

Электронная и магнитная структура интеркалированных пленок графена

© С.М. Дунаевский^{1,2}, Е.Ю. Лобанова^{3,4}, Е.К. Михайленко^{3,4}, И.И. Пронин³

¹ Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, Гатчина, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

⁴ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: smd2000@mail.ru

В рамках теории спинового функционала плотности (SDFT) выполнены *ab initio* расчеты электронного спектра системы графен–кобальт–никель. В работе представлены дисперсионные кривые $E_{\sigma n}(\mathbf{k})$, на основе которых определены парциальные и полные плотности состояний валентных электронов, вычислены значения магнитных моментов всех атомов в суперячейке. Показано, что энергетическое положение „конуса Дирака“, обусловленного p_z -состояниями графена, слабо зависит от числа слоев Co, интеркалированного в межслоевой зазор между кобальтом и графеном.

DOI: 10.21883/FTT.2018.06.46000.08M

1. Введение

Уникальные свойства графена (Gr) позволяют рассматривать его в качестве одного из наиболее перспективных материалов современной спинтроники [1–4]. Для практического использования графена необходимо понимать, как модифицируется его электронная структура при взаимодействии с различными подложками. В частности, применение графена неизбежно ведет к необходимости создания контакта графен/металл или графен/изолятор. Модификация свойств таких гетероструктур выполняется путем интеркаляции системы графен/подложка атомами других веществ. Так, интеркаляция графена переходными металлами перспективна для изготовления туннельных магнитных переходов и структур графен/ферромагнитный металл/подложка с перпендикулярной магнитной анизотропией. Ввиду того, что формирование ферромагнитных слоев под графеном представляет особый интерес для развития спинтроники, интеркаляция пленок графена (на никеле) железом, кобальтом и кремнием в последние годы стала объектом активных экспериментальных и теоретических исследований [5,6].

Одним из наиболее популярных интерфейсов графен/металл является система Gr/Ni(111) [7]. Это обусловлено тем, что в силу малого отличия постоянных решетки графена и никеля высококачественный графен может быть получен на поверхности Ni(111) методом химического осаждения из газовой фазы (CVD). Теоретическое и экспериментальное исследование графена на никеле показало, что при контакте с никелем электронная структура графена значительно модифицируется. Это обусловлено гибридизацией d -состояний никеля с s -

и p -состояниями углерода, которая разрушает линейную дисперсию состояний вблизи точки K . Интеркаляция системы Gr/Ni(111) атомами железа исследовалась в работах [8,9]. Ранее, однако, „из первых принципов“ теоретически был рассмотрен только случай интеркаляции системы Gr/Ni(111) одним монослоем (ML) железа. В работе [10], где мы изучили эволюцию электронного строения интерфейса Gr/Ni(111) в процессе его интеркаляции железом, этот диапазон был расширен до пяти монослоев. Так как нам неизвестны расчеты электронной структуры Gr/Ni(111), интеркалированной кобальтом, то в настоящей работе впервые представ-

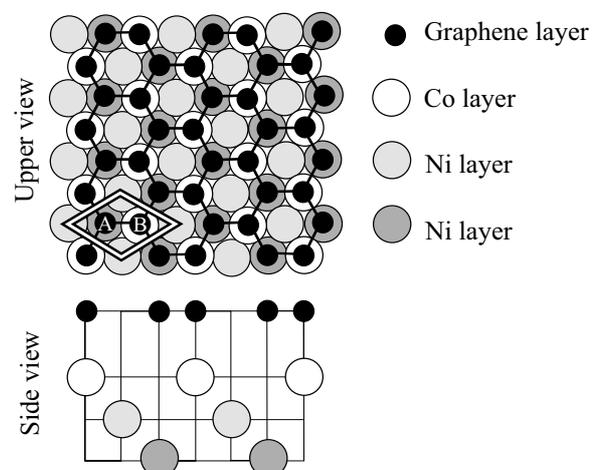


Рис. 1. Атомная структура систем Gr/Co/Ni(111) и Gr/Fe/Ni(111). На видах сверху выделены „поверхностные“ элементарные ячейки. Показаны атомы углерода подрешеток A и B.

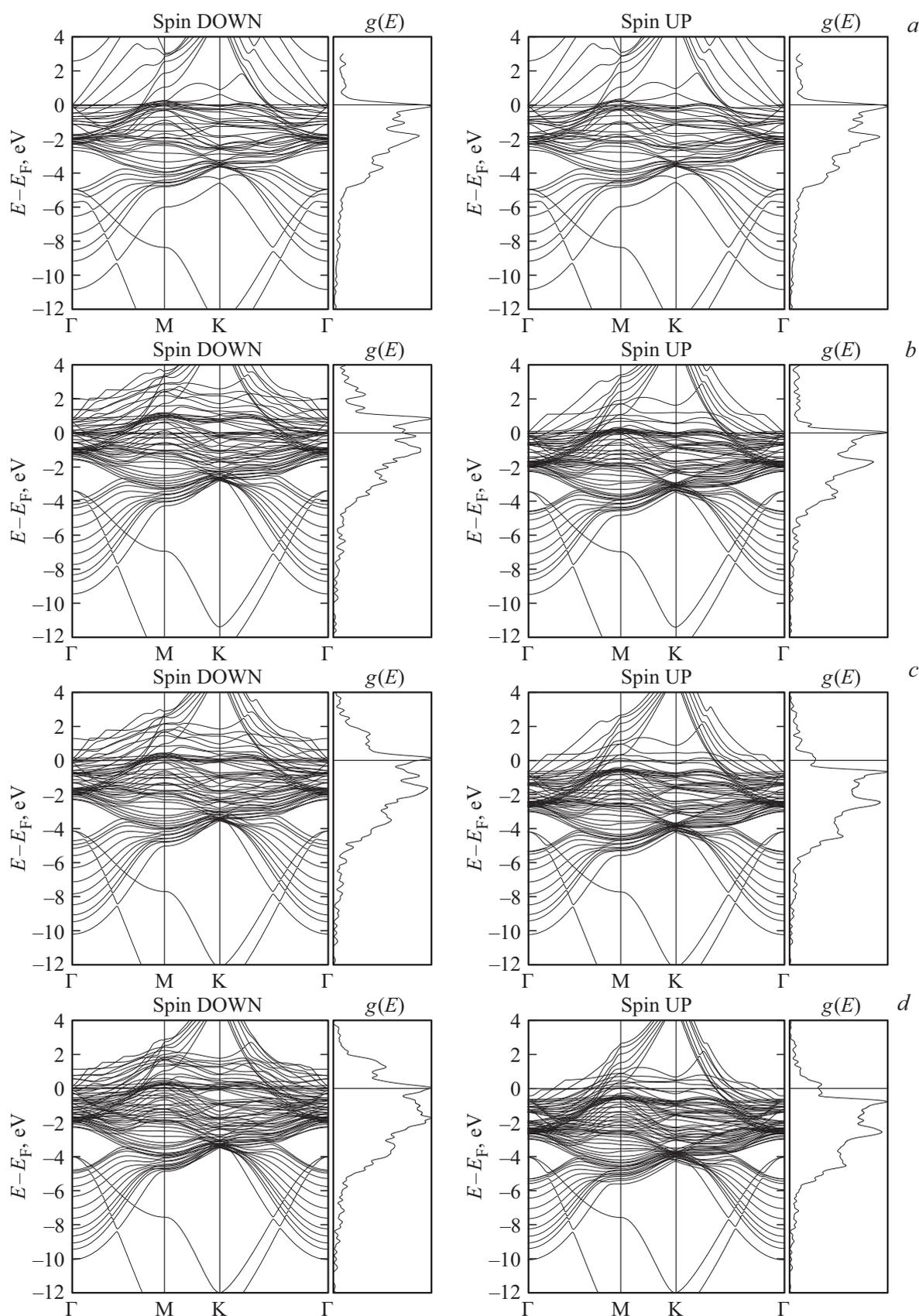


Рис. 2. Спектр $E_{\sigma n}(\mathbf{k})$ и плотность состояний (DOS) систем: (a) — Gr/Ni(111), (b) — Gr/1MLCo/Ni(111), (c) — Gr/3MLCo/Ni(111), (d) — Gr/5MLCo/Ni(111).

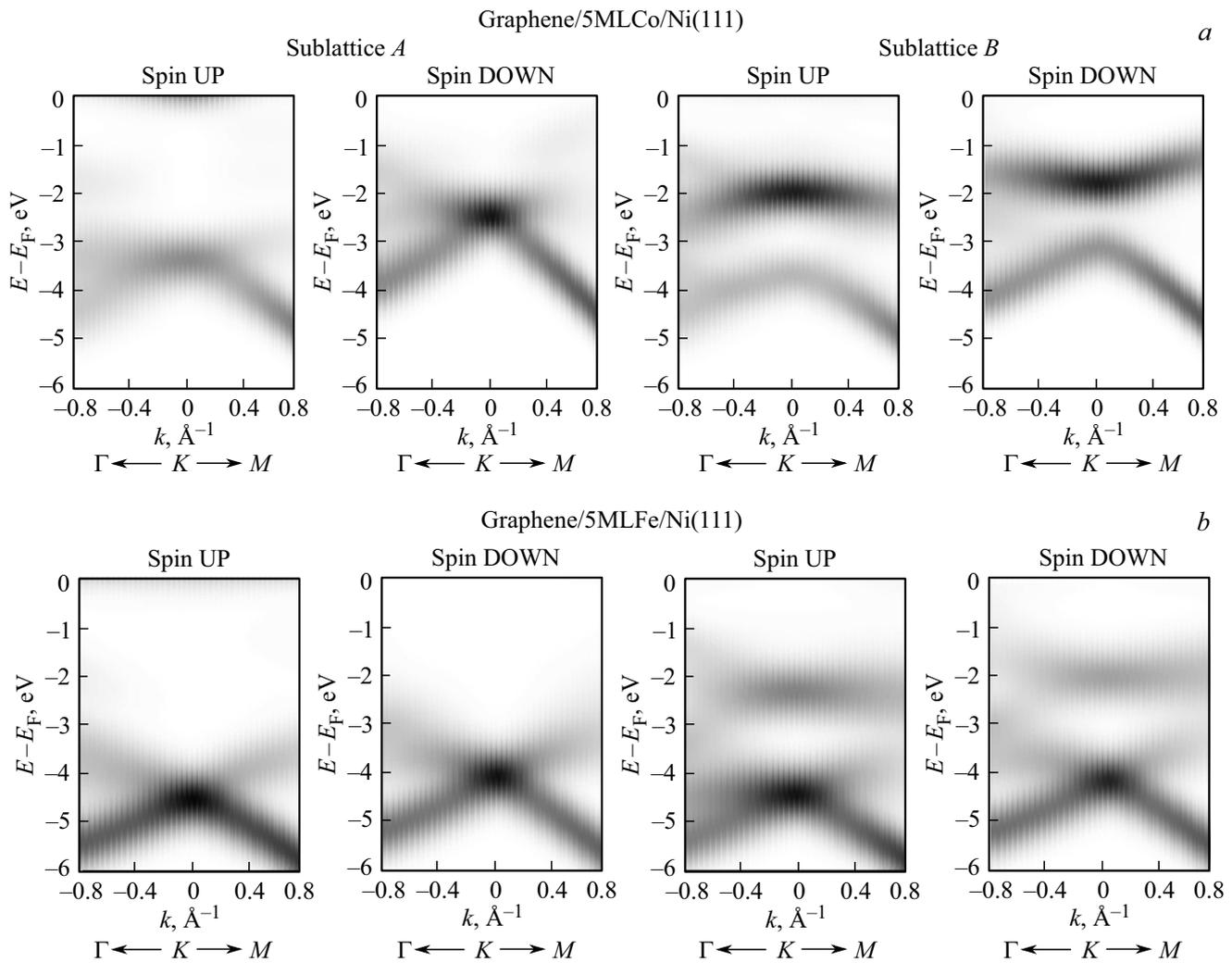


Рис. 3. Вклады p_z -состояний в спектр $E_{\sigma n}(\mathbf{k})$ двух подрешеток углерода для: (a) — Gr/5MLCo/Ni(111), (b) — Gr/5MLFe/Ni(111).

лены спектры $E_{\sigma n}(\mathbf{k})$, полные (DOS) и парциальные (PDOS) плотности состояний, позволяющие находить числа заполнения атомных орбиталей в системе, атомные магнитные моменты и полные энергии системы Gr/Co/Ni(111).

2. Метод расчета

Ab initio расчеты были выполнены в рамках метода псевдопотенциала, реализованного в пакете Quantum Espresso [11] (PWscf). В расчетах использовалось обобщенное градиентное разложение (GGA) и псевдопотенциалы PBE (см. [11]). Максимальная энергия плоских волн в разложении волновых функций была выбрана равной 200 Ry. В ходе самосогласованных вычислений применялось Monkhorst-Pack разбиение зоны Бриллюэна на $7 \times 7 \times 2$ точек. Начальные конфигурации валентных электронов имели вид: $2s^2p^2$ (C), $3s^2p^63d^84s^2$ (Ni), $3s^2p^63d^74s^2$ (Co). Для моделирования поверхности Ni(111) использовалась двумерная гексагональная решетка Браве с постоянной, равной 2.42 Å, показанная

на рис. 1. На виде сверху выделены „поверхностные“ элементарные ячейки, а также показаны атомы углерода подрешеток A и B. В работе [10] нами было показано, что именно для такого расположения пленки графена на никеле полная энергия системы минимальна.

Суперячейка включала в себя семь атомов никеля, от одного до пяти атомов кобальта (по одному атому на слой) и два атома углерода. Расстояние между верхним слоем атомов кобальта и графеном было принято равным 2.07 Å. Ширина вакуумного зазора равнялась 14 Å. Для всех рассмотренных систем была выполнена структурная оптимизация.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены результаты расчета спектра $E_{\sigma n}(\mathbf{k})$ и полной плотности состояний систем Gr/Co/Ni(111) для двух проекций спина $g_{\sigma}(E)$. Результаты расчета зонной структуры исходной системы Gr/Ni(111) показаны на рис. 2, a. Результаты, иллю-

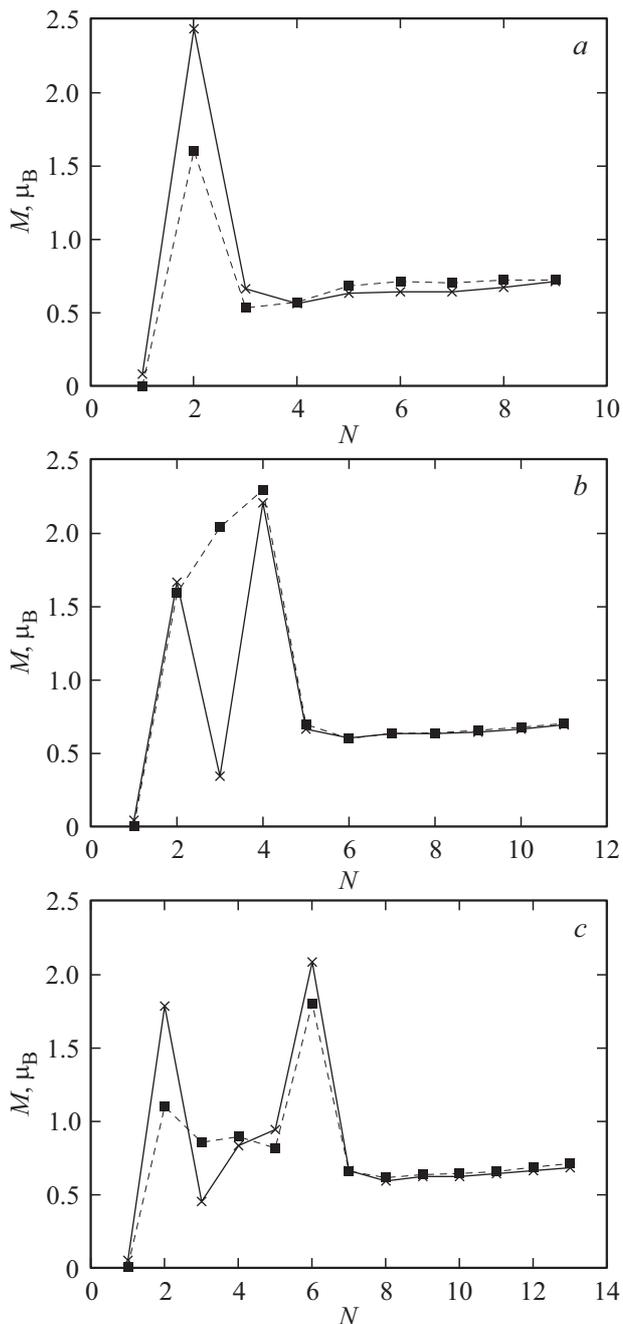


Рис. 4. Атомные магнитные моменты для атомов разных слоев систем Cr/Co/Ni(111) (крестики) и Cr/Fe/Ni(111) (квадраты): (a) — 1MLCo(Fe), (b) — 3MLCo(Fe), (c) — 5MLCo(Fe). Магнитные моменты углерода не превышают значения $0.05\mu_B$. Число атомов Ni, моделирующих подложку, во всех случаях равнялось семи.

стрирующие эволюцию энергетической структуры системы с интеркаляцией атомов кобальта, приведены на рис. 2, b–d. За начало отсчета по шкале энергий принята энергия Ферми E_F . Из сопоставления зонной структуры систем Gr/Co/Ni(111) и Gr/Ni(111) видно, что разница между дисперсионными кривыми, построенными для разных проекций спина, незаметная для системы

Gr/Ni(111), становится существенной при внедрении атомов кобальта и особенно заметно проявляется вблизи уровня Ферми. В результате перекрытия p -орбиталей атомов углерода с $3d$ -орбиталями металла вблизи уровня Ферми существует большое число заполненных гибридных зон, что и обеспечивает основные изменения энергетической структуры при увеличении числа интеркалированных слоев кобальта. При выполнении численных расчетов предполагалось, что при интеркаляции атомов кобальта в межслоевое пространство между никелем и графеном получающиеся пленки кобальта повторяют структуру подложки Ni(111).

Для каждого значения $E_{\sigma n}(\mathbf{k})$ может быть рассчитан вклад в соответствующую полную волновую функцию $\psi_{\sigma n}(\mathbf{k})$ той или иной атомной орбитали. В первую очередь всех интересует вопрос существования „конуса Дирака“, обусловленного вкладом p_z -орбиталей углерода. В качестве примера на рис. 3 показаны соответствующие вклады p_z -орбиталей поверхностных атомов углерода из двух подрешеток графена в зонную структуру вблизи точки K систем Gr/5MLCo/Ni(111) и Gr/5MLFe/Ni(111). Атомы углерода подрешетки A находятся в положении „fcc“ относительно атомов подложки, атомы подрешетки B — в положении „top“. Видно, что гибридизация состояний углерода и металлов проявляется сильнее для атомов углерода, находящихся непосредственно над атомами подложки (подрешетка B). При этом разница между плотностями для двух проекций спина проявляется сильнее для системы Gr/Co/Ni(111). На рисунке можно видеть подобие „конусов Дирака“ вблизи точки K, которые из-за взаимодействия для разных проекций спина оказываются сдвинуты относительно друг друга. Качественно, вклад от p_z -орбиталей согласуется с экспериментальными картинками фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭСУР). Для системы Gr/Fe/Ni данные ФЭСУР представлены в [12]. Из спектров $E_{\sigma n}(\mathbf{k})$ и DOS нами были вычислены числа заполнения всех атомных орбиталей в системе и найдены атомные магнитные моменты Co, Ni и углерода. На рис. 4 показаны атомные магнитные моменты для всех слоев системы Gr/Ni(111), интеркалированной одним (a), тремя (b) и пятью (c) монослоями Co (крестики) или Fe (квадратики). Магнитные моменты углерода для всех систем не превышают значения $0.05\mu_B$. Магнитные моменты на семи атомах никеля колеблются относительно известного значения для объема, равного $0.63\mu_B$. Для всех систем наблюдается увеличение магнитного момента интеркалированных атомов, находящихся в контакте с атомами никеля.

4. Заключение

В настоящей работе впервые рассмотрено изменение электронного спектра и атомных магнитных моментов системы Gr/Co/Ni(111) с ростом числа N монослоев кобальта, интеркалированных в межслоевое пространство графен–никель. Для $N = 1–5$ ML Co представлены

ab initio спин-поляризованные дисперсионные кривые $E_{\sigma n}(\mathbf{k})$, соответствующие плотности состояний валентных электронов, локальные магнитные моменты никеля, кобальта и графена в случае их ферромагнитного упорядочения. Кроме того, нами выделен вклад p_z -состояний графена в спектр $E_{\sigma n}(\mathbf{k})$. Форма этих вкладов для спиновых подзон вблизи точки K зоны Бриллюэна напоминает искаженный „конус Дирака“, вершина которого находится значительно ниже уровня Ферми. Для состояний со спином „вверх“ конус сдвигается к большим энергиям связи по сравнению с состояниями со спином „вниз“. Это свидетельствует о том, что интеркаляция графена кобальтом приводит к появлению конечной спиновой поляризации электронных состояний углерода. Обнаружено, что в интеркалированной пленке кобальта (железа) наибольшими магнитными моментами обладают атомы, непосредственно контактирующие с графеном и никелем.

Численные расчеты проведены с использованием вычислительных ресурсов суперкомпьютерного центра СПбПУ.

Список литературы

- [1] A.K. Geim, K.S. Novoselov. *Nature Mater.* **6**, 183 (2007).
- [2] J. Wintterlin, M.-L. Bocquet. *Surf. Sci.* **603**, 1841 (2009).
- [3] J. Ryu, Y. Kim, D. Won, N. Kim, J.S. Park, E.-K. Lee, D. Cho, S.-P. Cho, S.J. Kim, G.H. Ryu, H.-A.-S. Shin, Z. Lee, B.H. Hong, S. Cho. *ACS Nano* **8**, 950 (2014).
- [4] A. Varykhalov, J. Sanchez-Barriga, D. Marchenko, P. Hlawenka, P.S. Mandal, O. Rader. *Nature Commun.* **6**, 7610 (2015).
- [5] M. Weser, E.N. Voloshina, K. Horn, Y.S. Dedkov. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 7534 (2011).
- [6] N. Rougemaille, A.T. N'Diaye, J. Coraux, C. Vo-Van, O. Fruchart, A.K. Schmid. *Appl. Phys. Lett.* **101**, 142403 (2012).
- [7] G. Bertoni, L. Calmels, A. Altibelli, V. Serin. *Phys. Rev. B* **71**, 075402 (2004).
- [8] Yu.S. Dedkov, A.M. Shikin, V.K. Adamchuk, S.L. Molodtsov, C. Laubschat, A. Bauer, G. Kaindl. *Phys. Rev. B* **64**, 035405 (2001).
- [9] C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A.A. Zakharov, U. Starke. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 246804 (2009).
- [10] И.И. Пронин, С.М. Дунаевский, Е.Ю. Лобанова, Е.К. Михайленко. *ФТТ* **59**, 10, 2037 (2017).
- [11] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A.D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazza-rella, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Schlauser, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch. *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
- [12] G.S. Grebenyuk, O.Yu. Vilkov, A.G. Rybkin, M.V. Gomyunova, B.V. Senkovskiy, D.Yu. Usachov, D.V. Vyalikh, S.L. Molodtsov, I.I. Pronin. *Appl. Surf. Sci.* **392**, 715 (2017).