

## Формирование силицидов железа под графеном, выращенным на поверхности карбида кремния

© Г.С. Гребенюк<sup>1</sup>, И.А. Елисеев<sup>1</sup>, С.П. Лебедев<sup>1,2</sup>, Е.Ю. Лобанова<sup>2</sup>, Д.А. Смирнов<sup>3</sup>,  
В.Ю. Давыдов<sup>1</sup>, А.А. Лебедев<sup>1</sup>, И.И. Пронин<sup>1,¶</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Университет ИТМО,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Institute of Solid State Physics, Dresden University of Technology,  
Dresden, Germany

¶ E-mail: Igor.Pronin@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 13 апреля 2020 г.

В окончательной редакции 13 апреля 2020 г.

Принята к публикации 21 апреля 2020 г.

Исследован процесс формирования тонких пленок силицидов железа под графеном, выращенным на поверхности карбида кремния, путем последовательного интеркалирования графена атомами железа и кремния. Эксперименты проводились *in situ* в условиях сверхвысокого вакуума. Элементный состав и химическое состояние поверхности образцов, а также их атомная структура контролировались с помощью фотоэлектронной спектроскопии высокого энергетического разрешения с использованием синхротронного излучения и дифракции медленных электронов. Толщина нанесенных слоев железа и кремния варьировалась в диапазоне 0.1–2 nm, а температура отжига образцов изменялась от комнатной до 600°C. Показано, что интеркалирование системы графен/Fe/SiC кремнием приводит к образованию слоя твердого раствора Fe–Si, покрытого поверхностным силицидом Fe<sub>3</sub>Si. Полученные пленки надежно защищены графеном от воздействия окружающей среды, что открывает возможности для их практического применения.

**Ключевые слова:** графен на карбиде кремния, железо, интеркалирование, силициды, фотоэлектронная спектроскопия.

DOI: 10.21883/FTT.2020.10.49929.091

### 1. Введение

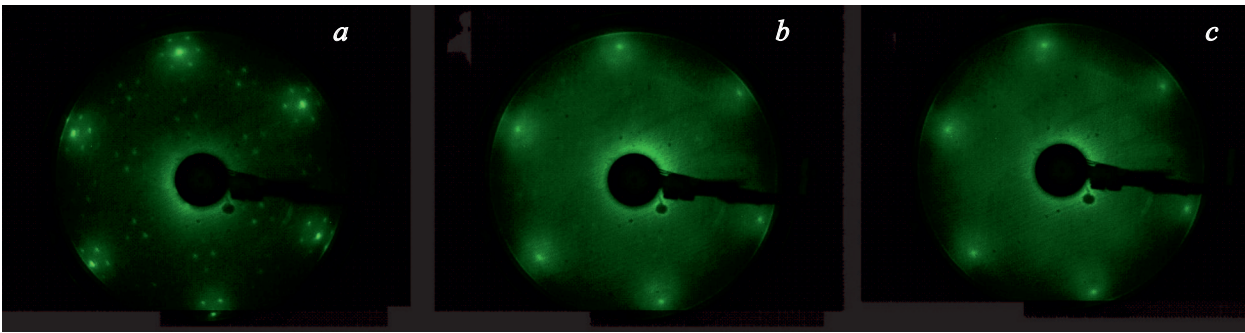
В последние годы граница раздела графена с ферромагнитными материалами привлекает повышенный интерес исследователей благодаря необычным физическим свойствам этих систем и их возможному применению в спиновых фильтрах и других устройствах спинтроники [1–3]. К настоящему времени большинство работ связано с выращиванием графена непосредственно на поверхности металлов с помощью химического осаждения из газовой фазы. Однако одним из наиболее перспективных методов роста высококачественного эпитаксиального графена является сублимация кремния из монокристаллической диэлектрической подложки карбида кремния [4]. Большим преимуществом этой технологии является отсутствие необходимости переносить выращенную пленку графена на диэлектрическую подложку, как это имеет место в случае роста графена на металлах. Кроме того, эта технология позволяет выращивать графен на поверхности коммерческих подложек SiC большого диаметра, что позволяет интегрировать его в стандартную линейку изготовления полупроводниковых приборов.

Контакт графена с ферромагнетиком в системе графен/SiC может быть создан с помощью интеркалирова-

вания, то есть внедрения атомов магнитных металлов под слой графена. Этот подход недавно был применен для формирования интерфейсов графен/Fe/SiC и графен/Co/SiC [3,5–9]. Помимо металлов группы железа перспективными материалами для модификации электронной и спиновой структуры графена являются и силициды этих металлов. Преимуществом силицидов является большое многообразие их физических свойств, позволяющее создавать различные электронные устройства. Например, ферромагнитный силицид Fe<sub>3</sub>Si благодаря своим полуметаллическим свойствам является перспективным материалом для инжекции спинполяризованных электронов в графен. Кроме того, графен, контактирующий с силицидами железа и кобальта, находится в квазисвободном состоянии [10,11]. Однако, в литературе отсутствуют данные по формированию силицидов железа в системе графен/SiC. Поэтому целью настоящей работы и стало исследование процессов формирования ультратонких пленок силицидов железа под графеном, выращенным на карбиде кремния.

### 2. Техника эксперимента

Графен формировался на высокоомных пластинах SiC политипа 6H размером 5 × 5 mm методом термического



**Рис. 1.** Картины ДМЭ, полученные при энергии 76 eV для образца Gr/SiC с чистой поверхностью (a) и после интеркалирования железом (b) и кремнием (c).

разложения карбида кремния в среде инертного газа (аргона) [12]. Данная технология позволяет точнее контролировать процесс сублимации компонентов карбида кремния по сравнению с разложением SiC в вакууме, что позволяет управлять ростом пленки графена. Метод термического разложения состоит в том, что при высокой температуре ( $> 1100^\circ\text{C}$ ) в приповерхностном слое SiC происходят процессы диффузии и сублимации атомов кремния, приводящие к повышению концентрации углерода на поверхности с образованием графена. Полученные образцы представляли собой монослойный графен высокого качества с небольшой долей ( $\sim 10\%$ ) включений двухслойных островков с субмикронными размерами. Их структурные, химические и электронные характеристики соответствовали конечному этапу оптимизации технологических параметров в работе [12].

Основные эксперименты по формированию силицидов железа под графеном проводились на оборудовании Российско-Германского канала вывода синхротронного излучения накопительного кольца BESSY II (Берлин). Они были выполнены *in situ* в условиях сверхвысокого вакуума. На первой стадии эксперимента образцы подвергались очистке путем длительного прогрева при температуре  $500^\circ\text{C}$ . В работе была использована оригинальная методика, которая включает в себя два этапа: интеркалирование графена на SiC атомами железа и интеркалирование системы графен/Fe/SiC атомами кремния. Интеркалирование графена железом и кремнием проводилось путем нанесения на поверхность образцов атомов соответствующих материалов и последующего отжига пленок при различных температурах в течение 10 min. Толщина напыляемых пленок контролировалась с помощью кварцевых микровесов и варьировалась в диапазоне 0.1–2 nm.

Контроль элементного и химического состава поверхности образцов, а также их атомного строения проводился методами фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) высокого энергетического разрешения с использованием синхротронного излучения и дифракции медленных электронов (ДМЭ). Энергия фотонов варьировалась в интервале 80–600 eV. Регистрация спектров фотоэлек-

тронов проводилась с помощью сверхвысоковакуумного спектрометра PHOIBOS 150 с 200-миллиметровым полусферическим энергоанализатором. Полное энергетическое разрешение прибора (включая разрешение монохроматора) составляло 100 meV. Исследования структурных характеристик образцов проводилось методом комбинационного рассеяния света (КРС). Данные, полученные методом КРС и характеризующие качество исходных образцов, приведены в работе [8].

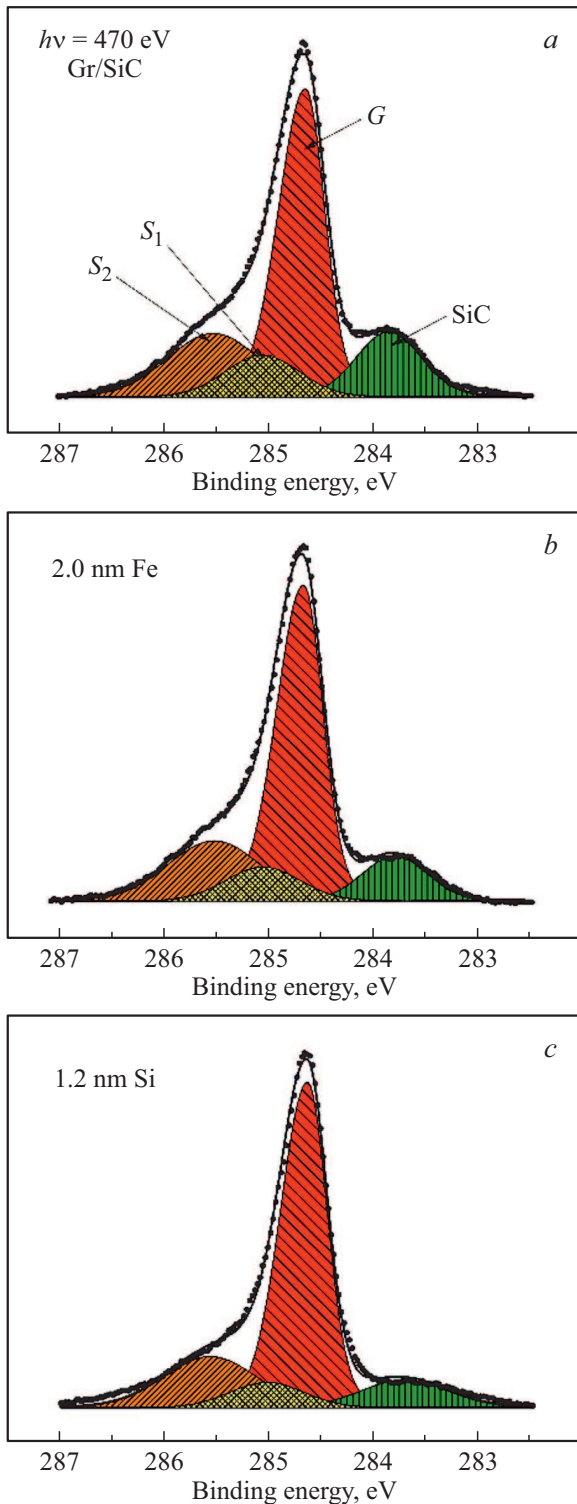
### 3. Результаты и их обсуждение

Данные, полученные после очистки поверхности графена в вакууме, представлены на рисунках 1–2. На рис. 1, a показана типичная картина ДМЭ при энергии 76 eV. В ней хорошо видна структура  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ , характерная для графена, выращенного на карбиде кремния [13]. Она возникает вследствие несовпадения периодов решеток графена и поверхности SiC(0001). Четкость рефлексов свидетельствует о строгой согласованности решеток графена и подложки. Типичный фотоэлектронный спектр остовных C 1s электронов, измеренный при энергии фотонов 470 eV, показан на рис. 2, a. Он соответствует данным, полученным в работах [8,12,14], и свидетельствует о высоком качестве исходного однослойного графена на поверхности SiC. На этом же рисунке показаны результаты разложения измеренного спектра на составляющие. Линия C 1s состоит из четырех компонент: мода SiC соответствует атомам углерода из подложки SiC, мода G — атомам графена, а моды S<sub>1</sub> и S<sub>2</sub> связаны с наличием буферного слоя между графеном и подложкой. Причем компонента S<sub>1</sub> соответствует атомам углерода, которые связаны со слоем атомов кремния из SiC, а S<sub>2</sub> — атомам углерода, несвязанным с этим слоем. При этом интенсивность моды S<sub>2</sub> в два раза больше интенсивности моды S<sub>1</sub> [15].

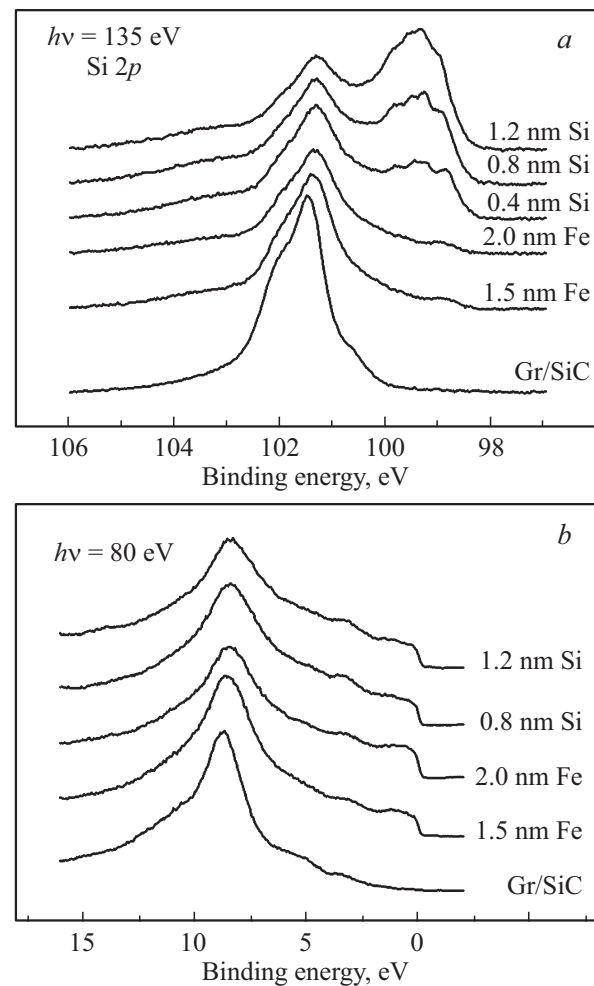
Процесс интеркалирования графена, выращенного на карбиде кремния, железом рассмотрен в нашей более ранней работе [8]. В ней показано, что оптимальные условия интеркалирования реализуются в диапазоне  $400\text{--}500^\circ\text{C}$ . Также продемонстрирована возможность

защиты графеном от воздействия кислорода интеркалированных под него пленок железа толщиной до 2 нм.

Более подробно рассмотрим вторую стадию синтеза силицидов железа покрытых графеном. Из данных, представленных на рис. 2, хорошо видно, что после



**Рис. 2.** Спектры C 1s, измеренные на разных стадиях процесса интеркалирования графена железом и кремнием при энергии фотонов 470 eV, и результаты их разложения на составляющие.



**Рис. 3.** Спектры Si 2p (a) и валентных электронов (b), измеренные в ходе интеркалирования графена железом и кремнием при энергиях фотонов 135 и 80 eV соответственно.

нанесения кремния и отжига образца, моды подложки и буферного слоя убывают, а мода, соответствующая графену, остается практически неизменной, что свидетельствует о миграции атомов с поверхности образца под пленку графена. Таким образом, происходит интеркалирование графена кремнием. Этот вывод подтверждается также данными рис. 1, c, на котором показана картина ДМЭ, наблюдавшаяся после интеркалирования графена кремнием. В ней рефлексы, соответствующие карбиду кремния, почти полностью исчезают, а остаются лишь рефлексы, характерные для графена.

Типичные спектры остовных Si 2p-электронов кремния, измеренные до и после интеркалирования графена, показаны на рис. 3, a. Видно, что интеркалирование графена железом оказывает слабое влияние на форму линии спектра, определяемую подложкой карбида кремния, и основной эффект состоит в уменьшении ее интенсивности. В свою очередь интеркалирование графена кремнием не только усиливает эту тенденцию, но и приводит к появлению новых особенностей в Si 2p-спектре,

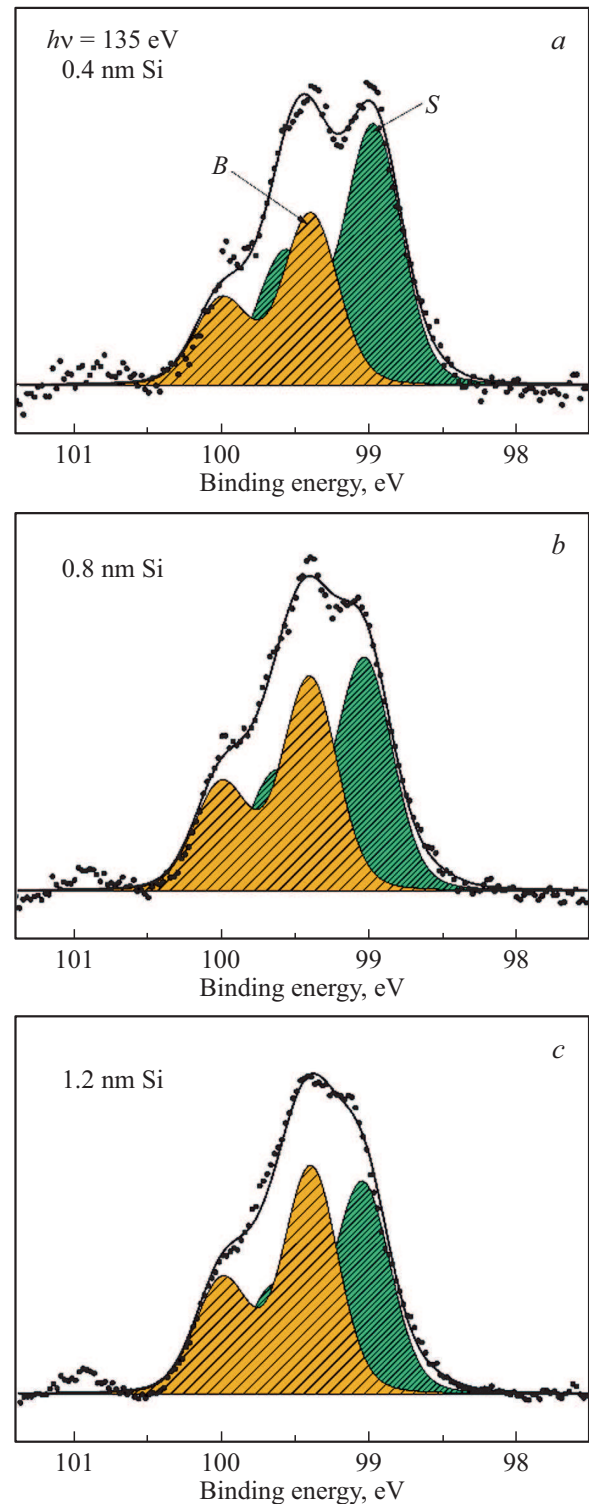
возникающих в области энергий связи 98–100 eV. Этот диапазон энергий характерен для силицидов железа, поэтому появление и последующее усиление отмеченных особенностей свидетельствует о протекании процесса силицидообразования в данной системе.

Данные, иллюстрирующие динамику изменения спектров валентных электронов в ходе интеркалирования, показаны на рис. 3, *b*. Основной особенностью этих спектров является максимум при энергии 9.7 eV, который соответствует  $\pi$ -состоянию графена [16]. Интеркалирование графена железом и кремнием слабо влияет на данный пик, что говорит о сохранении высокого качества графеновой пленки. В то же время оно приводит к резкому повышению плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми, обусловленных валентными электронами железа и кремния.

Проанализируем теперь более подробно особенности спектров основных Si  $2p$ -электронов, появляющиеся после интеркалирования образцов кремнием. На рис. 4 показаны характерные разностные спектры, полученные из исходных кривых путем вычитания фона неупругорассеянных электронов, а также сигнала от подложки карбида кремния. Для наглядности сопоставления данных спектры нормированы на максимальное значение интенсивности. Левый спектр был измерен после напыления на образец пленки кремния толщиной 0.4 nm и последующего ее отжига при температуре 400°C. В нем хорошо видны максимумы, которые обусловлены формированием под графеном силицидов железа при химическом взаимодействии атомов Fe и Si. Как видно из рисунка спектр хорошо аппроксимируется двумя спин-орбитальными дублетами (*B* и *S*). Энергии связи компонент Si  $2p_{3/2}$  этих дублетов равны соответственно 99.3 и 98.9 eV. Эти значения хорошо согласуются с энергиями связи силицидов железа, формирующихся под графеном в системе Gr/FeSi/Ni [9]. Мода с меньшей энергией связи (*S*) усиливается с уменьшением энергии фотонов, что позволяет связать ее с поверхностной фазой силицида железа Fe<sub>3</sub>Si [9]. Мода *B*, характеризующаяся более высокой энергией, отвечает твердому раствору Fe–Si — кремния в железе и связана с атомами кремния, которые проникли глубже в слой интеркалированного Fe. Увеличение дозы интеркалирующего кремния приводит к обогащению этого слоя атомами Si. В результате толщина пленки твердого раствора кремния в железе увеличивается. Спектры, полученные после интеркалирования графена Si толщиной 0.8 и 1.2 nm, показаны на рис. 4, *b* и *c* соответственно. Эти спектры состоят из тех же мод, что и спектр на рис. 4, *a*, однако, с увеличением количества кремния повышается интенсивность компоненты *B*, которая соответствует твердому раствору Fe–Si.

Анализ отношения интенсивностей линий кремния и железа, полученных для различных компонент Si  $2p$ -спектра, позволяет оценить элементный состав образующихся силицидов. С его помощью было подтверждено, что стехиометрия верхнего слоя, расположенного

под графеном, соответствует силициду Fe<sub>3</sub>Si, а концентрация кремния в твердом растворе Fe–Si составляет примерно 15 at.%, что соответствует составу Fe<sub>*x*</sub>Si, где  $x = 6$ .



**Рис. 4.** Спектры Si  $2p$ , измеренные на разных стадиях процесса интеркалирования графена железом и кремнием при энергии фотонов 135 eV, и результаты их разложения на составляющие.

#### 4. Заключение

В работе исследован процесс формирования силицидов железа под графеном, выращенным на поверхности карбида кремния. Эксперименты проведены *in situ* в условиях сверхвысокого вакуума методами фотоэлектронной спектроскопии высокого энергетического разрешения с использованием синхротронного излучения и дифракции медленных электронов. Апробирован новый способ формирования силицидов железа под графеном на SiC, заключающийся в последовательном интеркалировании графена железом и кремнием. Показано, что использование такой процедуры приводит к образованию под графеном поверхностного силицида Fe<sub>3</sub>Si и твердого раствора Fe–Si с содержанием кремния около 15%. Изменяя количество интеркалируемых материалов и температуру образца, можно менять толщину и состав формируемых пленок. Синтезированный силицид при этом защищен графеном от воздействия кислорода окружающей среды.

#### Финансирование работы

Авторы благодарят Российско-Германскую лабораторию на BESSY II и Helmholtz-Zentrum Berlin за возможность использования синхротронного излучения.

#### Список литературы

- [1] Yu. Dedkov, E. Voloshina. *J. Phys.: Condens. Mater.* **27**, 303002 (2015).
- [2] A.D. Vu, J. Coraux, G. Chen, A.T. N'Diaye, A.K. Schmid, N. Rougemaille. *Sci. Rep.* **6**, 24783 (2016).
- [3] R. Hoenic, P. Roese, K. Shamout, T. Ohkochi, U. Berges, C. Westphal. *Nanotechnology* **30**, 025702 (2019).
- [4] K.V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G.L. Kellogg, L. Ley, J.L. Mc Chesney, T. Ohta, S.A. Reshanov, J. Rohrl, E. Rotenberg, A.K. Schmid, D. Waldmann, H.B. Weber, T. Seyller. *Nature Mater.* **8**, 203 (2009).
- [5] S.J. Sung, J.W. Yang, P.R. Lee, J.G. Kim, M.T. Ryu, H.M. Park, G. Lee, C.C. Hwang, Kwang. S. Kim, J.S. Kim, J.W. Chung. *Nanoscale* **6**, 382 (2014).
- [6] Y. Zhang, H. Zhang, Y. Cai, J. Song, P. He. *Nanotechnology* **28**, 075701 (2017).
- [7] K. Shen, H. Sun, J. Hu, J. Hu, Z. Liang, H. Li, Z. Zhu, Y. Huang, L. Kong, Y. Wang, Z. Jiang, H. Huang, J.W. Wells, F. Song. *J. Phys. Chem. C* **122**, 21484 (2018).
- [8] М.В. Гомоюнова, Г.С. Гребенюк, В.Ю. Давыдов, И.А. Ермаков, И.А. Елисеев, А.А. Лебедев, С.П. Лебедев, Е.Ю. Лобанова, А.Н. Смирнов, Д.А. Смирнов, И.И. Пронин. *ФТТ* **60**, 1423 (2018).
- [9] Г.С. Гребенюк, Е.Ю. Лобанова, Д.А. Смирнов, И.А. Елисеев, А.В. Зубов, С.П. Лебедев, В.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, И.И. Пронин. *ФТТ* **61**, 1374 (2019).
- [10] G.S. Grebenyuk, O.Yu. Vilkov, A.G. Rybkin, M.V. Gomojunova, B.V. Senkovskiy, D.Yu. Usachov, D.V. Vyalikh, S.L. Molodtsov, I.I. Pronin. *Appl. Surf. Sci.* **392**, 715 (2017).
- [11] G.S. Grebenyuk, S.M. Dunaevsky, E.Yu. Lobanova, D.A. Sмирнов, I.I. Pronin. *Appl. Surf. Sci.* **470**, 840 (2019).
- [12] В.Ю. Давыдов, Д.Ю. Усачёв, С.П. Лебедев, А.Н. Смирнов, В.С. Левицкий, И.А. Елисеев, П.А. Алексеев, М.С. Дунаевский, О.Ю. Вилков, А.Г. Рыбкин, А.А. Лебедев. *ФТП* **51**, 1116 (2017).
- [13] C. Riedl, C. Coletti, U. Starke. *J. Phys. D* **43**, 374009 (2010).
- [14] S.J. Sung, J.W. Yang, P.R. Lee, J.G. Kim, M.T. Ryu, H.M. Park, G. Lee, C.C. Hwang, K.S. Kim, J.S. Kim, J.W. Chung. *Nanoscale* **6**, 382 (2014).
- [15] K.V. Emtsev, F. Speck, T. Seyller, L. Ley. *Phys. Rev. B* **77**, 155303 (2009).
- [16] A. Generalov, Yu. Dedkov. *Carbon* **50**, 183 (2011).

Редактор К.В. Емцев