia L., Di Santo G., Thakur S., Chulkov E. V., Shikin A. M.* Spin-orbit coupling induced gap in graphene on Pt(111) with intercalated Pb monolayer // *ACS Nano.* — 2017. — Vol. 11. — P. 368.
5. *Филянина М.В., Климовских И.И., Еремеев С.В., Рыбкина А.А., Рыбкин А.Г., Жижин Е.В., Петухов А.Е., Русинов И.П., Кох К.А., Чулков Е.В., Терещенко О.Е., Шикин А.М.* Особенности электронной, спиновой и атомной структуры топологического изолятора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ // *Физика твердого тела.* — 2016. — Т. 58. — С. 754.
6. *Sommerfeld A.* Atombau und Spektrallinien. — F. Vieweg, 1921.
7. *Elliott R. J.* Theory of the effect of spin-orbit coupling on magnetic resonance in some semiconductors // *Phys. Rev.* — 1954. — Vol. 96. — P. 266.
8. *Roth L. M., Lax B., Zwerdling S.* Theory of optical magneto-absorption effects in semiconductors // *Phys. Rev.* — 1959. — Vol. 114. — P. 90.

9. *Cohen M. H., Falicov L. M.* Effect of spin-orbit splitting on the Fermi surfaces of the hexagonal-close-packed metals // *Phys. Rev. Lett.* — 1960. — Vol. 5. — P. 544.
10. *Liu L.* Effects of spin-orbit coupling in Si and Ge // *Phys. Rev.* — 1962. — Vol. 126. — P. 1317.
11. *Dresselhaus G.* Spin-orbit coupling effects in Zinc Blende structures // *Physical Review.* — 1955. — Vol. 100. — P. 580.
12. *Winkler R.* Spin-orbit coupling effects in two-dimensional electron and hole systems. — Springer Berlin Heidelberg, 2003.
13. *Бычков Ю.А., Рауба Э.И.* Свойства двумерного электронного газа со снятым вырождением спектра // *Письма в ЖЭТФ.* — 1984. — Т. 39. — С. 66.
14. *LaShell S., McDougall B. A., Jensen E.* Spin splitting of an Au(111) surface state band observed with angle resolved photoelectron spectroscopy // *Phys. Rev. Lett.* — 1996. — Vol. 77. — P. 3419.
15. *Shikin A. M., Varykhalov A., Prudnikova G.V., Usachov D., Adamchuk V. K., Yamada Y., Riley J. D., Rader O.* Origin of spin-orbit splitting for monolayers of Au and Ag on W(110) and Mo(110) // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — Vol. 100. — P. 057601.
16. *Schultz M, Heinrichs F, Merkt U, Colin T, Skauli T, Løvold S.* Rashba spin splitting in a gated HgTe quantum well // *Semiconductor Science and Technology.* — 1996. — Vol. 11. — P. 1168.
17. *Ast C. R., Henk J., Ernst A., Moreschini L., Falub M. C., Pacilé D., Bruno P., Kern K., Grioni M.* Giant spin splitting through surface alloying // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — Vol. 98. — P. 186807.
18. *Nakamura H., Koga T., Kimura T.* Experimental evidence of cubic Rashba effect in an inversion-symmetric oxide // *Phys. Rev. Lett.* — 2012. — Vol. 108. — P. 206601.
19. *Ishizaka K., Bahramy M. S., Murakawa H., Sakano M., Shimojima T., Sonobe T., Koizumi K., Shin S., Miyahara H., Kimura A., Miyamoto K., Okuda T., Namatame H., Taniguchi M., Arita R., Nagaosa N., Kobayashi K., Murakami Y., Kumai R., Kaneko Y., Onose Y., Tokura Y.* Giant Rashba-type spin splitting in bulk BiTeI // *Nat Mater.* — 2011. — Vol. 10. — P. 521.

20. *Tamai A., Meevasana W., King P. D. C., Nicholson C. W., de la Torre A., Rozbicki E., Baumberger F.* Spin-orbit splitting of the Shockley surface state on Cu(111) // *Phys. Rev. B.* — 2013. — Vol. 87. — P. 075113.
21. *Haldane F. D. M.* Model for a quantum Hall effect without Landau levels: Condensed-matter realization of the "Parity Anomaly" // *Phys. Rev. Lett.* — 1988. — Vol. 61. — P. 2015.
22. *Kane C. L., Mele E. J.* Quantum spin Hall effect in graphene // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — Vol. 95. — P. 226801.
23. *Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Katsnelson M. I., Grigorieva I. V., Dubonos S. V., Firsov A. A.* Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene // *Nature.* — 2005. — Vol. 438. — P. 197.
24. *Geim A. K., Novoselov K. S.* The rise of graphene // *Nature materials.* — 2007. — Vol. 6. — P. 183.
25. *Roche S., Åkerman J., Beschoten B., Charlier J.-C., Chshiev M., Dash S. P., Dlubak B., Fabian J., Fert A., Guimarães M., Guinea F., Grigorieva I., Schönenberger C., Seneor P., Stampfer C., Valenzuela S. O., Waintal X., van Wees B.* Graphene spintronics: the European Flagship perspective // *2D Materials.* — 2015. — Vol. 2. — P. 030202.
26. *Wallace P. R.* The band theory of graphite // *Phys. Rev.* — 1947. — Vol. 71. — P. 622.
27. *Varykhalov A., Sánchez-Barriga J., Shikin A. M., Biswas C., Vescovo E., Rybkin A., Marchenko D., Rader O.* Electronic and magnetic properties of quasifreestanding graphene on Ni // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — Vol. 101. — P. 157601.
28. *Busse C., Lazić P., Djemour R., Coraux J., Gerber T., Atodiresei N., Caciuc V., Brako R., N'Diaye A. T., Blügel S., Zegenhagen J., Michely T.* Graphene on Ir(111): Physisorption with chemical modulation // *Phys. Rev. Lett.* — 2011. — Vol. 107. — P. 036101.
29. *N'Diaye A. T., Coraux J., Plasa T. N., Busse C., Michely T.* Structure of epitaxial graphene on Ir(111) // *New Journal of Physics.* — 2008. — Vol. 10. — P. 043033.
30. *Sutter P., Sadowski J. T., Sutter E.* Graphene on Pt(111): Growth and substrate interaction // *Phys. Rev. B.* — 2009. — Vol. 80. — P. 245411.
31. *Bostwick A., Ohta T., Seyller T., Horn K., Rotenberg E.* Quasiparticle dynamics in graphene // *Nat Phys.* — 2007. — Vol. 3. — P. 36.

32. *Min H., Hill J. E., Sinitsyn N. A., Sahu B. R., Kleinman L., MacDonald A. H.* Intrinsic and Rashba spin-orbit interactions in graphene sheets // *Phys. Rev. B.* — 2006. — Vol. 74. — P. 165310.
33. *Konschuh S., Gmitra M., Fabian J.* Tight-binding theory of the spin-orbit coupling in graphene // *Phys. Rev. B.* — 2010. — Vol. 82. — P. 245412.
34. *Rashba E. I.* Graphene with structure-induced spin-orbit coupling: Spin-polarized states, spin zero modes, and quantum Hall effect // *Phys. Rev. B.* — 2009. — Vol. 79. — P. 161409.
35. *Manchon A., Koo H. C., Nitta J., Frolov S. M., Duine R. A.* New perspectives for Rashba spin-orbit coupling // *Nat Mater.* — 2015. — Vol. 14. — P. 871.
36. *Shikin A. M., Rybkina A. A., Rybkin A. G., Klimovskikh I. I., Skirdkov P. N., Zvezdin K. A., Zvezdin A. K.* Spin current formation at the graphene/Pt interface for magnetization manipulation in magnetic nanodots // *Applied Physics Letters.* — 2014. — Vol. 105. — P. 042407.
37. *Huertas-Hernando D., Guinea F., Brataas A.* Spin-orbit coupling in curved graphene, fullerenes, nanotubes, and nanotube caps // *Phys. Rev. B.* — 2006. — Vol. 74. — P. 155426.
38. *Gmitra M., Kochan D., Fabian J.* Spin-Orbit coupling in hydrogenated graphene // *Phys. Rev. Lett.* — 2013. — Vol. 110. — P. 246602.
39. *Balakrishnan J., Kok Wai Koon G., Jaiswal M., Castro Neto A. H., Ozyilmaz B.* Colossal enhancement of spin-orbit coupling in weakly hydrogenated graphene // *Nat Phys.* — 2013. — Vol. 9. — P. 284.
40. *Balakrishnan J., Koon G. K. W., Avsar A., Ho Y., Lee J. H., Jaiswal M., Baek S.-J., Ahn J.-H., Ferreira A., Cazalilla M. A., Neto A. H. Castro, Özyilmaz B.* Giant spin Hall effect in graphene grown by chemical vapour deposition // *Nature Communications.* — 2014. — Vol. 5. — P. 4748.
41. *Shikin A. M., Rybkin A. G., Marchenko D., Rybkina A. A., Scholz M. R., Rader O., Varykhalov A.* Induced spin-orbit splitting in graphene: the role of atomic number of the intercalated metal and π -d hybridization // *New Journal of Physics.* — 2013. — Vol. 15. — P. 013016.
42. *Marchenko D., Varykhalov A., Scholz M. R., Bihlmayer G., Rashba E. I., Rybkin A., Shikin A. M., Rader O.* Giant Rashba splitting in graphene due to hybridization with gold // *Nature Communications.* — 2012. — Vol. 3. — P. 1232.

43. *Shikin A. M., Rybkin A. G., Marchenko D. E., Usachov D. Yu., Adamchuk V. K., Varykhalov A. Yu., Rader O.* 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 // *Physics of the Solid State*. — 2010. — Vol. 52. — P. 1515.
44. *Rybkin A. G., Shikin A. M., Marchenko D., Varykhalov A., Rader O.* Spin-dependent avoided-crossing effect on quantum-well states in Al/W(110) // *Phys. Rev. B*. — 2012. — Vol. 85. — P. 045425.
45. *Marchenko D., Sánchez-Barriga J., Scholz M. R., Rader O., Varykhalov A.* Spin splitting of Dirac fermions in aligned and rotated graphene on Ir(111) // *Phys. Rev. B*. — 2013. — Vol. 87. — P. 115426.
46. *Zhizhin E. V., Varykhalov A., Rybkin A. G., Rybkina A. A., Pudikov D. A., Marchenko D., Sánchez-Barriga J., Klimovskikh I. I., Vladimirov G. G., Rader O., Shikin A. M.* Spin splitting of Dirac fermions in graphene on Ni intercalated with alloy of Bi and Au // *Carbon*. — 2015. — Vol. 93. — P. 984.
47. *Hu J., Alicea J., Wu R., Franz M.* Giant topological insulator gap in Graphene with 5d adatoms // *Phys. Rev. Lett.* — 2012. — Vol. 109. — P. 266801.
48. *Weeks C., Hu J., Alicea J., Franz M., Wu R.* Engineering a robust quantum spin Hall state in graphene via adatom deposition // *Phys. Rev. X*. — 2011. — Vol. 1. — P. 021001.
49. *Calleja F., Ochoa H., Garnica M., Barja S., Navarro J. J., Black A., Otrokov M. M., Chulkov E. V., Arnau A., Vazquez de Parga A. L., Guinea F., Miranda R.* Spatial variation of a giant spin-orbit effect induces electron confinement in graphene on Pb islands // *Nat Phys*. — 2015. — Vol. 11. — P. 43.
50. *Brey L.* Spin-orbit coupling in graphene induced by adatoms with outer-shell p orbitals // *Phys. Rev. B*. — 2015. — Vol. 92. — P. 235444.
51. *Laughlin R. B.* Quantized Hall conductivity in two dimensions // *Phys. Rev. B*. — 1981. — Vol. 23. — P. 5632.
52. *Halperin B. I.* Quantized Hall conductance, current-carrying edge states, and the existence of extended states in a two-dimensional disordered potential // *Phys. Rev. B*. — 1982. — Vol. 25. — P. 2185.

53. Thouless D. J., Kohmoto M., Nightingale M. P., den Nijs M. Quantized hall conductance in a two-dimensional periodic potential // *Phys. Rev. Lett.* — 1982. — Vol. 49. — P. 405.
54. Klitzing K. v., Dorda G., Pepper M. New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized Hall resistance // *Phys. Rev. Lett.* — 1980. — Vol. 45. — P. 494.
55. Bernevig A. B., Hughes T. L., Zhang S.-C. Quantum spin Hall effect and topological phase transition in HgTe quantum wells // *Science.* — 2006. — Vol. 314. — P. 1757.
56. König M., Wiedmann S., Brüne C., Roth A., Buhmann H., Molenkamp L. W., Qi X.-L., Zhang S.-C. Quantum spin Hall insulator state in HgTe quantum wells // *Science.* — 2007. — Vol. 318. — P. 766.
57. Kane C. L., Mele E. J. Z_2 topological order and the quantum spin Hall effect // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — Vol. 95. — P. 146802.
58. Sheng D. N., Weng Z. Y., Sheng L., Haldane F. D. M. Quantum spin-Hall effect and topologically invariant Chern numbers // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — Vol. 97. — P. 036808.
59. Hasan M. Z., Kane C. L. Colloquium // *Rev. Mod. Phys.* — 2010. — Vol. 82. — P. 3045.
60. Bieniek M., Woźniak T., Potasz P. Study of spin-orbit coupling effect on bismuth (111) bilayer // *Acta Physica Polonica A.* — 2016. — Vol. 130. — P. 609.
61. Takayama A., Sato T., Souma S., Oguchi T., Takahashi T. One-dimensional edge states with giant spin splitting in a bismuth thin film // *Phys. Rev. Lett.* — 2015. — Vol. 114. — P. 066402.
62. Murakami S. Quantum spin Hall effect and enhanced magnetic response by spin-orbit coupling // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — Vol. 97. — P. 236805.
63. Liu Z., Liu C.-X., Wu Y.-S., Duan W.-H., Liu F., Wu J. Stable nontrivial Z_2 topology in ultrathin Bi (111) films: A first-principles study // *Phys. Rev. Lett.* — 2011. — Vol. 107. — P. 136805.
64. Wada M., Murakami S., Freimuth F., Bihlmayer G. Localized edge states in two-dimensional topological insulators: Ultrathin Bi films // *Phys. Rev. B.* — 2011. — Vol. 83. — P. 121310.

65. Drozdov I. K., Alexandradinata A., Jeon S., Nadj-Perge S., Ji H., Cava R. J., Bernevig A. B., Yazdani A. One-dimensional topological edge states of bismuth bilayers // *Nat Phys.* — 2014. — Vol. 10. — P. 664.
66. Fu L., Kane C. L., Mele E. J. Topological insulators in three dimensions // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — Vol. 98. — P. 106803.
67. Moore J. E., Balents L. Topological invariants of time-reversal-invariant band structures // *Phys. Rev. B.* — 2007. — Vol. 75. — P. 121306.
68. Волков Б.А., Панкратов О.А. Безмассовые двумерные электроны в инверсном контакте // *Письма в ЖЭТФ.* — 1985. — Т. 42. — С. 145.
69. Hsieh D., Qian D., Wray L., Xia Y., Hor Y. S., Cava R. J., Hasan M. Z. A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase // *Nature.* — 2008. — Vol. 452. — P. 970.
70. Hsieh D., Xia Y., Wray L., Qian D., Pal A., Dil J. H., Osterwalder J., Meier F., Bihlmayer G., Kane C. L., Hor Y. S., Cava R. J., Hasan M. Z. Observation of unconventional quantum spin textures in topological insulators // *Science.* — 2009. — Vol. 323. — P. 919.
71. Moore J. Topological insulators: The next generation // *Nat Phys.* — 2009. — Vol. 5. — P. 378.
72. Zhang H., Liu C.-X., Qi X.-L., Dai X., Fang Z., Zhang S.-C. Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface // *Nat Phys.* — 2009. — Vol. 5. — P. 438.
73. Xia Y., Qian D., Hsieh D., Wray L., Pal A., Lin H., Bansil A., Grauer D., Hor Y. S., Cava R. J., Hasan M. Z. Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface // *Nat Phys.* — 2009. — Vol. 5. — P. 398.
74. Hsieh D., Xia Y., Qian D., Wray L., Dil J. H., Meier F., Osterwalder J., Patthey L., Checkelsky J. G., Ong N. P., Fedorov A. V., Lin H., Bansil A., Grauer D., Hor Y. S., Cava R. J., Hasan M. Z. A tunable topological insulator in the spin helical Dirac transport regime // *Nature.* — 2009. — Vol. 460. — P. 1101.
75. Kuroda K., Arita M., Miyamoto K., Ye M., Jiang J., Kimura A., Krasovskii E. E., Chulkov E. V., Iwasawa H., Okuda T., Shimada K., Ueda Y., Namatame H., Taniguchi M. Hexagonally deformed Fermi surface of the 3D topological insulator Bi_2Se_3 // *Phys. Rev. Lett.* — 2010. — Vol. 105. — P. 076802.

76. *Fu L.* Hexagonal warping effects in the surface states of the topological insulator Bi_2Te_3 // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Vol. 103. — P. 266801.
77. *Hor Y. S., Richardella A., Roushan P., Xia Y., Checkelsky J. G., Yazdani A., Hasan M. Z., Ong N. P., Cava R. J.* p -type Bi_2Se_3 for topological insulator and low-temperature thermoelectric applications // *Phys. Rev. B.* — 2009. — Vol. 79. — P. 195208.
78. *Chen Y. L., Analytis J. G., Chu J.-H., Liu Z. K., Mo S.-K., Qi X. L., Zhang H. J., Lu D. H., Dai X., Fang Z., Zhang S. C., Fisher I. R., Hussain Z., Shen Z.-X.* Experimental realization of a three-dimensional topological insulator, Bi_2Te_3 // *Science.* — 2009. — Vol. 325. — P. 178.
79. *Neupane M., Xu S.-Y., Wray L. A., Petersen A., Shankar R., Alidoust N., Liu Chang, Fedorov A., Ji H., Allred J. M., Hor Y. S., Chang T.-R., Jeng H.-T., Lin H., Bansil A., Cava R. J., Hasan M. Z.* Topological surface states and Dirac point tuning in ternary topological insulators // *Phys. Rev. B.* — 2012. — Vol. 85. — P. 235406.
80. *Menshchikova T. V., Ereemeev S. V., Koroteev Yu. M., Kuznetsov V. M., Chulkov E. V.* Ternary compounds based on binary topological insulators as an efficient way for modifying the Dirac cone // *JETP Letters.* — 2011. — Vol. 93. — P. 15.
81. *Niesner D., Fauster Th., Ereemeev S. V., Menshchikova T. V., Koroteev Yu. M., Protogenov A. P., Chulkov E. V., Tereshchenko O. E., Kokh K. A., Alekperov O., Nadjafov A., Mamedov N.* Unoccupied topological states on bismuth chalcogenides // *Phys. Rev. B.* — 2012. — Vol. 86. — P. 205403.
82. *Miyamoto K., Kimura A., Okuda T., Miyahara H., Kuroda K., Namatame H., Taniguchi M., Ereemeev S. V., Menshchikova T. V., Chulkov E. V., Kokh K. A., Tereshchenko O. E.* Topological surface states with persistent high spin polarization across the dirac point in $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ and $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$ // *Phys. Rev. Lett.* — 2012. — Vol. 109. — P. 166802.
83. *Scanlon D. O., King P. D. C., Singh R. P., de la Torre A., Walker S. McKeown, Balakrishnan G., Baumberger F., Catlow C. R. A.* Controlling bulk conductivity in topological insulators: Key role of anti-site defects // *Advanced Materials.* — 2012. — Vol. 24. — P. 2154.
84. *Zhang L., Yan Y., Wu H.-C., Yu D., Liao Z.-M.* Gate-tunable tunneling resistance in graphene/topological insulator vertical junctions // *ACS Nano.* — 2016. — Vol. 10. — P. 3816.

85. Hirahara T., Bihlmayer G., Sakamoto Y., Yamada M., Miyazaki H., Kimura S., Blügel S., Hasegawa S. Interfacing 2D and 3D topological insulators: Bi(111) bilayer on Bi₂Te₃ // *Phys. Rev. Lett.* — 2011. — Vol. 107. — P. 166801.
86. Jin K.-H., Yeom H. W., Jhi S.-H. Band structure engineering of topological insulator heterojunctions // *Phys. Rev. B.* — 2016. — Vol. 93. — P. 075308.
87. Bian G., Wang Z., Wang X.-X., Xu C., Xu S., Miller T., Hasan M. Z., Liu F., Chiang T.-C. Engineering electronic structure of a two-dimensional topological insulator Bi(111) bilayer on Sb nanofilms by quantum confinement effect // *ACS Nano.* — 2016. — Vol. 10. — P. 3859.
88. Yeom H. W., Kim S. H., Shin W. J., Jin K.-H., Park J., Kim T.-H., Kim J. S., Ishikawa H., Sakamoto K., Jhi S.-H. Transforming a surface state of a topological insulator by a Bi capping layer // *Phys. Rev. B.* — 2014. — Vol. 90. — P. 235401.
89. Govaerts K., Park K., De Beule C., Partoens B., Lamoen D. Effect of Bi bilayers on the topological states of Bi₂Se₃: A first-principles study // *Phys. Rev. B.* — 2014. — Vol. 90. — P. 155124.
90. He X., Zhou W., Wang Z. Y., Zhang Y. N., Shi J., Wu R. Q., Yarmoff J. A. Surface termination of cleaved Bi₂Se₃ investigated by low energy ion scattering // *Phys. Rev. Lett.* — 2013. — Vol. 110. — P. 156101.
91. Hewitt A. S., Wang J., Boltersdorf J., Maggard P. A., Dougherty D. B. Coexisting Bi and Se surface terminations of cleaved Bi₂Se₃ single crystals // *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena.* — 2014. — Vol. 32. — P. 04E103.
92. Shokri R., Meyerheim H. L., Roy S., Mohseni K., Ernst A., Otrokov M. M., Chulkov E. V., Kirschner J. Atomic and electronic structure of bismuth-bilayer-terminated Bi₂Se₃(0001) prepared by atomic hydrogen etching // *Phys. Rev. B.* — 2015. — Vol. 91. — P. 205430.
93. Coelho P. M., Ribeiro G. A. S., Malachias A., Pimentel V. L., Silva W. S., Reis D. D., Mazzoni M. S. C., Magalhães-Paniago R. Temperature-induced coexistence of a conducting bilayer and the bulk-terminated surface of the topological insulator Bi₂Te₃ // *Nano Letters.* — 2013. — Vol. 13. — P. 4517.
94. Schouteden K., Govaerts K., Debehets J., Thupakula U., Chen T., Li Z., Netsou A., Song F., Lamoen D., Van Haesendonck C., Partoens B., Park K. Annealing-induced Bi bilayer on

- Bi_2Te_3 investigated via quasi-particle-interference mapping // *ACS Nano*. — 2016. — Vol. 10. — P. 8778.
95. *Hüfner S.* Photoelectron spectroscopy. Principles and Applications. — Springer, 1995.
96. *Шижин А.М.* Взаимодействие фотонов и электронов с твердым телом. — СПб.:ВВМ, 2008.
97. *Mott N.F.* The scattering of fast electrons by atomic nuclei // *Proc. R. Soc. Lond. A*. — 1929. — Vol. 124. — P. 425.
98. *Оура К., Лившиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М.* Введение в физику поверхности / К. Оура, В.Г. Лившиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма. — М.: Наука, 2006.
99. *Tapilin V. M., Zemlyanov D. Y., Smirnov M. Y., Gorodetskii V. V.* Angle resolved photoemission study and calculation of the electronic structure of the Pt(111) surface // *Surface Science*. — 1994. — Vol. 310. — P. 155.
100. *Di W., Smith K. E., Kevan S. D.* Angle-resolved photoemission study of the clean and hydrogen-covered Pt(111) surface // *Phys. Rev. B*. — 1992. — Vol. 45. — P. 3652.
101. *Garbe J., Kirschner J.* Spin-dependent photoemission intensities from platinum (111) // *Phys. Rev. B*. — 1989. — Vol. 39. — P. 9859.
102. *Otero G., González C., Pinardi A. L., Merino P., Gardonio S., Lizzit S., Blanco-Rey M., Van de Ruit K., Flipse C. F. J., Méndez J., de Andrés P. L., Martín-Gago J. A.* Ordered vacancy network induced by the growth of epitaxial graphene on Pt(111) // *Phys. Rev. Lett.* — 2010. — Vol. 105. — P. 216102.
103. *Gao M., Pan Y., Huang L., Hu H., Zhang L. Z., Guo H. M., Du S. X., Gao H.-J.* Epitaxial growth and structural property of graphene on Pt(111) // *Applied Physics Letters*. — 2011. — Vol. 98. — P. 033101.
104. *Biberian J. P., Somorjai G. A.* On the determination of monolayer coverage by Auger electron spectroscopy. Application to carbon on platinum // *Applications of Surface Science*. — 1979. — Vol. 2. — P. 352.
105. *Land T. A., Michely T., Behm R. J., Hemminger J. C., Comsa G.* STM investigation of single layer graphite structures produced on Pt(111) by hydrocarbon decomposition // *Surface Science*. — 1992. — Vol. 264. — P. 261.

106. *Tontegode A. Ya.* Carbon on transition metal surfaces // *Progress in Surface Science.* — 1991. — Vol. 38. — P. 201.
107. *Giovannetti G., Khomyakov P. A., Brocks G., Karpan V. M., van den Brink J., Kelly P. J.* Doping graphene with metal contacts // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — Vol. 101. — P. 026803.
108. *Ginatempo B., Durham P. J., Gyorffy B. L., Temmerman W. M.* Theory of spin-polarized photoemission from nonmagnetic metals: Platinum // *Phys. Rev. Lett.* — 1985. — Vol. 54. — P. 1581.
109. *Starodub E., Bostwick A., Moreschini L., Nie S., Gabaly F. E., McCarty K. F., Rotenberg E.* In-plane orientation effects on the electronic structure, stability, and Raman scattering of monolayer graphene on Ir(111) // *Phys. Rev. B.* — 2011. — Vol. 83. — P. 125428.
110. *Lacovig P., Pozzo M., Alfè D., Vilmercati P., Baraldi A., Lizzit S.* Growth of dome-shaped carbon nanoislands on Ir(111): The intermediate between carbidic clusters and quasi-free-standing graphene // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Vol. 103. — P. 166101.
111. *Usachov D., Fedorov A., Vilkov O., Adamchuk V. K., Yashina L. V., Bondarenko L., Saranin A. A., Grüneis A., Vyalikh D. V.* Experimental and computational insight into the properties of the lattice-mismatched structures: Monolayers of *h*-BN and graphene on Ir(111) // *Phys. Rev. B.* — 2012. — Vol. 86. — P. 155151.
112. *Kralj M., Pletikosić I., Petrović M., Pervan P., Milun M., N'Diaye A. T., Busse C., Michely T., Fujii J., Vobornik I.* Graphene on Ir(111) characterized by angle-resolved photoemission // *Phys. Rev. B.* — 2011. — Vol. 84. — P. 075427.
113. *Pletikosić I., Kralj M., Pervan P., Brako R., Coraux J., N'Diaye A. T., Busse C., Michely T.* Dirac cones and minigaps for graphene on Ir(111) // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Vol. 102. — P. 056808.
114. *Sánchez-Barriga J., Varykhalov A., Marchenko D., Scholz M. R., Rader O.* Minigap isotropy and broken chirality in graphene with periodic corrugation enhanced by cluster superlattices // *Phys. Rev. B.* — 2012. — Vol. 85. — P. 201413.
115. *Petrović M., Šrut Rakić I., Runte S., Busse C., Sadowski J. T., Lazić P., Pletikosić I., Pan Z. H., Milun M., Pervan P., Atodiressei N., Brako R., Šokčević D., Valla T., Michely T., Kralj M.* The mechanism of caesium intercalation of graphene // *Nature Communications.* — 2013. — Vol. 4. — P. 2772.

116. Sicot M., Fagot-Revurat Y., Kierren B., Vasseur G., Malterre D. Copper intercalation at the interface of graphene and Ir(111) studied by scanning tunneling microscopy // *Applied Physics Letters*. — 2014. — Vol. 105. — P. 191603.
117. Jin L., Fu Q., Yang Y., Bao X. A comparative study of intercalation mechanism at graphene/Ru(0001) interface // *Surface Science*. — 2013. — Vol. 617. — P. 81.
118. Fei X., Zhang L., Xiao W., Chen H., Que Y., Liu L., Yang K., Du S., Gao H.-J. Structural and electronic properties of Pb- intercalated graphene on Ru(0001) // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2015. — Vol. 119. — P. 9839.
119. Shirley E. L., Terminello L. J., Santoni A., Himpsel F. J. Brillouin-zone-selection effects in graphite photoelectron angular distributions // *Phys. Rev. B*. — 1995. — Vol. 51. — P. 13614.
120. Ren Z., Taskin A. A., Sasaki S., Segawa K., Ando Y. Large bulk resistivity and surface quantum oscillations in the topological insulator $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ // *Phys. Rev. B*. — 2010. — Vol. 82. — P. 241306.
121. Austin I. G., Sheard A. Some optical properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ alloys // *Journal of Electronics and Control*. — 1957. — Vol. 3. — P. 236.
122. Cho K.-W., Kim I.-H. Thermoelectric properties of the flash-evaporated n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ thin films // *Materials Letters*. — 2005. — Vol. 59. — P. 966.
123. Ren Z., Taskin A. A., Sasaki S., Segawa K., Ando Y. Optimizing $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ solid solutions to approach the intrinsic topological insulator regime // *Phys. Rev. B*. — 2011. — Vol. 84. — P. 165311.
124. Kadhim A., Hmood A., Abu Hassan H. Thermoelectric generation device based on p-type $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ and n-type $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{2.4}$ bulk materials prepared by solid state microwave synthesis // *Solid State Communications*. — 2013. — Vol. 166. — P. 44.
125. Neupane M., Basak S., Alidoust N., Xu S.-Y., Liu Chang, Belopolski I., Bian G., Xiong J., Ji H., Jia S., Mo S.-K., Bissen M., Severson M., Lin H., Ong N. P., Durakiewicz T., Cava R. J., Bansil A., Hasan M. Z. Oscillatory surface dichroism of the insulating topological insulator $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ // *Phys. Rev. B*. — 2013. — Vol. 88. — P. 165129.
126. Bahramy M. S., King P. D. C, de la Torre A., Chang J., Shi M., Patthey L., Balakrishnan G., Hofmann Ph., Arita R., Nagaosa N., Baumberger F. Emergent quantum confinement at topological insulator surfaces // *Nature Communications*. — 2012. — Vol. 3. — P. 1159.

127. *Eremeev S V, Vergniory M G, Menshchikova T V, Shaposhnikov A A, Chulkov E V.* The effect of van der Waal's gap expansions on the surface electronic structure of layered topological insulators // *New Journal of Physics*. — 2012. — Vol. 14. — P. 113030.
128. *Eremeev S. V., Landolt G., Menshchikova T. V., Slomski B., Koroteev Y. M., Aliev Z. S., Babanly M. B., Henk J., Ernst A., Patthey L., Eich A., Khajetoorians A. A., Hagemeister J., Pietzsch O., Wiebe J., Wiesendanger R., Echenique P. M., Tsirkin S. S., Amiraslanov I. R., Dil J. H., Chulkov E. V.* Atom-specific spin mapping and buried topological states in a homologous series of topological insulators // *Nature Communications*. — 2012. — Vol. 3. — P. 635.
129. *Kuroda K., Miyahara H., Ye M., Eremeev S. V., Koroteev Yu. M., Krasovskii E. E., Chulkov E. V., Hiramoto S., Moriyoshi C., Kuroiwa Y., Miyamoto K., Okuda T., Arita M., Shimada K., Namatame H., Taniguchi M., Ueda Y., Kimura A.* Experimental verification of PbBi_2Te_4 as a 3D topological insulator // *Phys. Rev. Lett.* — 2012. — Vol. 108. — P. 206803.
130. *Bos J. W. G., Zandbergen H. W., Lee M.-H., Ong N. P., Cava R. J.* Structures and thermoelectric properties of the infinitely adaptive series $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ // *Phys. Rev. B*. — 2007. — Vol. 75. — P. 195203.
131. *Gibson Q. D., Schoop L. M., Weber A. P., Ji Huiwen, Nadj-Perge S., Drozdov I. K., Beidenkopf H., Sadowski J. T., Fedorov A., Yazdani A., Valla T., Cava R. J.* Termination-dependent topological surface states of the natural superlattice phase Bi_4Se_3 // *Phys. Rev. B*. — 2013. — Vol. 88. — P. 081108.

Список сокращений и терминов

СТМ - сканирующая туннельная микроскопия

СТС - сканирующая туннельная микроскопия

ЗБ - зона Бриллюэна

пЗБ - поверхностная зоны Бриллюэна

CVD - химическое осаждение из газовой фазы (chemical vapor deposition)

ФЭС (PES) - фотоэлектронная спектроскопия

ФЭСУР (ARPES) - фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением

Спин-разрешенная ФЭСУР (SR-ARPES) - фотоэлектронная спектроскопия с угловым и спиновым разрешением

РФЭС (XPS) - рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ПШПВ (FWHM) - ширина пика на уровне половинной амплитуды

СИ - синхротронное излучение

ДМЭ (LEED) - дифракция медленных электронов

нА - нано амперы (1×10^{-9} А)

КЭС - квантовые электронные состояния

МС - монослой (слой толщиной в один атом)

РЦ ФМИП - Ресурсный центр Научного парка СПбГУ «Физические методы исследования поверхности»

КЭХ - квантовый эффект Холла

С.О. - спин-орбитальное

ТФП (DFT) - теория функционала плотности

ТИ - топологический изолятор

3D - трехмерный

2D - двумерный

ПСС - приближение сильной связи