

## Устойчивый ферримагнетизм в квазисвободном графене

А. Г. Рыбкин<sup>1)</sup>, А. В. Тарасов<sup>1)</sup>, А. А. Гогина<sup>1)</sup>, А. В. Ерыженков<sup>1)</sup>, А. А. Рыбкина<sup>1)</sup>

Санкт-Петербургский государственный университет, 198504 С.-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 7 марта 2023 г.

После переработки 22 марта 2023 г.

Принята к публикации 22 марта 2023 г.

В работе проведено исследование влияния размера петлевых дислокаций на подрешеточный ферримагнетизм в графене. Показано, что графен и нижележащий слой золота с петлевыми дислокациями Au/Co различного размера характеризуются ферримагнитной упорядоченностью внутри атомных слоев. Наличие дополнительных адатомов золота под графеном усиливает индуцированное взаимодействие Рашбы в графене, но при этом не разрушает ферримагнитный порядок в графене. Поскольку при интеркаляции золота могут оставаться кластеры золота, как на поверхности графена, так и под графеном, управление количеством и размером кластеров в результате интеркаляции может быть использовано для усиления индуцированного взаимодействия Рашбы и получения топологической фазы в графене.

DOI: 10.31857/S1234567823080116, EDN: whvln

**Введение.** Управление спиновой структурой в графене, т.е. спиновым расщеплением его электронных состояний и топологически нетривиальной запрещенной зоной в точке Дирака – одна из важнейших проблем материаловедения на сегодняшний день, которую необходимо решить для использования графена в спинтронике, особенно для реализации бездиссипативного транспорта. Известно, что сильное спин-орбитальное взаимодействие является необходимым условием для наблюдения эффектов, таких как квантовый спиновый эффект Холла [1], квантовый аномальный эффект Холла (КАЭХ) [2–4] и др. Вторым фактором, влияющим на спиновую структуру, является обменное взаимодействие в графене. В связи с этим особое внимание привлекают теоретические и экспериментальные исследования возможного магнитного порядка в двумерных углеродных системах, таких как сверхатомный графен [5], подкрученный двухслойный графен [6], триангулен [7], нанографены [8] и др. Экспериментально нереализованная модель Холдейна на основе графеновой решетки с неоднородным распределением магнитного поля на атомном масштабе [9] остается актуальной и привлекательной, поскольку предсказывает КАЭХ в гексагональной двумерной решетке.

Немаловажное значение имеет эффект магнитной близости, который представляет собой многообещающий способ реализации обменного расщепления электронных состояний [2, 10] без приложения внешнего магнитного поля, что также может быть исполь-

зовано для реализации КАЭХ при условии сохранения топологической нетривиальности электронных состояний. Ранее было показано, что контакт графена с антиферромагнитным оксидом может приводить к возникновению КАЭХ или квантового долинного эффекта Холла в зависимости от направления намагниченности [11]. В работе [12] сообщалось о реализации магнитно-спин-орбитального графена на интерфейсе Au/Co(0001) с петлевыми дислокациями. Результаты теоретических расчетов показали, что индуцированные в графене спин-орбитальное и обменное взаимодействия приводят к асимметрии спинового расщепления в противоположных  $\bar{K}$  и  $\bar{K}'$  точках. Интеркаляция меньшего количества золота под графен позволила перейти от *p*-допированного графена к *n*-допированному со смещением точки Дирака из зоны проводимости в валентную зону [13]. Было показано, что синтезированный графен характеризуется ферримагнитным упорядочением на атомах углерода двух подрешеток, обычно называемых А и В подрешетками. С использованием модели сильной связи [4, 13] были получены противоположные по знаку кривизны Берри в противоположных  $\bar{K}$  и  $\bar{K}'$  точках, что позволило предложить *n*-допированный графен для реализации теоретически предсказанного эффекта Холла с циркулярным дихроизмом. Однако, до сих пор в расчетах [13–16], выполненных методом теории функционала плотности (ТФП), не находилось подтверждения гигантского эффекта Рашбы с величиной спин-орбитального расщепления  $\pi$  состояний вблизи уровня Ферми вплоть до 100 мэВ. Причинами такого несоответствия теоретических и

<sup>1)</sup>e-mail: artem.rybkin@spbu.ru

экспериментальных результатов могут быть структурные отличия в синтезированных и модельных системах и дополнительное влияние фононных колебаний на спин-орбитальное взаимодействие [17, 18] в графене.

В данной работе мы исследовали устойчивость ферромагнитного упорядочения на подрешетках графена на Au/Co(0001) интерфейсе по отношению к возможным структурным изменениям в реальной системе: формирование петлевых дислокаций различного размера под графеном и появление дополнительных атомов кобальта и золота вблизи графена. Необходимость исследования данного вопроса подтверждается результатами диссертационной работы L. P. Nielsen [19], где обсуждается наличие атомов никеля на поверхностном сплаве, вытесненных из верхнего атомного слоя никеля при сплавлении, и продемонстрировано формирование петлевых дислокаций различного размера для монослоя Au на Ni(111). С другой стороны, в работах [20, 21] сообщалось о наличии поверхностных фаз с кластерами золота под графеном и с остаточными кластерами золота на поверхности графена после интеркаляции, которые могут влиять на электронную структуру графена. Таким образом, изучение роли структурных отличий синтезированной системы от модельной является актуальной задачей.

**Роль петлевых дислокаций в формировании ферромагнетизма в графене.** На рисунке 1a показана картина дифракции медленных электронов (ДМЭ) с периодичностью суперструктуры  $\sim (9 \times 9)$ . Хорошо известно, что монослои благородных металлов (Ag, Au) сплавляются с переходными металлами (Ni, Co, Cu) с образованием петлевых дислокаций треугольной формы [12, 19, 22, 23]. Размер отдельно взятой дислокации зависит от количества вытесненных атомов из интерфейсного слоя переходного металла при ее образовании [19, 22]. Как видно на рис. 1b, петлевые дислокации, сформированные под графеном, несут периодический характер на достаточно больших площадях образца, но могут иметь по меньшей мере два размера – с тремя и шестью атомами золота, составляющими сторону треугольника (0 и 6 атомов золота в центре петлевой дислокации, соответственно). Как и в работе [19], петлевые дислокации с шестью атомами золота в ее центральной части являются часто встречаемыми на поверхности. На рисунках 1c, d показаны карты интенсивности фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭСУР) в направлении  $\bar{\Gamma}\bar{K}$  поверхностной зоны Бриллюэна. Можно отметить, что в электронной

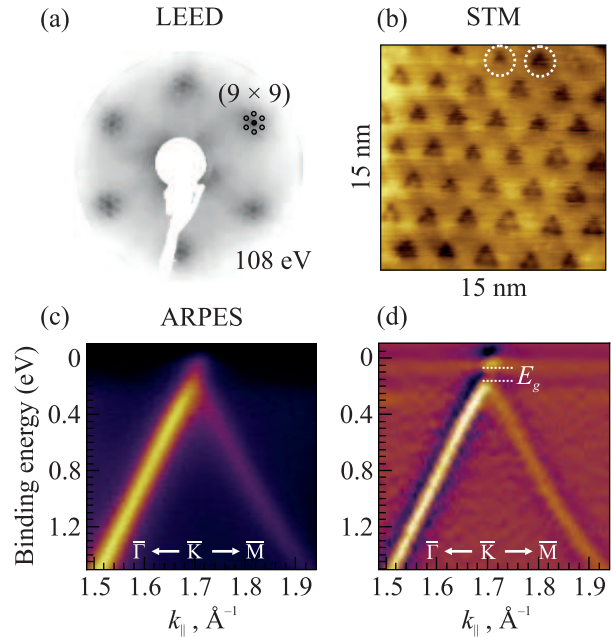


Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – ДМЭ картина системы Gr/Au/Co/W(110). (b) – Изображение поверхности, полученное методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Петлевые дислокации различного размера отмечены окружностями с пунктирными линиями. (c) – ФЭСУР карта в направлении  $\bar{\Gamma}\bar{K}\bar{M}$  зоны Бриллюэна и (d) ее вторая производная по энергии

структуре дираковского конуса графена наблюдается запрещенная зона  $E_g$ . С целью исследования электронной структуры графена и анализа величины запрещенной зоны были проведены теоретические расчеты.

Проведенные ТФП расчеты электронной структуры системы Gr/Au/Co(0001), с периодом  $(9 \times 9)$  и содержащей петлевые дислокации, показали, что самосогласованное решение уравнения Кона–Шэма характеризуется ферромагнитным порядком на А и В подрешетках графена. Результаты расчетов представлены на рис. 2. При структурной оптимизации узловые атомы золота в дислокации смещаются ближе к кобальтовому слою, и их магнитные моменты оказываются сонаправленными с намагниченностью кобальтового слоя. Большинство остальных атомов золота по периметру ячейки и в ее правой части намагничены против магнитных моментов атомов кобальта. В ячейке без петлевой дислокации, построенной на основе структурно оптимизированной ячейки с петлевой дислокацией с расстоянием Gr-Au, равным  $3.4 \text{ \AA}$ , ферромагнитного упорядочения в слое золота не наблюдается (рис. 2c). В этом случае все атомы золота имеют магнитные моменты, сонаправленные с магнитными моментами в слое ко-

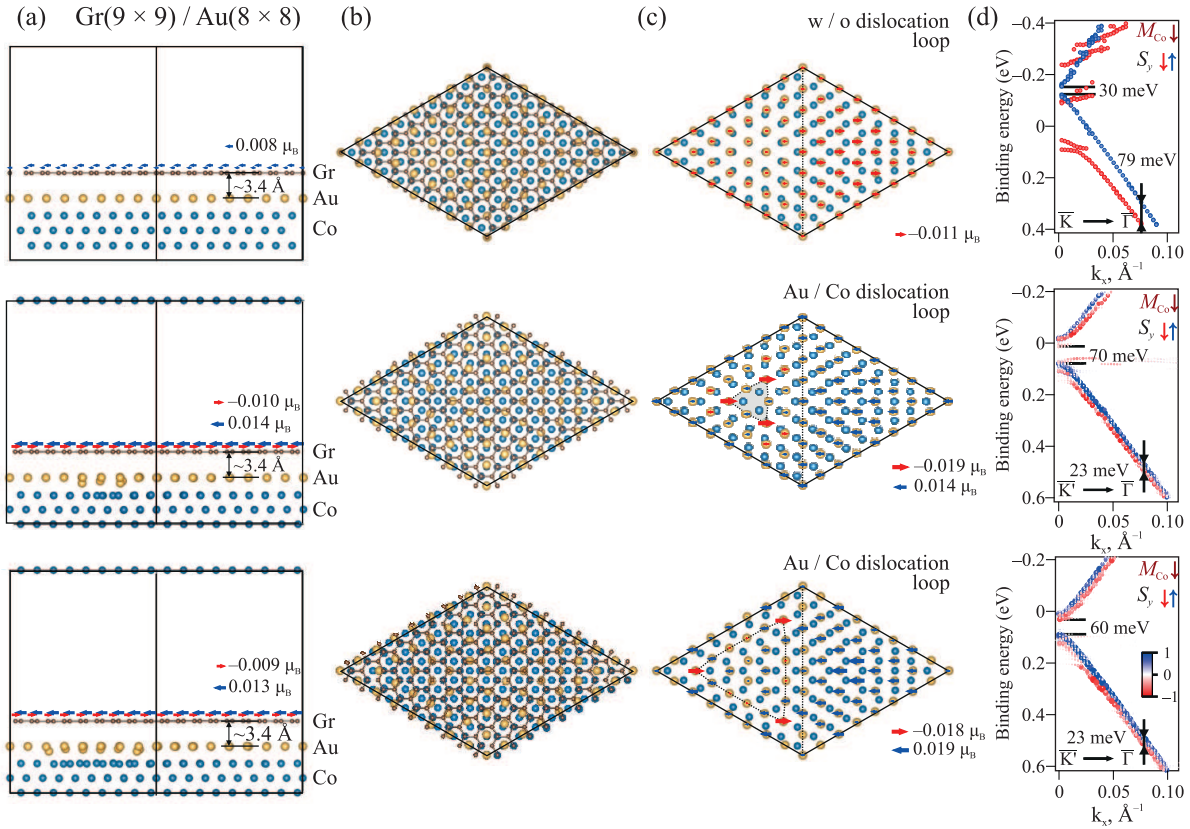


Рис. 2. (Цветной онлайн) Элементарные ячейки системы Gr(9 × 9)/Au(8 × 8)/Co(0001) без петлевой дислокации и с петлевыми дислокациями различных размеров: (a) – вид сбоку, (b) – вид сверху и (c) – вид на интерфейс Au-Co под графеном. (d) – Соответствующая развернутая (9 × 9) электронная структура в окрестности  $\bar{K}$  и  $\bar{K}'$  точек. Размер и цвет символов показывают спектральный вес Блоха для  $S_y$  компоненты спина

бальта. Теперь, если рассмотреть магнитные моменты на атомах графена для представленных ячеек, то можно заметить, что ферромагнитное упорядочение в слое графена присутствует только в ячейках с петлевыми дислокациями (рис. 2a). Как видно на рис. 2d, ферромагнитное упорядочение в графене приводит к появлению запрещенной зоны в  $\bar{K}$  точках графена. Напротив, для ячейки без петлевой дислокации наблюдается сильная гибридизация с  $d$ -состояниями кобальта, а запрещенная зона составляет не более 30 мэВ. Полученные теоретические результаты подтверждаются данными фотоэлектронной спектроскопии с угловым и спиновым разрешением. По экспериментальным данным величина запрещенной зоны составляет  $80 \pm 25$  мэВ (рис. 1c и d), а спиновое расщепление  $\pi$  состояний – 40 и 80 мэВ в окрестностях противоположных  $\bar{K}$  точек при намагниченности слоя кобальта в плоскости поверхности и перпендикулярно направлению  $\bar{\Gamma}\bar{K}$  [13].

Таким образом, интерфейс (монослой Au)/Co(0001) с периодическими петлевыми дислокациями играет ключевую роль в передаче обмен-

ного взаимодействия на графен, поскольку именно присутствие дислокаций в теоретической модели кардинальным образом меняет картину электронной структуры графена, создавая в нем запрещенную зону из-за электрон-электронного взаимодействия по модели Хаббарда и неэквивалентности A и B подрешеток.

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

1) Кластер из трех атомов кобальта под графеном, который может сформироваться при образовании петлевой дислокации минимальных размеров (см. рис. 3a).

Как видно из рис. 3b,  $\pi$  состояния графена (отмечены пунктиром) сильно гибридизованы с  $d$ -состояниями кобальта, дираковский конус оказывается разрушенным. При этом графен намагничен ферромагнитным образом по отношению к слою

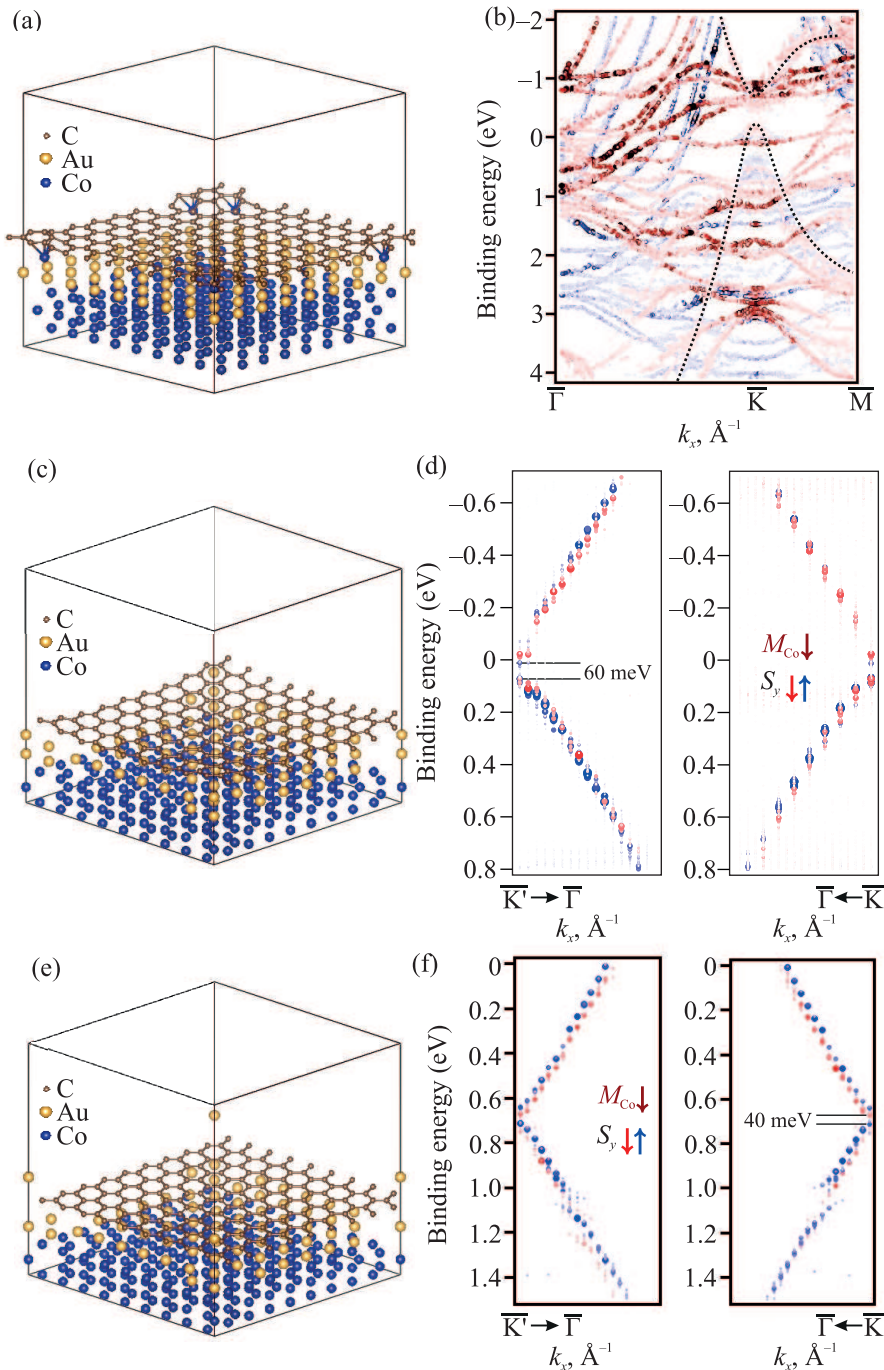


Рис. 3. (Цветной онлайн) Элементарные ячейка с дополнительными атомами: кобальта под графеном (а), золота под графеном (с) и золота над графеном (е). (b), (d) и (f) – соответствующая элементарным ячейкам, изображенным слева, развернутая электронная структура в окрестности  $\bar{K}$  и  $\bar{K}'$  точек. Графеновая  $\pi$  зона отмечена пунктиром на (b). Размер и цвет символов показывают спектральный вес Блоха для  $S_y$  компоненты спина

кобальта с намагниченностями на атомах углерода  $\sim 0.9 \mu_B$ .

2) Адаптомы золота под графеном в результате избыточной интеркаляции (см. рис. 3с).

Электронная структура графена для данного случая представлена на рис. 3d. Обнаружено, что

для данной системы сохраняется ферримагнетизм в графеновой решетке с намагниченностями  $\sim 0.010 \div 0.011 \mu_B$  и  $-(0.011 \div 0.012) \mu_B$  на подрешетках, дополнительный атом золота в ячейке приводит к увеличению расщепления Рашбы в области дираковского конуса до  $\sim 20$  мэВ. Ширина запрещенной зоны

составляет  $\sim 60$  мэВ и появляется в результате антиферромагнитного взаимодействия в графене.

Хотелось бы отметить, что величина расщепления Рашбы в данном случае ( $\sim 20$  мэВ) все еще меньше экспериментального значения ( $\sim 60$  мэВ). Немаловажную роль в объяснении эффекта гигантского расщепления Рашбы могут играть корrugация слоя золота под графеном и вклад фоновых колебаний графена, что является предметом дальнейших исследований.

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

В данном случае увеличения расщепления Рашбы вблизи уровня Ферми не наблюдается, и оно составляет менее 7 мэВ. В отличие от предыдущего случая инверсия спина относительно  $\bar{\Gamma}$  точки отсутствует, что свидетельствует о превалирующем вкладе обменного расщепления, величиной до  $\sim 50$  мэВ. При этом, ферромагнитный порядок сохраняется, но доля антиферромагнитного взаимодействия уменьшается, что приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны в точке Дирака до 40 мэВ. Аналогичное уменьшение доли антиферромагнитного упорядочения наблюдается и для случая приближенного к слою золота графена на  $0.3 \text{ \AA}$  от равновесного состояния.

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

**Методы исследования.** Экспериментальные измерения проводились в УНУ “Нанолаб” в ресурсном центре “Физические методы исследования поверхности” (РЦ ФМИП) Научного парка СПбГУ. Эпитаксиальный хорошо ориентированный графен, выращенный на Co ( $80 \text{ \AA}$ )/W(110) методом химического осаждения из газовой фазы, был интеркалирован монослоем Au после осаждения  $3.1 \text{ \AA}$  Au с последующим отжигом до  $600^\circ\text{C}$ . Синтезированный образец намагничивался вдоль оси легкого намагничивания тонкой пленки Co (вдоль  $-y$  оси в плоскости поверхности, перпендикулярно  $\bar{\Gamma}\bar{K}$  направлению).

Расчеты из первых принципов в рамках ТФП выполнялись в Вычислительном центре Научного парка СПбГУ. Метод присоединенных плоских волн полного потенциала + локальных орбиталей [24], реализованный в коде WIEN2k [25], использовался с обобщенным градиентным приближением (GGA) в версии Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [26]. Параметр, определяющий точность расчетов,  $RMT \times K_{\max}$  во всех проведенных расчетах был равен 3.30, где  $RMT$  – наименьший радиус атомной сферы, а  $K_{\max}$  – отсечка базиса плоских волн. Радиусы атомных сфер были установлены равными  $1.35a_0$  для углерода,  $2.46a_0$  для золота и  $2.18a_0$  для кобальта, где  $a_0$  – радиус Бора. Структура интерфейсов моделировалась с помощью периодических суперячеек в приближении периодических кристаллических пластин, состоящих из четырех слоев подложки (три слоя кобальта и один слой золота), покрытых графеном с одной стороны, и вакуумной области, простирающейся более чем на  $20 \text{ \AA}$ . Дискретная  $k$ -сетка зоны Бриллюэна  $1 \times 1 \times 1$  была выбрана во время процедуры самосогласованного поля (SCF). Положения атомов в каждой элементарной ячейке релаксировали в рамках скалярно-релятивистского приближения до тех пор, пока силы на каждый атом не стали менее 1 миллиридберг/бор ( $\approx 3 \times 10^{-2} \text{ эВ/\AA}$ ). Спин-орбитальное взаимодействие учитывалось по методу второй вариации со скалярно-релятивистскими орбиталями в качестве базисных функций [27]. Развертка зонной структуры суперячейки проводилась по методике, описанной в работе O. Rubel и др. [28].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда # 23-22-00112, <https://rscf.ru/project/23-22-00112/>.

Авторы выражают благодарность лаборатории электронной и спиновой структуры наносистем СПбГУ и Научному парку СПбГУ за помощь в проведении исследований и использование оборудования.

1. C. L. Kane and E. J. Mele, Phys. Rev. Lett. **95**, 146802 (2005).
2. V. T. Phong, N. R. Walet, and F. Guinea, 2D Materials **5**, 014004 (2017).
3. В. Н. Меньшов, И. А. Швец, Е. В. Чулков, Письма в ЖЭТФ **110**, 777 (2019).
4. A. Eryzhenkov, A. Tarasov, A. Shikin, and A. Rybkin, Symmetry **15**(2), 516 (2023).
5. Y. Zhou and F. Liu, Nano Lett. **21**, 230 (2021).
6. А. О. Сбойчаков, А. В. Рожков, А. Л. Рахманов, Письма в ЖЭТФ **116**, 708 (2022).

7. N. Pavlíček, A. Mistry, Z. Majzik, N. Moll, G. Meyer, D. Fox, and L. Gross, *Nature Nanotech.* **12**, 308 (2017).
8. S. Mishra, X. Yao, Q. Chen, K. Eimre, O. Gröning, R. Ortiz, M. Di Giovannantonio, J. C. Sancho-García, J. Fernández-Rossier, C. A. Pignedoli, K. Müllen, P. Ruffieux, A. Narita, and R. Fasel, *Nat. Chem.* **13**, 581 (2021).
9. F. D. M. Haldane, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2015 (1988).
10. Д. Н. Дресвянкин, А. В. Рожков, А. О. Сбойчаков, *Письма в ЖЭТФ* **114**, 824 (2021).
11. H. Takenaka, S. Sandhoefer, A. A. Kovalev, and E. Y. Tsymlal, *Phys. Rev. B* **100**, 125156 (2019).
12. A. G. Rybkin, A. A. Rybkina, M. M. Otrokov, O. Y. Vilkov, I. I. Klimovskikh, A. E. Petukhov, M. V. Filianina, V. Y. Voroshnin, I. P. Rusinov, A. Ernst, A. Arnau, E. V. Chulkov, and A. M. Shikin, *Nano Lett.* **18**, 1564 (2018).
13. A. G. Rybkin, A. V. Tarasov, A. A. Rybkina, D. Yu. Usachov, A. E. Petukhov, A. V. Eryzhenkov, D. A. Pudikov, A. A. Gogina, I. I. Klimovskikh, G. Di Santo, L. Petaccia, A. Varykhalov, and A. M. Shikin, *Phys. Rev. Lett.* **129**, 226401 (2022).
14. J. Ślawińska and J. I. Cerdá, *Phys. Rev. B* **98**, 075436 (2018).
15. E. Voloshina and Y. Dedkov, *Advanced Theory and Simulations* **1**, 1800063 (2018).
16. J. Ślawińska and J. I. Cerdá, *New J. Phys.* **21**, 073018 (2019).
17. B. Monserrat and D. Vanderbilt, arXiv:1711.06274v1 (2017).
18. M. Schlipf and F. Giustino, *Phys. Rev. Lett.* **127**, 237601 (2021).
19. L. P. Nielsen, *The Nucleation and Growth of Au on Ni(110) and Ni(111): A Scanning Tunneling Microscopy Study*, *Phd thesis*, University of Aarhus, Aarhus (1995); [https://phys.au.dk/fileadmin/site\\_files/publikationer/phd/Lars\\_Pleth\\_Nielsen.pdf](https://phys.au.dk/fileadmin/site_files/publikationer/phd/Lars_Pleth_Nielsen.pdf).
20. M. Krivenkov, E. Golias, D. Marchenko, J. Sánchez-Barriga, G. Bihlmayer, O. Rader, and A. Varykhalov, *2D Materials* **4**, 035010 (2017).
21. A. A. Rybkina, A. G. Rybkin, I. I. Klimovskikh, P. N. Skirdkov, K. A. Zvezdin, A. K. Zvezdin, and A. M. Shikin, *Nanotechnology* **31**, 165201 (2020).
22. J. Jacobsen, L. P. Nielsen, F. Besenbacher, I. Stensgaard, E. Lægsgaard, T. Rasmussen, K. W. Jacobsen, and J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 489 (1995).
23. A. Bendounan, H. Cercellier, Y. Fagot-Revurat, B. Kierren, V. Yu. Yurov, and D. Malterre, *Phys. Rev. B* **67**, 165412 (2003).
24. G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, and L. Nordström, *Phys. Rev. B* **64**, 195134 (2001).
25. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, K. Dieter, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, and L. D. Marks, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Vienna University of Technology, Austria (2001).
26. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
27. D. D. Koelling and B. N. Harmon, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **10**(16), 3107 (1977).
28. O. Rubel, A. Bokhanchuk, S. J. Ahmed, and E. Assmann, *Phys. Rev. B* **90**, 115202 (2014).