

18,13

Формирование и легирование литием графена на поверхности силицида кобальта

© Д.Ю. Усачёв¹, А.В. Фёдоров¹, О.Ю. Вилков¹, А.В. Ерофеевская¹, А.С. Вопилов¹,
В.К. Адамчук¹, Д.В. Вялых^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

² Institute of Solid State Physics, Dresden University of Technology,
Dresden, Germany

E-mail: usatchevd@bk.ru

(Поступила в Редакцию 13 ноября 2014 г.)

Методами фотоэлектронной спектроскопии изучен процесс интеркаляции кремния под графен на поверхности $\text{Co}(0001)$, сопровождающийся образованием твердого раствора кремния в кобальте и формированием поверхностной кристаллической фазы Co_2Si . Показано, что образование силицида приводит к существенному ослаблению гибридизации электронных состояний графена и кобальта и восстановлению дираковского спектра электронных состояний графена вблизи уровня Ферми. Последнее позволило изучить процесс электронного допирования графена на подложке силицида кобальта при осаждении лития на его поверхность. Обнаружено, что легирование литием приводит к значительному переносу заряда на графен. При этом концентрация электронов достигает $3.1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Более того, особая форма поверхности Ферми создает благоприятные условия для усиления электрон-фононного взаимодействия, благодаря чему сформированная система может рассматриваться в качестве кандидата для получения сверхпроводимости в однослойном графене.

Работа выполнена при поддержке грантами СПбГУ 11.37.634.2013 и 11.50.202.2015, РФФИ 14-02-31150 (мол_a) и BMBF (грант N 05K12OD3).

1. Введение

Исследования низкоразмерных систем на основе графена выявили многообразие его уникальных свойств, благодаря чему в последние годы было предложено множество направлений практического использования этого двумерного материала [1,2]. Одним из теоретически предсказанных, но пока слабоизученных свойств графена является возможность перехода в сверхпроводящее состояние за счет электрон-фононного взаимодействия [3,4]. Явление сверхпроводимости подробно изучено во многих объемных материалах, тогда как в двумерных системах этот феномен был обнаружен совсем недавно [5] и его исследование пока находится на начальном этапе. Благодаря двумерной структуре и возможности химической модификации графен является перспективным для изучения двумерной сверхпроводимости. Однако сверхпроводящее состояние в однослойном графене до сих пор не было обнаружено, несмотря на существование эффекта в родственных графену углеродных материалах: интеркалированных фуллеренах [6], графите [7,8] и углеродных нанотрубках [9]. В этих объектах ключевую роль в механизме сверхпроводимости играет взаимодействие электронов с колебаниями решетки (электрон-фононное взаимодействие), которое является одним из известных механизмов формирования куперовских пар при низких температурах. Наиболее близкой к графену и наиболее изученной системой являются интеркаляционные соединения графита, в ко-

торых внедрение легирующих элементов приводит не только к заполнению свободных электронных состояний π -зоны, что увеличивает число электронов, вовлеченных во взаимодействие с фононами, но и к появлению дополнительной электронной зоны, ведущему к значительному повышению температуры сверхпроводящего перехода [10]. Наличие такого состояния было теоретически предсказано для легированного литием графена, в котором температура перехода может достигать 8.1 K [4]. Однако непосредственное наблюдение сверхпроводимости в графене остается задачей будущего, поскольку в экспериментально исследуемых системах оценка температуры перехода дает значение, слишком низкое для экспериментального наблюдения [11]. Поэтому в настоящее время идет активный поиск систем на основе графена, в которых могла бы наблюдаться сверхпроводимость при температурах выше 1 K. Настоящая работа посвящена детальному анализу процесса формирования графена на поверхности силицида кобальта с последующим легированием литием и анализу перспектив использования этой системы для наблюдения сверхпроводимости в графене.

Относительно простым методом, позволяющим оценить возможную температуру перехода в сверхпроводящее состояние, является фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (ФЭСУР). В нашей предыдущей работе [12] с помощью ФЭСУР было детально изучено электрон-фононное взаимодействие в графене на поверхности ультратонкого слоя золота, сформир-

рованного путем интеркаляции золота под графен на поверхности Ni(111). Было проведено легирование интерфейса графен/Au различными щелочными и щелочно-земельными металлами и показано, что максимальный перенос заряда имеет место в случае легирования кальцием. В этой системе появления сверхпроводимости можно ожидать при температуре ~ 1.5 К. Кроме того, при анализе данных ФЭСУР обнаружено присутствие низкоэнергетических фононных мод, вносящих большой вклад в константу электрон-фононного взаимодействия. Было показано, что энергия этих фононов зависит от типа легирующего металла. Это означает, что само наличие таких фононов обусловлено присутствием электронного донора, однако детальный механизм возникновения низкоэнергетических фононных мод и факторы, определяющие их энергию, остаются невыясненными. Одним из открытых вопросов является влияние материала подложки на величину переноса заряда и электрон-фононное взаимодействие в легированном графене. Поэтому целью настоящей работы является изучение возможности легирования графена на альтернативной подложке, также характеризующейся слабым взаимодействием с графеном. В качестве такой подложки был выбран силицид кобальта. В нашей недавней работе [13] была показана возможность формирования контакта графена с силицидом кобальта (а также никеля и железа) путем интеркаляции кремния под графен, синтезированный на кристаллической поверхности Co(0001) (или Ni(111), или Fe(110)). Силициды Co и Ni применяются в технологии изготовления комплементарных структур металл–диэлектрик–полупроводник [14,15]. В частности, силицид CoSi₂ благодаря низкому электрическому сопротивлению, хорошему кристаллическому соответствию решетке кремния, термической стойкости и низкой температуре формирования используется в качестве материала контактов областей истока, стока и затвора транзисторов [16,17]. Поэтому контакт графена с силицидами интересен с точки зрения перспектив внедрения систем на основе графена в кремниевую электронику.

В настоящей работе мы демонстрируем, что интеркаляция кремния под графен на кобальте приводит к ослаблению взаимодействия и устранению гибридизации электронных состояний кобальта с π -состояниями графена, а последующая адсорбция лития позволяет достичь гораздо большего переноса заряда, чем в аналогичной системе на поверхности золота. Это делает контакт графена с силицидом кобальта весьма перспективным для изучения электрон-фононного взаимодействия в графене и наблюдения сверхпроводимости.

2. Экспериментальные условия

Для синтеза графена предварительно был сформирован монокристаллический слой Co(0001) толщиной около 100 Å, выращенный эпитаксиально на атомарно

чистой поверхности монокристалла W(110) в сверхвысоком вакууме. Четкие рефлексы гексагональной структуры картины дифракции медленных электронов (ДМЭ) свидетельствовали о высоком качестве кристаллической структуры слоя кобальта. На полученной поверхности проводился синтез графена *in situ* методом химического газофазного осаждения (CVD) из пропилена. Рост графена проходил при давлении пропилена $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ mbar, температуре подложки около 660°C в течение ~ 10 min. Хорошо известно, что при таких условиях реакция синтеза является самоограничивающейся и на поверхности образуется однослойный графен [18–22]. Наличие одного слоя графена было дополнительно подтверждено анализом интенсивности линий C 1s и Co 3p в спектрах рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), а также наблюдавшимся химическим сдвигом энергии электронных состояний углерода вследствие непосредственного контакта с кобальтом. Для полученного графена была характерна гексагональная картина ДМЭ, идентичная картине ДМЭ поверхности Co(0001), что свидетельствует о совпадении кристаллических решеток графена и кобальта. Это возможно благодаря тому, что разница постоянных решетки грани Co(0001) и графита не превышает 2%. Следует отметить, что такая строго ориентированная структура получена впервые, поскольку в предшествующих исследованиях графен был образован доменами, имеющими различный угол поворота кристаллической решетки [19,21].

Система графен/Co(0001)/W(110) была синтезирована в ресурсном центре СПбГУ „Физические методы исследования поверхности“. После этого образец был помещен через атмосферу в экспериментальную станцию фотоэмиссии, в которой атмосферные адсорбаты были удалены с поверхности прогревом. Интеркаляция кремния и адсорбция лития, а также исследования электронной структуры проводились в центре синхротронного излучения BESSY II на российско-германском канале, а также на канале UE-112 PGM-1 с использованием экспериментальной станции RGBL-2.

На графен при комнатной температуре осаждались тонкие пленки кремния, толщина которых оценивалась по кварцевым микровесам и составляла 10 Å при скорости напыления 1–2 Å/min. Источник кремния представлял собой вырезанную из монокристаллической пластины высокой чистоты полосу шириной 3 mm, нагреваемую до температуры сублимации кремния (около 1350°C) путем пропускания через нее постоянного тока. Давление в камере во время напыления кремния было ниже $8 \cdot 10^{-10}$ mbar, что позволяло избежать окисления кремниевой пленки до интеркаляции под графен. Чтобы интеркалировать кремний и стимулировать процесс силицидообразования, система подвергалась прогреву при температурах 500–600°C. Кристаллическая структура полученных систем, а также стехиометрия силицидов исследовались методами ДМЭ и РФЭС.

Слой лития толщиной ~ 3 Å осаждался на поверхность системы графен/силицид при комнатной темпера-

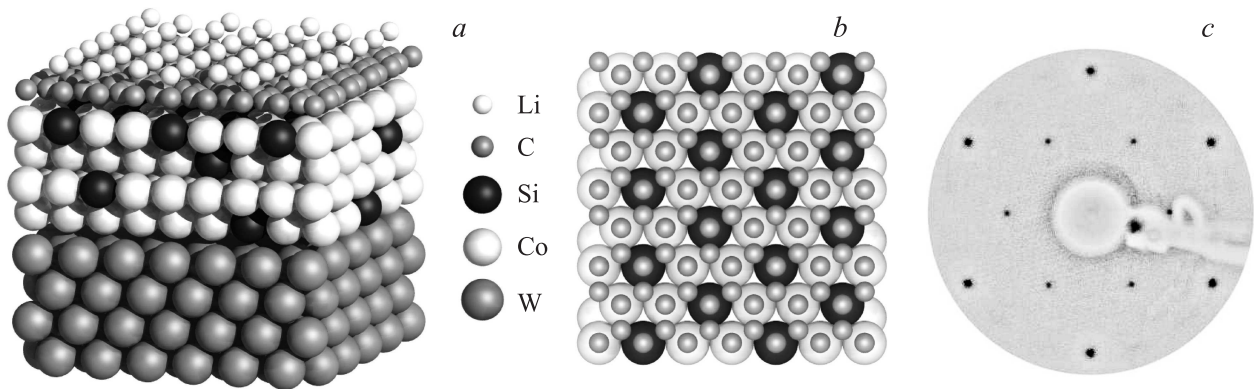


Рис. 1. Структура исследуемой системы. *a* — схематическое изображение формируемой многослойной системы Li/графен/ $\text{Co}_2\text{Si}/\text{Co}_x\text{Si}/\text{W}(110)$; *b* — структурная модель интерфейса графен/ Co_2Si , построенная по данным ДМЭ и РФЭС; *c* — картина ДМЭ системы графен/ $\text{Co}_2\text{Si}/\text{Co}_x\text{Si}/\text{W}$, демонстрирующая структуру $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ (энергия электронов равна 94 eV).

туре. Испарение производилось из коммерческих геттеров фирмы SAES. Количество нанесенного Li контролировалось по кварцевым микровесам во время осаждения и затем проверялось при помощи РФЭС. После осаждения Li система была прогрета до температуры $\sim 150^\circ\text{C}$ для лучшего упорядочения и десорбции избытка Li. Спектры РФЭС с угловым разрешением, записанные при разных углах сбора фотоэлектронов относительно поверхности, позволили определить, что атомы лития располагаются над графеновым слоем.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1. Кристаллическая структура системы. На рис. 1, *a* показана модель структуры сформированной многослойной системы, построенная на основе анализа данных РФЭС и ДМЭ. Для исследуемого графена на поверхности $\text{Co}(0001)$ характерна гексагональная картина ДМЭ, соответствующая структуре (1×1) . После интеркаляции кремния под графен в картине ДМЭ (рис. 1, *c*) появились дополнительные рефлексы, соответствующие структуре $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$. Это свидетельствует о сохранении гексагональной структуры и образовании упорядоченной сверхструктуры силицида кобальта вблизи поверхности. Поэтому можно предположить, что при формировании силицида атомы кремния замещают кобальт в решетке. По данным РФЭС покрытие кремния на поверхности металла по отношению к грани $\text{Co}(0001)$ составило $1/3$ монослоя. На основании этого можно предложить простую модель структуры интерфейса графен/силицид, показанную на рис. 1, *b*. Она соответствует стехиометрии поверхности силицида Co_2Si и полностью согласуется с данными ДМЭ и РФЭС.

Процесс интеркаляции кремния под графен наглядно демонстрируют данные РФЭС. На рис. 2 показаны спектры РФЭС в области основных линий Si $2p$ (*a*) и C $1s$ (*b*)

для различных систем (начиная с графена на поверхности кобальта). Пик C $1s$ графена на поверхности Co имеет энергию связи ~ 285 eV, что на 0.5 eV больше, чем в графите. Это характерно для однослойного графена и показывает, что все атомы углерода химически связаны с кобальтом. Небольшое плечо со стороны меньших энергий связи отражает наличие посторонних углеродсодержащих соединений, адсорбированных при переносе образца из одной установки в другую через атмосферу. Большинство таких соединений десорбируется при прогреве образца, однако небольшое количество адсорбата остается на поверхности даже после отжига графена в вакууме при температуре 500°C .

После осаждения слоя кремния толщиной 10 Å и последующего отжига при температуре 500°C линия C $1s$ расщепляется по энергии на две компоненты. Одна из них имеет ту же энергию связи, что и до нанесения кремния, и соответствует контакту графена с кобальтом. Вторая компонента оказывается смещенной в сторону меньших энергий связи и отражает формирование островков силицида кобальта под графеном. Проникая под слой графена, кремний химически связывается с кобальтом, что ослабляет взаимодействие между графеном и подложкой и проявляется в изменении энергии линии C $1s$. В соответствующем спектре Si $2p$ можно выделить по меньшей мере четыре спин-орбитальных дублета, указывающих на присутствие кремния в различном химическом окружении. Самая интенсивная компонента с наибольшей энергией связи 99.3 eV (обозначенная как *b*) соответствует кремнию, растворенному в кобальте, как было показано ранее [13]. Такой кремний, вероятно, окружен двенадцатью соседними атомами кобальта. Другая компонента с энергией связи 98.9 eV (обозначенная *s*), также наблюдавшаяся в предыдущем исследовании [13], обусловлена кремнием на поверхности металла, но под слоем графена. Этот поверхностный кремний предположительно окружен девятью атомами Co. Оставшиеся две компоненты с энергиями 98.7 и 99.1 eV объясняются присутствием

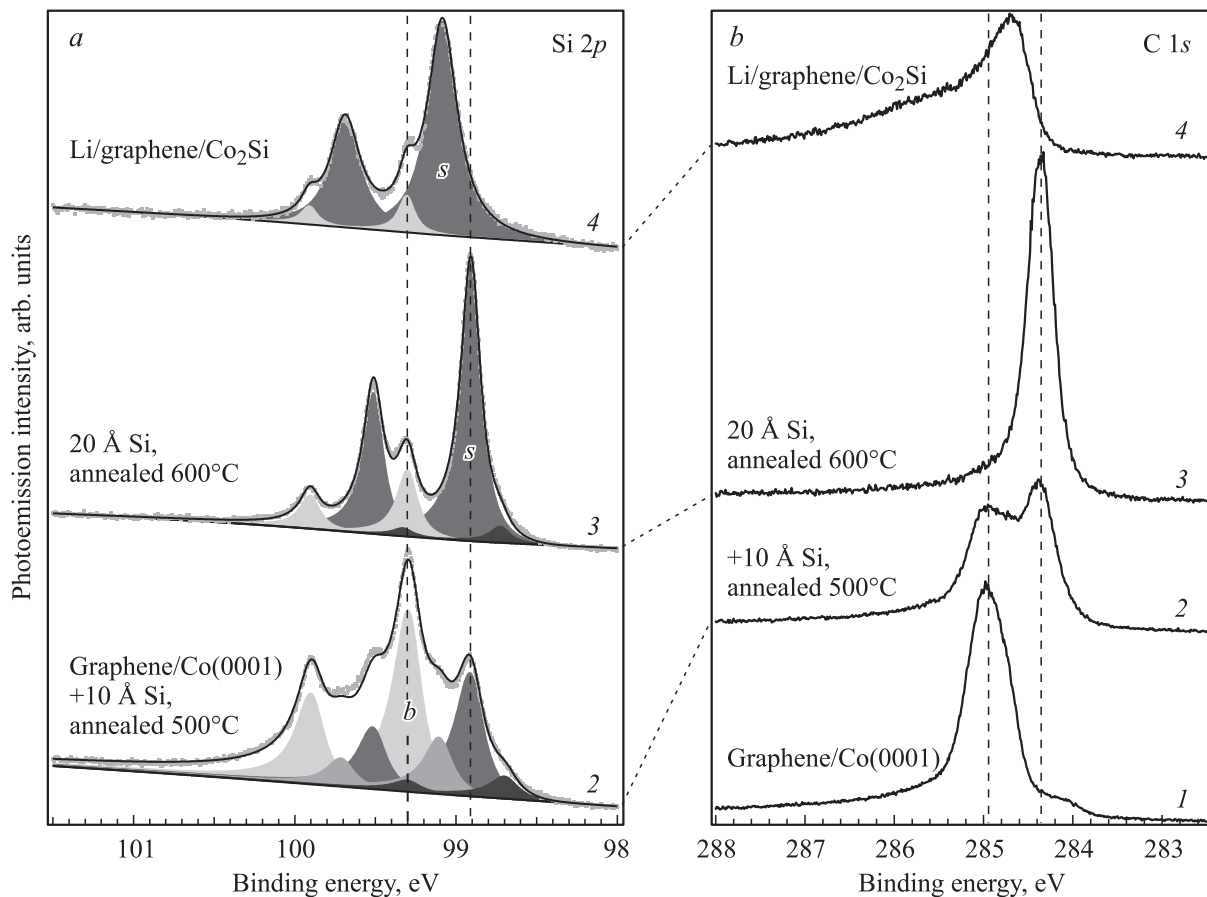


Рис. 2. Спектры РФЭС, записанные на различных стадиях (обозначены цифрами 1–4) формирования исследуемой системы. *a* — в области дублета Si 2*p* (энергия фотонов 135 eV), *b* — в области C 1*s* (энергия фотонов 350 eV).

кремния с другим содержанием кобальта в ближайшей координационной сфере.

Нанесение следующего слоя кремния толщиной 10 Å с последующим отжигом при температуре 600°C привело к слиянию двух компонент C 1*s* в одну линию с энергией связи 284.4 eV, что близко к значению для квазисвободного графена на поверхности золота [12]. Это объясняется формированием поверхностного силицида кобальта под всей площадью графена и подтверждается значительным увеличением интенсивности поверхностной компоненты *s* в линии Si 2*p*. При этом исчезает компонента с энергией 99.1 eV, а пик при 98.7 eV становится едва заметным. На основании изложенного можно сделать вывод, что эти линии отражают промежуточные неравновесные состояния кремния, возникающие в процессе его диффузии в слое кобальта, но не являющиеся энергетически выгодными в конечной системе.

С использованием интенсивности фотоэлектронных линий Co 3*p*, C 1*s*, а также объемной и поверхностной компонент Si 2*p* (в спектрах РФЭС, измеренных при энергии фотонов 470 eV) была оценена стехиометрия силицида кобальта. При этом предполагалось, что кремний однородно распределен в слое кобальта в пределах глубины анализа (до ~ 2 nm от поверхности),

за исключением верхнего монослоя, а длина свободного пробега фотоэлектронов и концентрация атомов идентичны соответствующим величинам в слое чистого кобальта. В результате получено, что покрытие кремния относительно поверхности кобальта составляет ~ 1/3 монослоя, что соответствует стехиометрии верхнего атомного слоя подложки Co₂Si, если кремний встроен в слой кобальта, или Co₃Si, если кремний находится между графеном и кобальтом. Мы полагаем, что первый вариант более вероятен, поэтому предлагаем структурную модель, показанную на рис. 1, *a, b*. Концентрация кремния в объеме слоя кобальта составила ~ 14 at.%, что соответствует твердому раствору Co_{*x*}Si, где *x* ≈ 6.

Последующее осаждение лития на поверхность графена приводит к значительным изменениям в спектрах РФЭС. Пик C 1*s* смещается в сторону большей энергии связи, что объясняется изменением энергии электронных состояний углерода относительно уровня Ферми в результате переноса заряда от лития и заполнения свободных состояний графена. Также изменяется форма линии C 1*s*: появляется „хвост“ с левой стороны пика. Подобное изменение формы линии также наблюдалось в легированном литием графене на золоте и никеле [12] и, вероятно, связано с эффектами рассеяния электронов

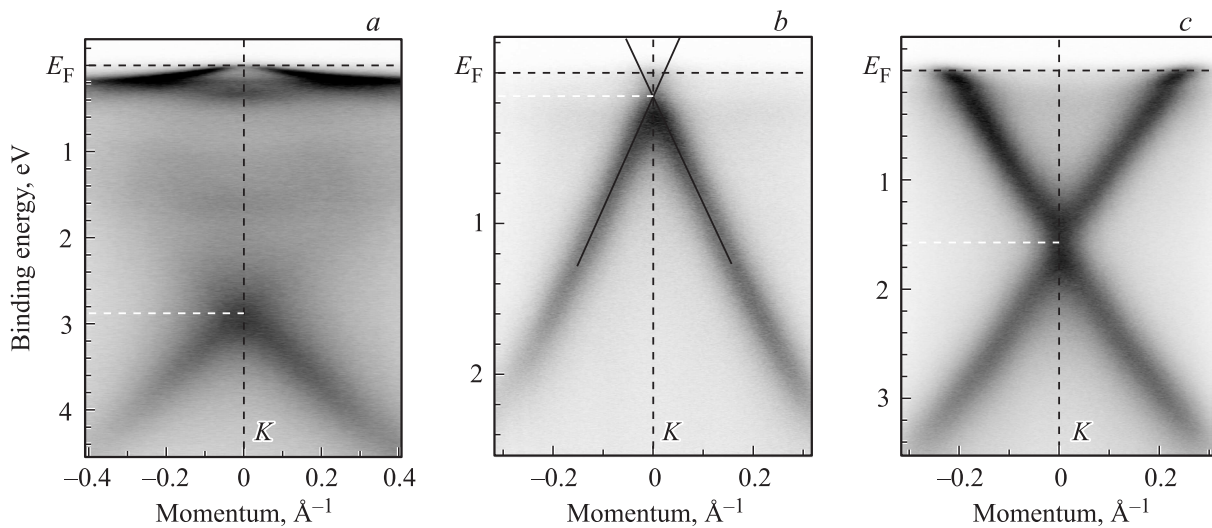


Рис. 3. Спектры ФЭСУР вблизи точки K зоны Бриллюэна на различных стадиях формирования исследуемой системы. *a* — графен/Co(0001)/W, *b* — графен/Co₂Si/Co_xSi/W, *c* — Li/графен/Co₂Si/Co_xSi/W. Спектры записаны в направлении k -пространства, перпендикулярном ГК (вертикальное направление на рис. 4, *c*).

при участии плазмонов. В спектрах Si $2p$ наблюдается заметный сдвиг поверхностной компоненты в сторону большей энергии связи. В то же время энергия объемной компоненты не меняется. Это означает, что перенос заряда от лития затрагивает не только графен, но и верхний монослой силицида кобальта.

3.2. Электронная структура валентной зоны. Для изучения влияния интеркаляции кремния на электронную структуру графена были проведены исследования валентной зоны методом ФЭСУР. На рис. 3, *a, b* показана структура зон в окрестности точки K зоны Бриллюэна графена до и после интеркаляции кремния. Энергетическое положение точки Дирака системы графен/Co(0001) на ~ 2.9 eV ниже уровня Ферми, как показано светлой штриховой линией на рис. 3, *a*. Выше этой отметки конус Дирака полностью разрушен вследствие гибридизации электронных π -состояний и $3d$ -состояний кобальта, простирающихся до уровня Ферми. После завершения интеркаляции кремния под графен (стадия 3 на рис. 2) гибридизация с зонами кобальта исчезает и происходит смещение точки Дирака вверх до энергии ~ 0.15 eV, как видно из рис. 3, *b*. Таким образом, графен оказывается лишь незначительно допированным, а интенсивность состояний подложки вблизи уровня Ферми значительно снижается. Это делает систему подходящим объектом для дальнейшего легирования литием и изучения влияния подложки на перенос заряда и электрон-фононное взаимодействие в графене.

Как видно из рис. 3, *c*, после нанесения лития на поверхность системы произошло значительное энергетическое смещение точки Дирака вниз до уровня около 1.6 eV, что приблизительно на 0.1 eV больше соответствующего значения для графена на поверхности золота [12]. Легирование графена приводит к заполнению зоны проводимости электронами и увеличению поверх-

ности Ферми, которая в случае свободного графена является точкой. Для определения поверхности Ферми с помощью ФЭСУР была измерена электронная структура в области k -пространства в окрестности точки K . Полученные данные представлены на рис. 4, *a*. Видно, что при достигнутом уровне легирования форма поверхности Ферми далека от окружности, характерной для дираковского конуса, и напоминает вогнутый треугольник. Измерение площади этой фигуры S позволяет определить перенос заряда с помощью выражения $n = 4S/B$, где n — число электронов, приходящихся на элементарную ячейку графена, а B — площадь зоны Бриллюэна. Множитель 4 учитывает спиновое вырождение и наличие двух точек K в зоне Бриллюэна. В данном исследовании перенос заряда составил ~ 0.165 электрона на элементарную ячейку. Эта величина значительно превосходит перенос заряда в случае Au-подложки, составляющий 0.11. Таким образом, от выбора материала подложки существенно зависит достижимый уровень допирования графена. Мы полагаем, что важную роль в этом может играть плотность состояний вблизи уровня Ферми приповерхностного слоя подложки, однако для точного понимания причин наблюдаемых различий необходимо проведение теоретического исследования.

3.3. Электрон-фононное взаимодействие. В классической теории сверхпроводимости взаимодействие электронов с фононами приводит к образованию куперовских пар, при этом более сильное взаимодействие соответствует более высокой температуре перехода в сверхпроводящее состояние. Электрон-фононное взаимодействие проявляется в спектрах ФЭСУР в виде двух тенденций. С одной стороны, нарушается ход одноэлектронной дисперсии и в ней появляются характерные изломы — так называемые кинки. Такая область дисперсии показана на рис. 4, *b*, где виден кинк при энергиях

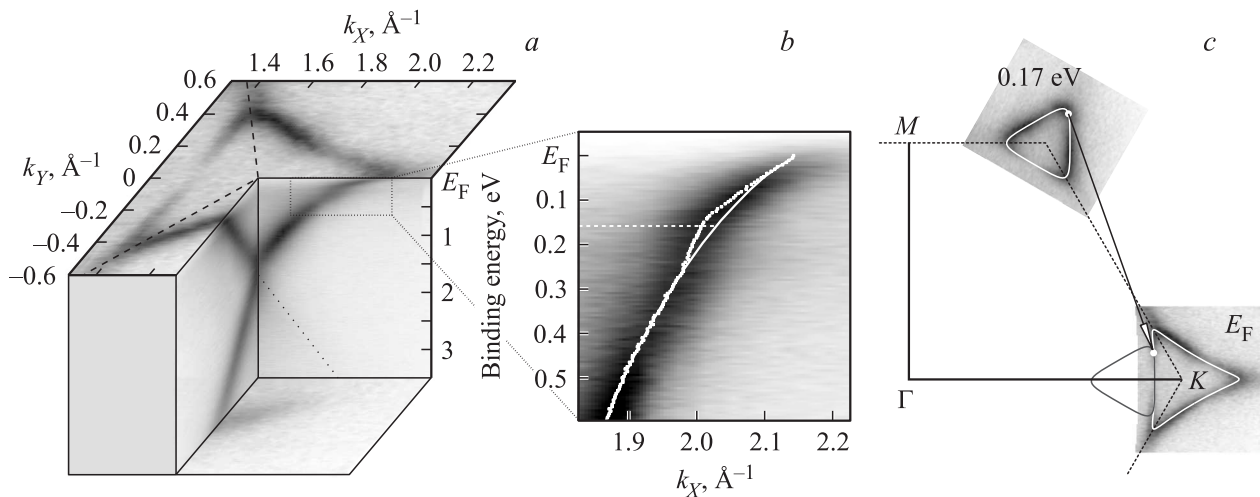


Рис. 4. *a)* Карта интенсивности ФЭСУР в разрезе вблизи точки K зоны Бриллюэна. Верхний срез соответствует поверхности Ферми. Одиночной пунктирной линией показано сечение конуса Дирака, соответствующее электронным состояниям, для которых сечение фотоионизации близко к нулю. *b)* Увеличенная область дисперсии в направлении ΓK , выделенная пунктирным прямоугольником на части *a*. Светлая пунктирная линия показывает измеренное положение максимумов спектральной функции, а сплошная — дисперсию состояний при отсутствии электрон-фононного взаимодействия. *c)* Фрагмент k -пространства с двумя изоэнергетическими поверхностями, одна из которых измерена на уровне Ферми (поверхность Ферми), а вторая — в области спектрального кинка при энергии ~ 170 meV (отмеченного штриховой линией на части *b*). Стрелкой показан вектор импульса фотона, который соответствует эффективному смещению указанных изоэнергетических поверхностей. Темной штриховой линией на частях *a* и *c* показана граница зоны Бриллюэна.

вблизи значения 0.17 eV. Это значение соответствует энергии фононов, взаимодействующих с электронами. С другой стороны, взаимодействие с фононами ускоряет распад фотоэлектронной дырки, что приводит к увеличению ширины спектральных пиков. Эти эффекты описываются вещественной и мнимой частями собственной энергии квазичастицы соответственно и связаны посредством преобразования Крамерса–Кронига. В теории собственная энергия связана интегрально с функцией Элиашберга, которая представляет собой вероятность взаимодействия, умноженную на плотности электронных и фононных состояний [23]. Плотность электронных состояний зависит от уровня допирования, а плотность фононных состояний зависит от числа атомов в системе и максимальна вблизи точек перегиба фононных дисперсий. Таким образом, значительное усиление электрон-фононного взаимодействия ожидаемо при увеличении числа электронов на уровне Ферми и усилении влияния фононов вблизи точек перегиба. Последнее может возникать в случае особого вида зонной структуры, который удобнее рассмотреть с позиции фотоэлектронной дырки.

Образованная в результате фотоионизации дырка заполняется вышележащим по энергии электроном. Наибольший интерес с точки зрения сверхпроводимости представляют электроны, находящиеся на уровне Ферми и участвующие в транспорте, поэтому мы будем рассматривать конечное состояние дырки на поверхности Ферми, изображенной на рис. 4, *c*. Законы сохранения энергии и импульса требуют, чтобы в процессе заполнения дырки участвовала частица с энергией и

импульсом, соответствующими разнице этих величин в начальном и конечном состояниях. Поэтому если мы рассматриваем участие фононов с энергией ~ 0.17 eV, то начальное состояние должно находиться на изоэнергетической поверхности при энергии связи 0.17 eV, также показанной на рис. 4, *c*. Кроме того, электрон-фононное взаимодействие будет проявляться лишь в том случае, если среди фононов с выбранной энергией существуют такие, у которых вектор импульса соединяет две точки на двух изоэнергетических поверхностях. Выполнение или невыполнение этого условия определяется конкретным видом дисперсионной зависимости фононов и электронов. При особом виде дисперсионных зависимостей возможна ситуация, когда вектор импульса фотона совмещает не две точки, а целые отрезки в электронной структуре. Это приводит к значительному усилению электрон-фононного взаимодействия. Подобная ситуация наблюдалась в сверхпроводящем графите, интеркалированном кальцием [24]. В случае рассматриваемой нами системы такая ситуация также возможна. Как видно из рис. 4, *c*, существует вектор импульса, показанный стрелкой, совмещающий протяженные отрезки изоэнергетических поверхностей. Поэтому наличие соответствующих фононов в исследуемой системе должно приводить к статическому резонансу взаимодействия и повышению температуры перехода в сверхпроводящее состояние. Следует отметить, что уровень легирования можно изменять в небольших пределах за счет количества нанесенного лития, что позволяет управляемо изменять форму поверхности Ферми. За счет этого

можно подобрать условия, максимально приближенные к ситуации наиболее эффективного взаимодействия (резонанса). Поэтому рассматриваемая система является идеальным кандидатом для дальнейшего исследования влияния такого резонанса на величину электрон-фононного взаимодействия методами ФЭСУР. Однако для этого необходимо проведение дальнейших прецизионных измерений ФЭСУР при низких температурах, чтобы избежать теплового размытия спектральных особенностей, присутствующего в данной работе и не допускающего надежной оценки температуры перехода к сверхпроводимости.

4. Заключение

Методами фотоэлектронной спектроскопии исследован процесс формирования графена на поверхности силицида кобальта, полученного путем интеркаляции кремния в интерфейс графен/Co(0001). Показано, что интеркаляция приводит к образованию твердого раствора кремния в кобальте, а также к формированию поверхностной кристаллической фазы силицида кобальта со стехиометрией Co_2Si . Взаимодействие графена с поверхностным силицидом оказывается достаточно слабым, что приводит к существенному ослаблению гибридизации электронных состояний графена и кобальта и появлению дираковского конуса состояний графена вблизи уровня Ферми. Это создает благоприятные условия для изучения процесса электронного допирования графена. Для этого на поверхность полученной системы графен/силицид наносился литий. Обнаружено, что легирование литием приводит к значительному переносу заряда — 0.165 электрона на элементарную ячейку графена, что соответствует концентрации электронов $3.1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Эта величина значительно превышает достигнутую при легировании литием графена на поверхности золота, что демонстрирует существенное влияние выбора материала подложки на перенос заряда в системе. Кроме того, уровень легирования оказывается заметно выше, чем для системы графен/Ca/Au, в которой оценка температуры перехода к сверхпроводимости дает величину 1.5 K [12]. Показано, что особая форма поверхности Ферми изученной системы создает благоприятные условия для резонансного усиления электрон-фононного взаимодействия и повышения критической температуры. Поэтому система Li/графен/ $\text{Co}_2\text{Si}/\text{Co}_x\text{Si}/\text{W}$ может рассматриваться в качестве кандидата для обнаружения сверхпроводимости в легированном однослойном графене.

Авторы благодарны Helmholtz Zentrum Berlin für Materialien und Energie за финансовую поддержку исследований в рамках Российско-Германской лаборатории. Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ „Физические методы исследования поверхности“.

Список литературы

- [1] V. Dhand, K.Y. Rhee, H.J. Kim, D.H. Jung. *J. Nanomater.* **2013**, 763 953 (2013).
- [2] H. Shen, L. Zhang, M. Liu, Z. Zhang. *Theranostics* **2**, 3, 283 (2012).
- [3] Ю.Е. Лозовик, С.Л. Огарков, А.А. Соколик. *ЖЭТФ* **137**, 57 (2010).
- [4] G. Profeta, M. Calandra, F. Mauri. *Nature Phys.* **8**, 131 (2012).
- [5] T. Zhang, P. Cheng, W.-J. Li, Y.-J. Sun, G. Wang, X.-G. Zhu, K. He, L. Wang, X. Ma, X. Chen, Y. Wang, Y. Liu, H.-Q. Lin, J.-F. Jia, Q.-K. Xue. *Nature Phys.* **6**, 104 (2010).
- [6] S. Kelyt, C. Chen, C. Lieber. *Nature* **352**, 223 (1991).
- [7] N. Hannay, T. Geballe, B. Mattias, K. Andres, P. Schmidt, D. Macnair. *Phys. Rev. Lett.* **14**, 225 (1965).
- [8] A. Grüneis, C. Attacalite, A. Rubio, D.V. Vyalikh, S.L. Molodtsov, J. Fink, R. Follath, W. Eberhardt, B. Büchner, T. Pichler. *Phys. Rev. B* **79**, 205 106 (2009).
- [9] Z. Tang, L. Zhang, N. Wang, X. Zhang, G. Wen, G. Li, J. Wang, C. Chan, P. Sheng. *Science* **292**, 2462 (2001).
- [10] G. Csanyi, P. Littlewood, A. Nevidomskyy, C. Pickard, B. Simons. *Nature Phys.* **1**, 42 (2005).
- [11] M. Bianchi, E.D.L. Rienks, S. Lizzit, A. Baraldi, R. Balog, L. Hornekaer, P. Hofmann. *Phys. Rev. B* **81**, 041 403 (2010).
- [12] A. Fedorov, N. Verbitskiy, D. Haberer, C. Struzzi, L. Petaccia, D. Usachov, O. Vilkov, D. Vyalikh, J. Fink, M. Knupfer, B. Büchner, A. Grüneis. *Nature Commun.* **5**, 3257 (2014).
- [13] O. Vilkov, A. Fedorov, D. Usachov, L.V. Yashina, A.V. Generalov, K. Borygina, N.I. Verbitskiy, A. Grüneis, D.V. Vyalikh. *Sci. Rep.* **3**, 2168 (2013).
- [14] J. Kittl, K. Opsomer, C. Torregiani, C. Demeurisse, S. Mertens, D. Brunco, M. Van Dal, A. Lauwers. *Mater. Sci. Eng. B* **154–155**, 144 (2008).
- [15] C. Lavoie, F. d’Heurle, C. Detavernier, C. Cabral Jr. *Microelectron. Eng.* **70**, 144 (2003).
- [16] J. Lasky, J. Nakos, O. Cain, P. Geiss. *IEEE Trans. Electron Dev.* **38**, 262 (1991).
- [17] *Silicide technology for integrated circuits / Ed. L. Chen. Institution of Engineering and Technology, London (2004).* 279 p.
- [18] A. Grüneis, K. Kummer, D. V. Vyalikh. *New J. Phys.* **11**, 073 050 (2009).
- [19] A. Varykhalov, D. Marchenko, J.Sánchez-Barriga, M.R. Scholz, B. Verberck, B. Trauzettel, T.O. Wehling, C. Carbone, O. Rader. *Phys. Rev. X* **2**, 041 017 (2012).
- [20] Y.S. Dedkov, M. Fonin. *New J. Phys.* **12**, 125 004 (2010).
- [21] A. Varykhalov, O. Rader. *Phys. Rev. B* **80**, 035 437 (2009).
- [22] J. Sánchez-Barriga, A. Varykhalov, M. Scholz, O. Rader, D. Marchenko, A. Rybkin, A. Shikin, E. Vescovo. *Diamond Related Mater.* **19**, 734 (2010).
- [23] E. Plummer, J. Shi, S. Tang, E. Rotenberg, S. Kevan. *Progr. Surf. Sci.* **74**, 251 (2003).
- [24] T. Valla, J. Camacho, Z.-H. Pan, A.V. Fedorov, A.C. Walters, C.A. Howard, M. Ellerby. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 107 007 (2009).