

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИНТЕРКАЛЯЦИИ КОБАЛЬТА ПОД БУФЕРНЫЙ СЛОЙ УГЛЕРОДА НА МОНОКРИСТАЛЛЕ SiC (0001)

С. О. Фильнов<sup>a\*</sup>, А. А. Рыбкина<sup>a</sup>, А. В. Тарасов<sup>a</sup>, А. В. Ерыженков<sup>a</sup>,  
И. А. Елисеев<sup>b</sup>, В. Ю. Давыдов<sup>b</sup>, А. М. Шижин<sup>a</sup>, А. Г. Рыбкин<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Санкт-Петербургский государственный университет  
198504, Санкт-Петербург, Россия

<sup>b</sup> Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе  
194021, Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 6 октября 2021 г.,  
после переработки 26 октября 2021 г.  
Принята к публикации 27 октября 2021 г.

Исследованы процессы синтеза буферного слоя углерода на монокристалле SiC (0001) и его последующей интеркаляции атомами кобальта. С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было показано, что процесс интеркаляции сопровождается образованием поверхностного сплава силицидов кобальта под квазисвободным графеном. Данные, измеренные методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением, демонстрируют наличие конуса Дирака вблизи уровня Ферми, что подтверждает образование квазисвободного графена в результате интеркаляции. Морфология и однородность полученной системы были изучены с помощью атомно-силовой микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. В рамках теории функционала плотности были исследованы особенности зонной структуры графена на возможных сплавах силицидов кобальта. Расчеты химического сдвига  $2p$ -уровня Si для силицидов кобальта подтверждают наличие компонент CoSi и CoSi<sub>2</sub> в данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. При этом показано, что формирование квазисвободного графена с линейной дисперсией  $\pi$ -состояний возможно только на поверхности CoSi. Учитывая важность исследования графена на изолирующих подложках, а также уникальные свойства графена при контакте с магнитными металлами, мы надеемся, что данное исследование внесет вклад в дальнейшую реализацию графена в устройствах спинтроники и наноэлектроники.

DOI: 10.31857/S0044451022020080

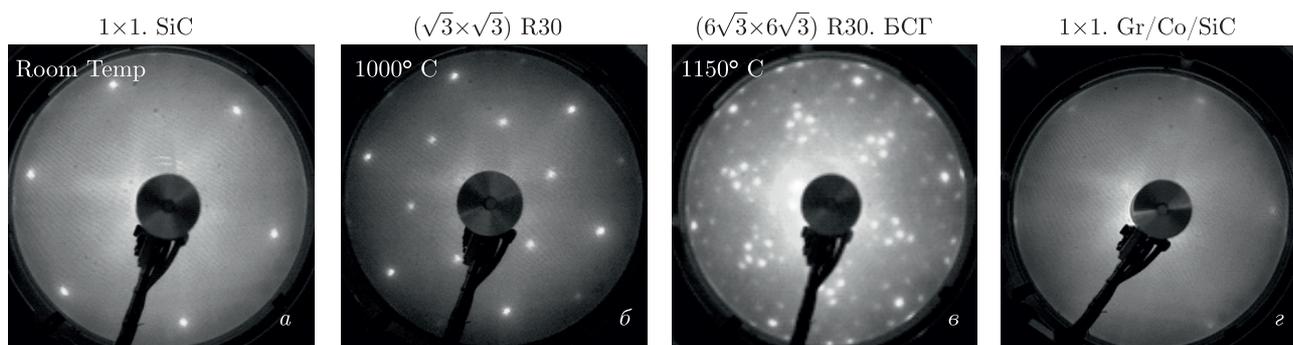
## 1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение и модификация электронной структуры графена по-прежнему является одной из ключевых задач в физике конденсированного состояния [1–7]. Линейный дисперсионный спектр электронов  $E(k)$  в графене обеспечивает аномально высокую проводимость [1, 2, 7], в то время как возможность открытия запрещенной зоны в точке Дирака при контакте с магнитными и тяжелыми металлами позволяет предсказать множество фундаментальных эффектов, таких как квантовый аномальный эффект Холла, квантовый долинный эффект

Холла и др. [6, 8, 9]. Более того, уникальные свойства конуса Дирака в графене и возможность его модификации открывают новые возможности для применения в элементах устройств спинтроники и наноэлектроники [3–5].

Для реализации уникальных свойств графена необходимо использовать изолирующие подложки. Карбид кремния (SiC) — один из наиболее доступных изоляционных материалов, используемых в современной электронике, и перспективная подложка для изготовления графена [10]. Существуют два основных метода синтеза графена на монокристаллах SiC [10–12]. Первый связан с термическим отжигом поверхности SiC до получения системы Gr/БСГ/SiC, где БСГ — это буферный слой графена (БСГ), в котором примерно 1/3 атомов взаимодей-

\* E-mail: sfilnov@gmail.com



**Рис. 1.** Картины ДМЭ: *a* — исходная поверхность  $6H$ -SiC (0001), энергия электронов 50 эВ; *б* —  $(\sqrt{3}\cdot\sqrt{3})R30^\circ$  реконструкция поверхности SiC при температуре отжига  $950^\circ\text{C}$ , энергия электронов 57 эВ; *в* — реконструкция  $(6\sqrt{3}\cdot 6\sqrt{3})R30^\circ$  поверхности SiC при температуре отжига  $1150^\circ\text{C}$ , энергия электронов 89 эВ; *г* — структура  $1\times 1$ , полученная после интеркаляции кобальта при  $450^\circ\text{C}$

ствуют посредством ковалентной связи с атомами поверхности SiC, а Gr — квазисвободный монослой углерода, или графен. Второй способ также связан с термическим отжигом поверхности, но до получения системы БСГ/SiC с последующей интеркаляцией атомов различных элементов (Cu, Sb, Ge и др. [13–15]) под буферный слой углерода. Процесс интеркаляции в таком случае приводит к разрушению ковалентной связи между атомами углерода в БСГ и подложкой, превращая БСГ в графен. С учетом того, что электронная структура графена при контакте с металлами обладает рядом уникальных свойств [6, 8, 9], в данной работе был выбран именно второй способ получения графена на монокристалле SiC.

Кобальт — один из немногих элементов, обладающих ферромагнитным порядком при комнатной температуре [16], а также перспективная подложка для контакта с графеном [17]. В работах [5, 18] был изучен процесс интеркаляции Co под графен, выращенный с помощью первого метода синтеза на монокристалле SiC. Было показано, что Co эффективно интеркалируется под графен с образованием поверхностного сплава силицидов кобальта. Однако процесс интеркаляции Co под графен сопровождается образованием нескольких слоев графена, ввиду того, что Co также интеркалируется под БСГ. При этом получение однослойного графена при интеркаляции Co возможно только при использовании БСГ на SiC и интеркаляции атомов кобальта под него. Более того, процессы сплавления интеркалируемого металла и формирование ультратонких поверхностных пленок под графеном все еще остаются мало изученными.

В данной работе мы исследуем процесс формирования, электронную и кристаллическую структуру графена при интеркаляции атомов Co под БСГ. Процессы синтеза БСГ и интеркаляции атомов кобальта изучаются с помощью методов дифракции медленных электронов (ДМЭ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). С помощью методов спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) мы рассматриваем морфологию и кристаллическую структуру системы до и после интеркаляции. Электронная структура полученной системы изучается с помощью методов фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭСУР) и РФЭС. С помощью расчетов в рамках теории функционала плотности мы исследуем поведение зонной структуры графена на возможных сплавах силицидов кобальта.

## 2. ПОЛУЧЕНИЕ БУФЕРНОГО СЛОЯ НА SiC (0001)

Известно, что термическая графитизация Si-терминированной поверхности SiC в зависимости от температуры и времени синтеза может приводить к формированию буферного слоя графена (БСГ), однослойного и многослойного графена [10, 12]. Основной целью данной работы было изучение процессов формирования силицидов кобальта под графеном. Для этого сначала был проведен синтез БСГ путем термической графитизации Si-терминированной поверхности SiC(0001) политаипа  $6H$  при температурах около  $1150^\circ\text{C}$ , а затем с помощью интеркаляции атомов кобальта происходило превращение БСГ в графен. Атомы углерода в решетке БСГ образуют

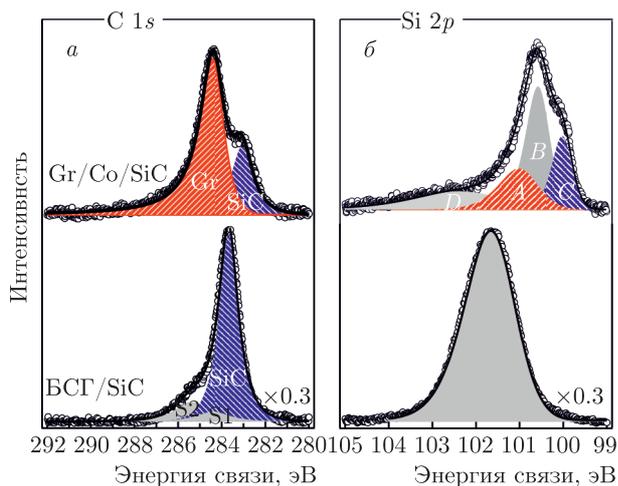


Рис. 2. РФЭС-спектры уровней  $C\ 1s$  и  $Si\ 2p$ , измеренные для исходного монокристалла  $SiC$  с выращенным БСГ (нижние части) и после интеркаляции  $20\ \text{\AA}$   $Co$

структуру  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ , и приблизительно  $1/3$  из них ковалентно связаны с подложкой. На рис. 1 показано изучение эволюции системы в результате прогрева с помощью метода ДМЭ. Изначально монокристалл  $SiC$  характеризуется структурой  $1 \times 1$  с четко различимыми рефлексами в вершинах шестиугольника, рис. 1а. Затем при температурах около  $1000^\circ\text{C}$  происходит реконструкция поверхности до структуры  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ . И, наконец, как видно на рис. 1б, прогрев до  $1150^\circ\text{C}$  приводит к появлению структуры  $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ . Влияние прогрева на монокристалл  $SiC$  также было изучено с помощью метода РФЭС. На рис. 2 (нижние части) показаны результаты измерения РФЭС внутренних  $C\ 1s$ - и  $Si\ 2p$ -уровней для данной системы. Разложение спектра  $C\ 1s$ -уровня системы характеризуется компонентами  $S_1$  (284.60 эВ) и  $S_2$  (285.45 эВ), соответствующими углероду в БСГ, и компонентой объемного углерода в соединении  $SiC$  (283.69 эВ). Компонента  $S_2$  относится к химической связи внутри плоскости поверхности реконструированного слоя, а  $S_1$  связана со взаимодействием реконструированного слоя с верхними атомами  $Si$ . Спектр  $Si\ 2p$ -уровня (рис. 3б) представляет собой одиночный пик с энергией связи 101.66 эВ [19]. Заметим, что спин-орбитальный дублет  $Si(2p_{1/2}$  и  $2p_{3/2})$  не разрешается, ввиду использования немонахроматизированного излучения  $K_\alpha\ Al$  [20]. Таким образом, с помощью методов ДМЭ и РФЭС было показано, что прогрев монокристалла  $SiC$  при температурах около  $1150^\circ\text{C}$  является эффективным методом для получения БСГ.

### 3. ИНТЕРКАЛЯЦИЯ КОБАЛЬТА ПОД БУФЕРНЫЙ СЛОЙ

Интеркаляция кобальта проводилась путем напыления пленки  $Co$  толщиной  $20\ \text{\AA}$  на нагретую до  $450^\circ\text{C}$  подложку  $SiC$  (0001). На рис. 1г показано картина ДМЭ после интеркаляции  $Co$ . Можно заметить, что система теперь характеризуется типичной для гексагональных ячеек структурой  $1 \times 1$ , что свидетельствует об успешной интеркаляции кобальта под БСГ. Полученные результаты свидетельствуют о трансформации БСГ в монослой графена. На верхней части рис. 2 показаны изменения РФЭС-спектров  $C\ 1s$ - и  $Si\ 2p$ -уровней и их разложение на составляющие после интеркаляции атомов кобальта. Из разложения спектра  $C\ 1s$  можно заметить, что компоненты  $S_1$  и  $S_2$  пропадают и появляется интенсивная компонента при энергии связи 284.4 эВ, соответствующая графену [10, 18], а компонента углерода в монокристалле  $SiC$  смещается на 0.7 эВ в сторону меньших энергий связи до 283.0 эВ, что обусловлено изгибом зон при контакте металла с полупроводником [21]. Следует отметить, что спектр  $Si\ 2p$  уже представляет собой сложную многокомпонентную форму. Компонента  $B$ , соответствующая  $Si$  в объеме карбида кремния, оказывается так же сдвинута на 0.7 эВ в сторону меньших энергий связи до 100.9 эВ, как и компонента  $C\ 1s$ . Кроме основной объемной компоненты, в разложении присутствуют дополнительные вклады — компоненты  $A$  и  $C$ . Компонента  $A$  при энергии связи 102 эВ предположительно соответствует соединению  $CoSi$ . В работе [22] отмечалось наличие высокоэнергетической компоненты относительно объемной компоненты в спектре  $Si\ 2p$ , соответствующей соединению  $CoSi$ . Низкоэнергетическая компонента  $C$  при энергии связи 99.5 эВ может быть соотнесена с соединением  $CoSi_2$  с меньшим содержанием  $Co$  [22]. Пик  $D$ , обладающий самой высокой энергией связи, мы соотносим с образованием оксидных групп кремния.

Для определения глубины залегания слоев после интеркаляции, мы провели анализ РФЭС-спектров при различных углах вылета фотоэлектронов. Известно, что интенсивность пиков, получаемых в случае РФЭС, зависит от глубины залегания исследуемого элемента. Пренебрегая дифракционными эффектами [23], из анализа зависимости интенсивности РФЭС-пиков от угла вылета фотоэлектронов можно определить очередность следования соединений в системе. На рис. 3 представлены РФЭС-спектры системы при различных углах вылета фотоэлектронов. В таблице приведены данные анализа ин-

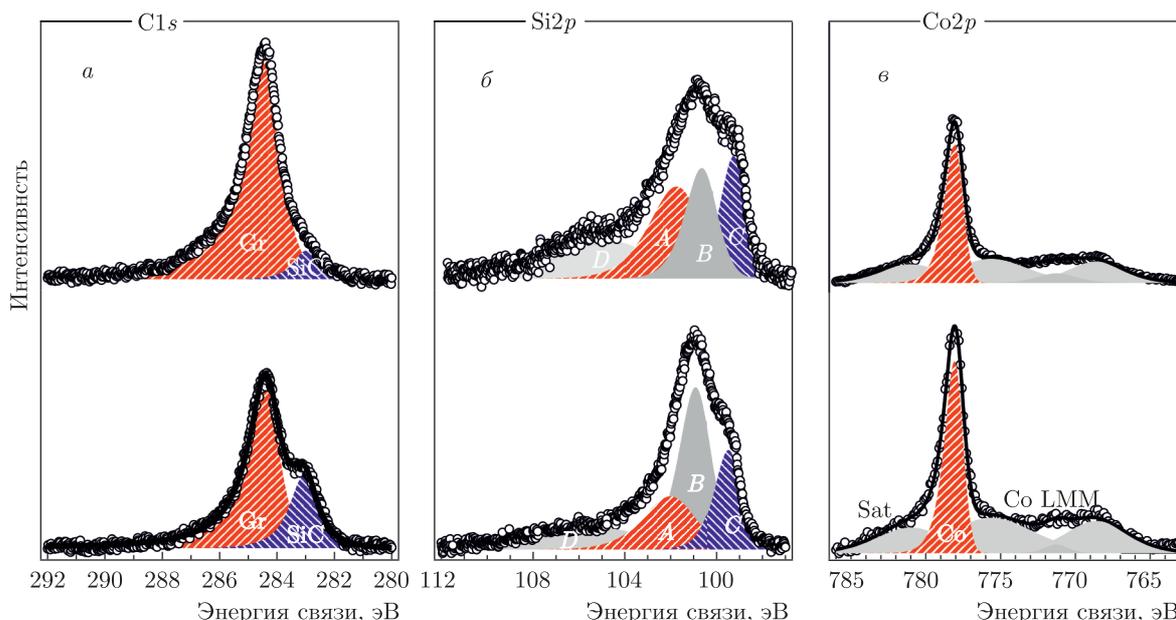


Рис. 3. Спектры РФЭС с угловым разрешением, измеренные при углах излучения 0° и 60° относительно нормали к поверхности

Таблица. Сравнения параметров рентгеновских фотоэлектронных пиков от угла эмиссии

| Название пика | $I_0/I_{60}$ | Полуширина, эВ |
|---------------|--------------|----------------|
| Gr            | 1.0          | 0.65           |
| SiC           | 4.0          | 0.60           |
| D             | 1.3          | 3.22           |
| A             | 1.3          | 1.38           |
| B             | 4.6          | 0.85           |
| C             | 1.9          | 0.71           |
| Co            | 1.9          | 0.76           |

тенсивности пиков в зависимости от угла вылета фотоэлектронов. В первой колонке показаны обозначения пиков в соответствии с указанными на рис. 2 и рис. 3. Во второй колонке показано отношение интенсивности этих пиков, измеренных при нормальной эмиссии и угле эмиссии 60°. Видно, что наиболее поверхностными пиками являются пики A и D. Как описано выше, пик A предположительно соответствует соединению CoSi. Более глубокое залегание имеют элементы с пиками Co и C, соответствующие кобальту и предположительно CoSi<sub>2</sub>. Из полу-

ченных данных можно сделать вывод о том, что в процессе интеркаляции под графеном синтезируются силициды кобальта с предположительными стехиометриями CoSi и CoSi<sub>2</sub>.

Стоит отметить, что в литературных данных существуют немалые противоречия относительно энергетического положения компонент Si2p в соединениях Co–Si [18, 22, 24]. Это может быть связано с чувствительностью соединений Co–Si к условиям синтеза: количеству напыленного кобальта, температуре реакции и кристаллической структуре поверхности подложки.

#### 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ГРАФЕНА

Кристаллическая структура и морфология были изучены с помощью методов ДМЭ, АСМ и КРС. На рис. 4 показаны карты топографии поверхности образца, полученные методом АСМ. Карты измерены в двух областях: в области, закрытой металлической маской — рис. 4а, и в центральной области после интеркаляции Co — рис. 4б. Закрытая область представляет собой ступенчатую поверхность, характерную для отожженного SiC [25], с множеством дефектов, которые, возможно, связаны с образованием нанотрубок [26]. Видно, что интеркаляция ато-

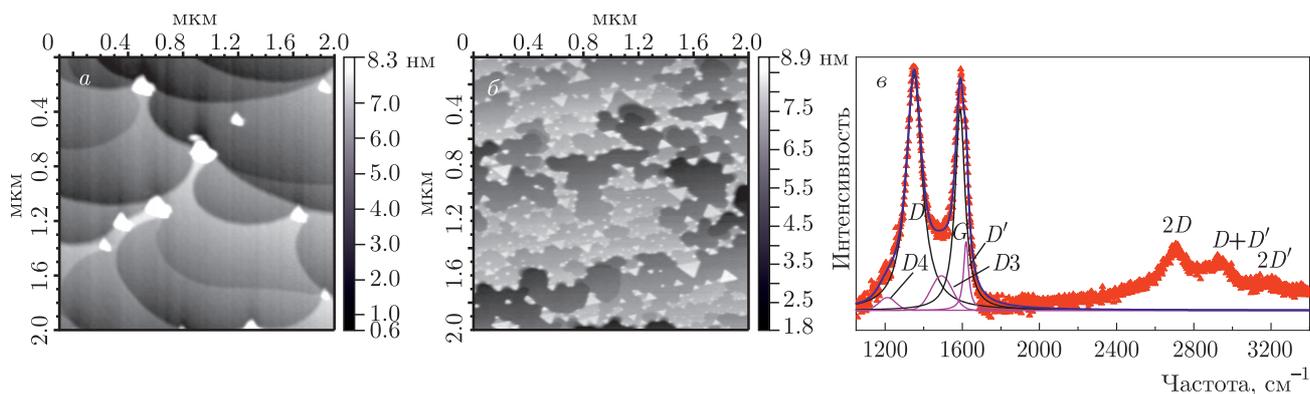


Рис. 4. АСМ-изображения поверхности отожженного 6H-SiC (0001) (а) и поверхность 6H-SiC (0001) после роста БСГ и интеркаляции Co (б). Спектр КРС, измеренный в центре образца (в). Символы — экспериментальные данные, сплошные линии — результат аппроксимации

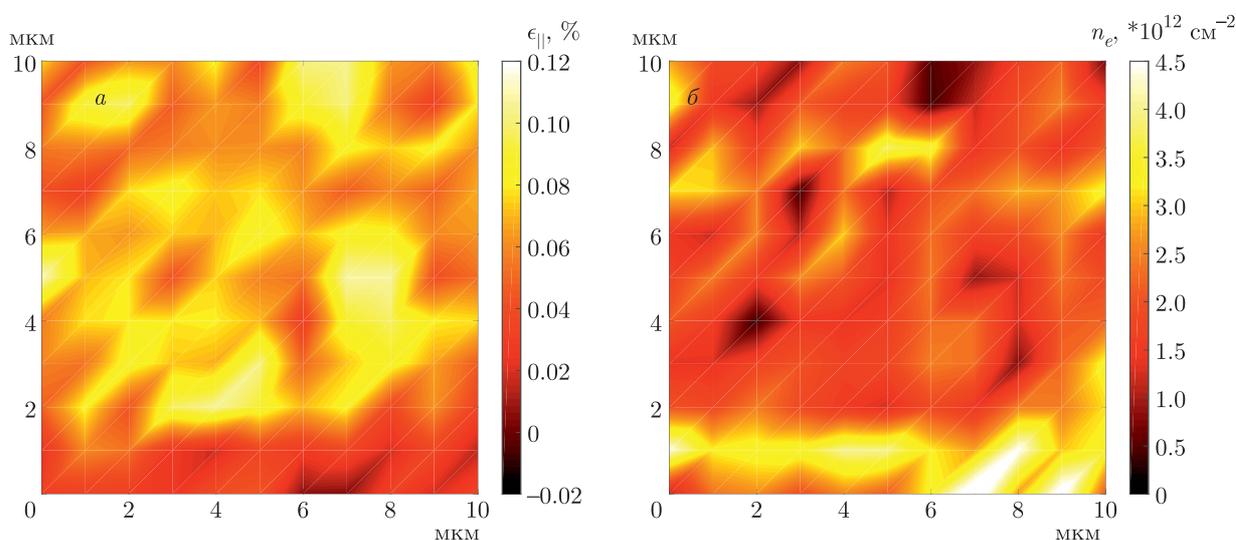
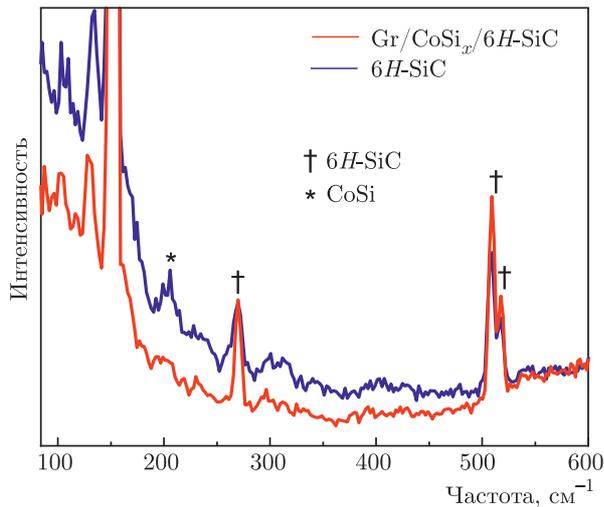


Рис. 5. Карты распределения концентрации носителей заряда (б) и величины двуслойной деформации (а), полученные в результате обработки массива спектров КРС, измеренного в области размером  $10 \times 10 \text{ мкм}^2$  в центре образца Gr/CoSi<sub>x</sub>/SiC

мов Co приводит к появлению треугольных кластеров размером от 1 до 8 нм. В работе [27] сообщалось, что осаждение Co на поверхность Si (111) приводит к образованию островков CoSi<sub>x</sub> ( $x = 1, 2$ ) приблизительно треугольной формы.

Спектры КРС образца после роста БСГ и интеркаляции Co были измерены в шести различных точках на его поверхности: в центре — точка 1, в середине каждой из сторон образца с отступом в 2 мм от края — точки 2–5, и в области, закрытой металлической маской, — точка 6. Спектры, измеренные в точках 1–5, слабо отличались друг от друга, что указывает на достаточно высокую однородность полученной системы. На рис. 4в представлен спектр, типичный для области образца, не закры-

той маской. В спектрах наблюдаются линии, характерные для графена: линии  $G$  ( $1585 \text{ см}^{-1}$ ) и  $2D$  ( $2700 \text{ см}^{-1}$ ), а также дополнительные линии, связанные с дефектами:  $D4$  ( $1350 \text{ см}^{-1}$ ),  $D'$  ( $1620 \text{ см}^{-1}$ ) и  $D3$  ( $1500 \text{ см}^{-1}$ ). Наличие ярко выраженной линии  $2D$  позволяет утверждать, что буферный слой углерода, изначально находившийся на поверхности SiC, успешно отделился от подложки и превратился в графен. Также в окрестности центра образца были измерены карты КРС. С помощью разложения каждого спектра на компоненты (аналогично представленному на рис. 4в) в автоматическом режиме были построены карты распределения различных параметров спектральных линий и производных от них величин. В частности, с помощью методики разде-



**Рис. 6.** Спектры КРС образца  $\text{Gr}/\text{CoSi}_x/\text{SiC}$ , измеренные в центральной области образца ( $\text{Gr}/\text{CoSi}_x/6\text{H-SiC}$ ), и в области, закрытой металлической маской ( $6\text{H-SiC}$ )

ления вкладов деформации и допирования в положения линий  $G$  и  $2D$  для графена на SiC [28, 29] были построены карты распределения концентрации электронов  $n_e$  и величины двуслойной деформации  $\epsilon_{||}$  — рис. 5. Средние величины деформации и концентрации электронов в двух исследованных областях оказались одинаковыми ( $n_e = 2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ ,  $\epsilon_{||} = 0.06 \%$ ). Для эпитаксиального графена, синтезируемого на подложках SiC методом термодеструкции, характерные величины деформации находятся в диапазоне 0.2–0.4%. Полученное нами значение деформации указывает на то, что кристаллическая решетка графена не связана с подложкой SiC, как в случае графена, синтезируемого методом термодеструкции, и является еще одним подтверждением успешной интеркаляции буферного слоя наряду с наличием линии  $2D$  и отсутствием вклада буферного слоя. Известно, что для силицидов кобальта характерно наличие в их спектрах КРС линий с частотами  $204 \text{ см}^{-1}$  (CoSi) и  $325 \text{ см}^{-1}$  (CoSi<sub>2</sub>) [30]. С целью подтверждения наличия силицидов кобальта под пленкой графена были измерены спектры КРС в области  $100\text{--}500 \text{ см}^{-1}$ . На рис. 6 приведено сравнение спектров, измеренных в центре образца, и в области, закрытой металлической маской. В случае спектра, измеренного в центре образца, можно заметить дополнительный пик с частотой  $204 \text{ см}^{-1}$ , наличие которого можно связать с присутствием пленки CoSi. Характерный для CoSi<sub>2</sub> пик в спектре не наблюдается, что может быть вызвано небольшой долей CoSi<sub>2</sub> в сформированной под графеном пленке CoSi<sub>x</sub>.

## 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ГРАФЕНА

На рис. 7а приведены результаты исследования электронной структуры графена вблизи уровня Ферми методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭСУР). Можно заметить, что вблизи уровня Ферми данная система характеризуется наличием конуса Дирака, что подтверждает трансформацию БСГ в графен в процессе интеркаляции атомов Co. Точка Дирака для данной системы располагается немного ниже уровня Ферми  $-0.4 \text{ эВ}$ , что свидетельствует о допировании  $n$ -типа графена. Похожим уровнем электронного допирования и формой линий обладает графен, полученный при интеркаляции атомов Si на монокристалле Co [31]. Также можно заметить отсутствие особенностей, связанных с двуслойным графеном [32]. Состояние с энергией связи около  $3 \text{ эВ}$  относительно уровня Ферми можно соотнести с зоной электронных состояний CoSi, согласно работам [33, 34]. Данный факт, совместно с анализом РФЭС-спектров, свидетельствует о расположении CoSi под графеном.

Для изучения вида зонной структуры графена на поверхностях силицидов CoSi и CoSi<sub>2</sub> были проведены расчеты с помощью теории функционала плотности (ТФП) системы  $\text{Gr}/\text{CoSi}/\text{CoSi}_2/\text{Gr}$  (рис. 7б и рис. 8). Объем силицида соответствовал стехиометрии CoSi<sub>2</sub> со структурой типа CaF<sub>2</sub>, а первые два верхних слоя модельной ячейки были превращены в CoSi со структурой типа CsCl в соответствии с выводами структурного анализа системы Co–Si(111) [27], основанными на данных, полученных методом сканирующей туннельной спектроскопии. Согласно работе [27], поверхность CoSi<sub>2</sub> не является энергетически выгодной и должна испытывать реконструкцию в стехиометрию CoSi. Данный факт подтверждается проведенной структурной оптимизацией модельной системы. Если структура поверхности CoSi почти не меняется в процессе релаксации, то поверхность CoSi<sub>2</sub> с другой стороны модельной ячейки испытывает сильную деформацию с выдавливанием атомов кобальта на поверхность (рис. 8б). Это приводит к тому, что графен, связываясь с верхними атомами кобальта, теряет линейный характер дисперсии  $\pi$ -состояний вблизи  $K$ -точки (рис. 8г). При этом графен на поверхности CoSi остается достаточно свободным, хотя и испытывает некоторую корrugацию, приводящую к образованию запрещенной зоны. Эта щель, тем не менее, может и не проявляться в эксперименте, так как модельная ячейка имеет меньший период, нежели

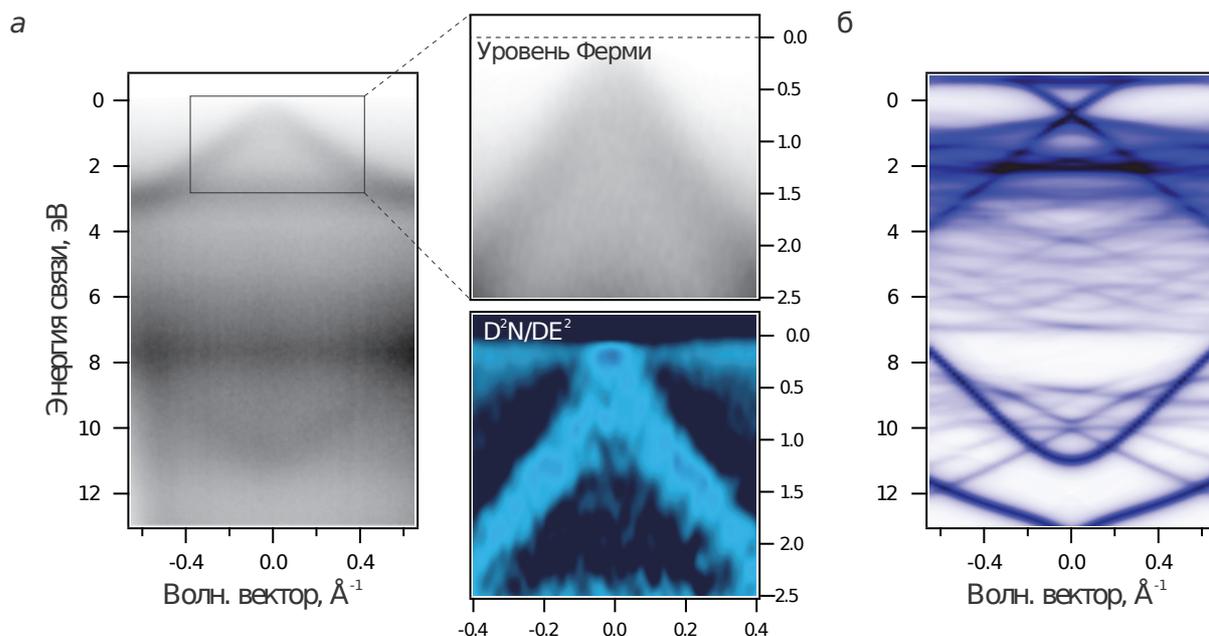


Рис. 7. а) Электронная зонная структура интеркалированной системы, измеренная в направлении, ортогональном  $\bar{\Gamma}-\bar{K}$  поверхностной зоны Бриллюэна. Данные ФЭСУР были измерены при энергии фотонов 40.8 эВ ( $\text{HeI}\alpha$ ) и при комнатной температуре. Для лучшей наглядности область с конусом Дирака показана в увеличенном масштабе и в виде второй производной от интенсивности по энергии. б) Теоретически рассчитанная зонная структура графена на CoSi в направлении, ортогональном направлению  $\bar{\Gamma}-\bar{K}$

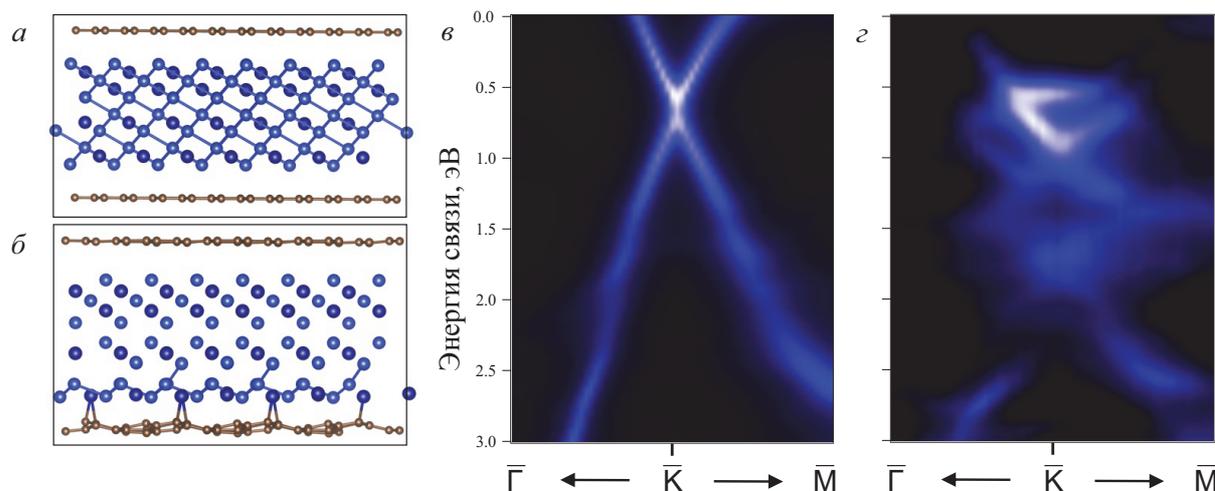
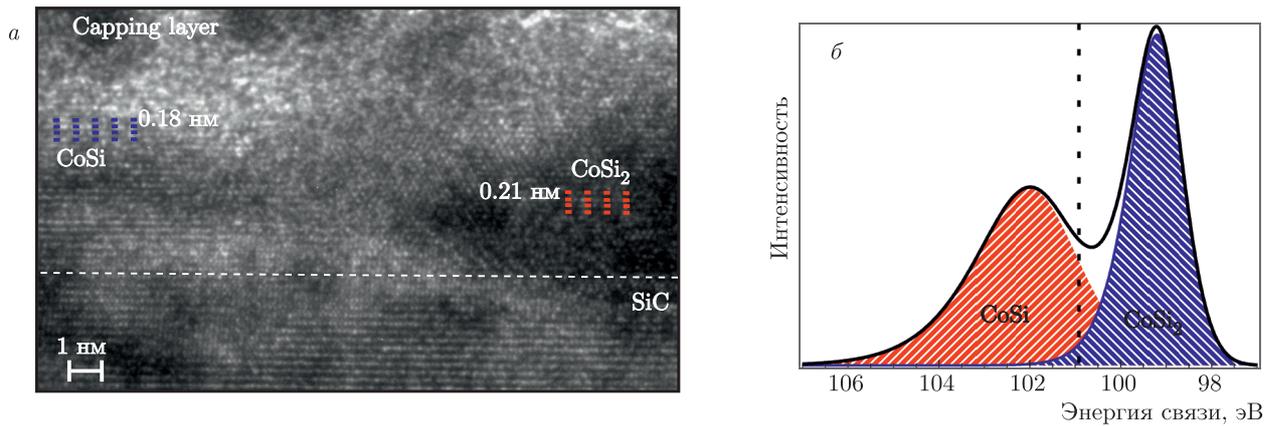


Рис. 8. Ячейка системы Gr/CoSi/CoSi<sub>2</sub>/Gr до (а) и после (б) проведения процедуры минимизации межатомных сил. Теоретически рассчитанный вклад слоя графена в зонную структуру системы для поверхности CoSi (в) и CoSi<sub>2</sub> (z)

структура, имеющаяся в эксперименте. Поскольку сокращение периода сопряжено с небольшим (2%) растяжением решетки графена, корrugация реальной системы может оказаться гораздо меньше предсказываемой, что влечет за собой закрытие энергетической щели. Этим же недостатком модели можно объяснить более сильное электронное допирование системы  $-0.6$  эВ, по сравнению с экспери-

ментальным значением  $-0.4$  эВ (рис. 7б). Расчеты системы с ее реальным периодом крайне затруднительны, но выводы о наличии конуса Дирака в графене на CoSi и его отсутствие в графене на CoSi<sub>2</sub> можно считать достоверными. Для более детального сравнения результатов ТФП-вычислений с ФЭСУР-изображениями на рис. 7б представлена смоделированная картина зонной структуры систе-



**Рис. 9.** а) ПЭМ-изображение системы PtC/Gr/CoSi/CoSi<sub>2</sub>/SiC. б) Положения Si2*p*-уровней CoSi и CoSi<sub>2</sub>, полученные из ТФП-расчетов с электронной вакансией на остоном уровне. Параметры интенсивности и полуширин для модельных пиков взяты из разложения данных РФЭС на отдельные компоненты (таблица). Штриховой линией отмечено экспериментальное положение объемной компоненты в SiC

мы Gr/CoSi посредством выделения вклада графена и двух верхних слоев ячейки Gr/CoSi/CoSi<sub>2</sub>/Gr, представленной на рис. 8б. Как можно заметить, помимо состояния с энергией связи 3 эВ, которое можно наблюдать на ФЭСУР-изображениях, ярко выраженным весом обладает состояние с энергией связи 2.1 эВ. Тот факт, что его не видно в экспериментально полученном изображении зонной структуры, может быть объяснено тем, что расчет никак не учитывает вероятность фотоэмиссии для фотоэлектронов с состояний валентной зоны. Это может приводить к тому, что в эксперименте будет наблюдаться только часть валентных состояний CoSi. Второй важной особенностью рассчитанной зонной структуры является наличие состояний при энергии связи 8 эВ, что подтверждает тот факт, что состояния, наблюдаемые примерно при этой же энергии связи на ФЭСУР-изображениях относятся к CoSi.

В качестве подтверждения корректности интерпретации данных РФЭС нами была проведена процедура расчета химического сдвига уровня Si2*p* при переходе от CoSi к CoSi<sub>2</sub>. Часто, для того чтобы воспроизвести энергии связей уровней, наблюдаемых в эксперименте, бывает недостаточно учитывать только лишь их энергетические положения, определенные для электронной системы в ТФП, поскольку такой подход может приводить к значительным ошибкам при анализе экспериментальных спектров [35]. Если мы хотим иметь хорошую точность определения изменения энергии связи, наблюдаемую в спектре, то помимо изначального положения остоного уровня в невозбужденной элект-

ронной системе необходимо учитывать релаксацию «пассивных» электронов при удалении остоного электрона. Для решения данной проблемы в так называемом  $\Delta$ SCF-подходе [36] на рассматриваемом остоном уровне изучаемой нами системы создается электронная вакансия, затем в ходе сведения электронной плотности в процессе ТФП-расчета происходит релаксация электронной системы и созданная дырка подвергается экранированию со стороны окружающих ее валентных электронов. После этого мы должны узнать, насколько изменилась полная энергия системы при удалении электрона, сравним систему с вакансией и изначальную систему. Данная процедура может быть проделана для Si2*p*-уровня объемных ячеек CoSi и CoSi<sub>2</sub>. Согласно данным, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения (рис. 9а), были определены межслоевые расстояния и заданы соответствующие расстояния в теоретических ячейках. На рис. 9б показано теоретически рассчитанное взаимное положение Si2*p*-уровней этих систем совместно с экспериментальным положением Si2*p* в объеме SiC. Для моделирования пиков были использованы интенсивности и полуширины, получаемые из аппроксимации экспериментальных спектров (таблица). Как можно видеть, определенное значение химического сдвига равняется 2.8 эВ с энергией связи CoSi большей, чем в CoSi<sub>2</sub>. Это хорошо согласуется с экспериментальным значением 2.5 эВ, а полученное расхождение может быть объяснено отсутствием учета многоэлектронных эффектов при релаксации дырки в ТФП [36].

## 6. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Синтез и исследования методами фотоэлектронной спектроскопии проводились *in situ* в условиях сверхвысокого вакуума на установке «Универ-М» в ресурсном центре «Физические методы исследования поверхности» Научного парка СПбГУ. В качестве источников возбуждения использовались узкополосный высокоинтенсивный источник ультрафиолетового излучения VUV 5k с монохроматором и рентгеновский источник излучения с Al-анодом. Толщина наносимых слоев кобальта контролировалась по кварцевым микровесам. Измерения методом АСМ проводились в атмосферных условиях и при комнатной температуре в полуконтактном режиме на оборудовании NT-MDT Solver. Спектры КРС измерялись в геометрии «обратного рассеяния» на установке Horiba Jobin-Yvon T64000, оснащенной конфокальным оптическим микроскопом. Источником возбуждения служил твердотельный лазер Nd:YAG с длиной волны 532 нм. Лазерный луч фокусировался на образец с помощью линзы объектива 100× (NA = 0.9) в пятно диаметром порядка 1 мкм. Расчеты в рамках ТФП были проведены с использованием вычислительных ресурсов Ресурсного Центра «Вычислительный центр СПбГУ» (<http://www.cc.spbu.ru/>). Моделирование электронной структуры исследуемой системы было проведено в рамках псевдопотенциального метода с использованием базиса локализованных псевдоатомных орбиталей, реализованного в программном пакете OpenMX [37, 38]. Для атомов C и Si базисный набор содержал 5 функций ( $s2p2d1$ ), а атомы Co описывались с использованием базиса из шести функций ( $s3p2d1$ ), который можно считать достаточно полным для точного описания электронной структуры исследуемой системы. Для описания обменно-корреляционной энергии был применен потенциал PBE в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) [39]. В ходе расчетов была использована модель системы Gr/CoSi/CoSi<sub>2</sub>/Gr, содержащая три блока Si-Co-Si, один блок Co-Si на верхней стороне слэба, покрытого с двух сторон слоями графена размерностью 6×6 по отношению к его элементарной ячейке. При осуществлении цикла самосогласованного поля использовалась дискретная сетка из  $k$  точек размером  $2 \times 2 \times 1$ . Приведение зонной структуры суперячейки к первой зоне Бриллюэна графена было выполнено в соответствии со статьями [40]. Структурная оптимизация была выполнена с использованием метода полного потенциала (FP) присоединенных плоских волн с включени-

ем локальных орбиталей (APW + lo), реализованного в программном коде WIEN2k [41]. Параметр, определяющий точность вычислений в рамках метода APW + lo, RMT ×  $K_{max}$  был выбран равным 3.0, где RMT — это радиус наименьшей атомной сферы и  $K_{max}$  — граница отсечки для базиса плоских волн. Радиусы атомных сфер были выбраны равными  $1.69a_0$  для кремния,  $1.30a_0$  для углерода и  $2.29 a_0$  для кобальта, где  $a_0$  — радиус Бора. Положения атомов в каждой элементарной ячейке оптимизировались в скалярном релятивистском приближении до тех пор, пока силы на каждом атоме не стали меньше  $2 \text{ мРи}/a_0$  ( $6 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}/\text{Å}$ ). Расчеты химического сдвига Si2p уровня для систем CoSi и CoSi<sub>2</sub> были выполнены с использованием суперячеек размерностью  $2 \times 2 \times 2$  и экспериментальной постоянной ячейки CoSi<sub>2</sub>, равной  $5.356 \text{ Å}$  [42]. Применение подхода суперячейки обусловлено необходимостью предотвращения взаимодействия электронных вакансий между собой. Кроме того, в расчетах с вакансией было применено наложение фонового отрицательного заряда, обеспечивающего нейтральность системы с дыркой. Измерения с помощью просвечивающей электронной микроскопии проводились с использованием микроскопа Zeiss Libra 200FE в МРЦ «Нанотехнологии» Научного парка СПбГУ. Подготовка ламели проводилась в сканирующем электронном микроскопе со сфокусированным ионным пучком Zeiss Auriga (FIB-SEM). Аморфный пассивирующий слой PtC был нанесен с целью предотвращения повреждения поверхности при изготовлении ламели.

## 7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе было проведено экспериментальное изучение процессов формирования буферного слоя углерода на монокристалле SiC (0001) и его последующей интеркаляции атомами кобальта. С помощью метода дифракции медленных электронов было показано, что прогрев монокристалла SiC до температуры  $1150 \text{ °C}$  в условиях сверхвысокого вакуума является эффективной методикой для получения буферного слоя углерода. С помощью измерения и анализа рентгеновских фотоэлектронных спектров мы изучили эволюцию системы при интеркаляции атомов кобальта, а также предположили возможное формирование стехиометрических сплавов силицидов кобальта. Изучение морфологии с помощью атомно-силовой микроскопии показало, что полученная система характеризуется ступенчатой

структурой, с размещенными на ней треугольными кластерами. С помощью измерений спектроскопии комбинационного рассеяния света вместе с анализом фотоэлектронных спектров мы сделали вывод о возможной стехиометрии данных кластеров. Измерение фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением продемонстрировало наличие конуса Дирака вблизи уровня Ферми, что подтверждает превращение буферного слоя углерода в свободный графен в процессе интеркаляции атомов кобальта. И, наконец, были проведены *ab initio*-расчеты зонной структуры графена на предполагаемых стехиометриях силицидов кобальта.

**Финансирование.** Работа была выполнена в рамках финансовой поддержки Министерства науки и высшего образования РФ (грант № 075-15-2020-797 (13.1902.21.0024)).

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Mater.* **6**, 183 (2007).
2. Shanshan Chen, Qingzhi Wu, Columbia Mishra et al., *Nature Mater.* **11**, 203 (2012).
3. Frank Schwierz, *Nature Nanotech.* **5**, 487 (2010).
4. Wei Han, Roland K. Kawakami, Martin Gmitra et al., *Nature Nanotech.* **9**, 794 (2014).
5. Guenther Ruhl, Sebastian Wittmann, Matthias Koenig, et al., *Beilstein J. Nanotechnol.* **8**, 1056 (2017).
6. A. G. Rybkin, A. A. Rybkina, M. M. Otrokov et al., *Nano Lett.* **18**, 3 (2018).
7. S. Ghosh, I. Calizo, D. Teweldebrhan et al., *Appl. Phys. Lett.* **92**, 151911 (2008).
8. K. V. Emtsev, F. Speck, Th. Seyller et al., *Phys. Rev. B* **77**, 155303 (2008).
9. Yan Han, Jian-Guo Wan, Gui-Xian Ge et al., *Sci. Rep.* **5**, 16843 (2015).
10. N. Mishra, J. Boeckl, N. Motta, and F. Iacopi, *Phys. Stat. Sol. (a)* **213**, 9 (2016).
11. J. B. Hannon, M. Copel, and R. M. Tromp, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 166101 (2011).
12. C. Riedl, C. Coletti, and U. Starke, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 37 (2010).
13. K. Yagyu, T. Tajiri, A. Kohno et al., *J. Vacuum Society Jpn* **57**, 7 (2014).
14. S. Wolff, S. Roscher, F. Timmermann et al., *J. Vacuum Society Jpn* **57**, 7 (2014).
15. K. V. Emtsev, A. A. Zakharov, C. Coletti et al., *Phys. Rev. B* **84**, 125423 (2011).
16. J. A. Betancourt-Cantera, F. Sánchez-De Jesús, A. M. Bolarín-Miró et al., *J. Mater. Res. Techn.* **8**, 5 (2019).
17. Zhenyuan Ji, Xiaoping Shen, You Song et al., *Mater. Sci. Engin. B* **176**, 9 (2011).
18. Г. С. Гребенюк, И. А. Елисеев, С. П. Лебедев и др., *ФТТ* **62**, 3 (2020).
19. C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki et al., *Phys. Rev. Lett.* **103**, 246804 (2009).
20. Dai Peng Xing, Hui Zhong Zeng, Wen Xu Zhang et al., *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Engin.* **490** (2019).
21. Yu-Long Jiang, Xin-Ping Qu, Guo-Ping Ru et al., *Appl. Phys. A* **99**, 93 (2010).
22. Jin Zhao, *Surf. Sci. Spectra* **7**, 322 (2000).
23. А. А. Гогина, А. Г. Рыбкин, А. М. Шикин и др., *ЖЭТФ* **159**, 1028 (2021).
24. M. Garcia-Mendez, F. F. Castillonl, G. A. Hirata et al., *Appl. Surf. Sci.* **161**, 61 (2000).
25. S. Doğana, D. Johnstoneb, F. Yun, S. Sabuktagin et al., *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1547 (2004).
26. E. Emorhokpor, T. Kerr, and I. Zwieback, *RS Online Proceed. Libr.* **815**, 136 (2004).
27. V. G. Kotlyar, A. Alekseev, A. Olyanich et al., *Chem. Phys. Lett.* **372**, 1 (2003).
28. Ji Eun Lee, Gwanghyun Ahn, Jihye Shim et al., *Nature Commun.* **3**, 1024 (2012).
29. I. A. Eliseyev, V. Yu. Davydov, A. N. Smirnov et al., *Semiconductors* **53**, 1904 (2019).
30. Feng-ming Liu, Bin Rena, Yu-xiong Jianga et al., *Chem. Phys. Lett.* **372**, 1 (2003).
31. D. Yu. Usachov, A. V. Fedorov, O. Yu. Vilkov et al., *Phys. Rev. B* **97**, 085132 (2018).
32. S. Y. Zhou, D. A. Siegel, A. V. Fedorov et al., *Phys. Rev. Lett.* **101**, 086402 (2008).
33. Z. J. Pan, L. T. Zhanga, and J. S. Wu, *J. Appl. Phys.* **101**, 033715 (2007).
34. C. Pirri, J. C. Peruchetti, G. Gewinner et al., *Sol. St. Commun.* **57**, 5 (1986).
35. P. S. Bagus, *Phys. Rev. A* **639**, 1396 (1965).

36. N. P. Bellafont, P. S. Bagus, and F. Illas, *J. Chem. Phys.* **142**, 21 (2015).
37. T. Ozaki, *Phys. Rev. B* **67**, 155108 (2003).
38. T. Ozaki and H. Kino, *Phys. Rev. B* **69**, 195113 (2004).
39. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerho, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1396 (1997).
40. Chi-Cheng Lee, Yukiko Yamada-Takamura, and Taisuke Ozaki, *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 34 (2013).
41. Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, and Fabien Tran, *J. Chem. Phys.* **152**, 074101 (2020).
42. P. Villars and K. Cenzual, [https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd\\_0452326](https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0452326).