ЖЭТФ, 2025, том 167, вып. 4, стр. 517–527 © 2025

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ КВАЗИСВОБОДНОГО ГРАФЕНА НА ПОДЛОЖКЕ SiC(0001) С ИНТЕРКАЛИРОВАННЫМИ СЛОЯМИ Au И Co

А. А. Рыбкина**, А. А. Гогина, М. В. Лихолетова, Д. А. Пудиков, А. В. Королева, П. Д. Лыжова, А. В. Ерыженков, Е. А. Григорьев, А. Г. Рыбкин

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

Поступила в редакцию 8 ноября 2024 г.,
после переработки 29 ноября 2024 г.
Принята к публикации 29 ноября 2024 г.

Проведен синтез квазисвободного графена с интеркалированными слоями как тяжелого металла Au, так и магнитного металла Co на полупроводниковой подложке 6H-SiC(0001). Метод синтеза заключается в последовательной интеркаляции атомов Au и Co, сначала атомов Au под нулевой слой графена на подложке SiC с образованием монослоя графена, а затем атомов Co под уже сформированный графен. Показаны результаты исследования системы, синтезированной при наиболее оптимальных условиях, обеспечивающих сохранение линейного конуса Дирака графена и минимизацию процессов силицидообразования в ультратонком металлическом слое под графеном. Обнаружено ферромагнитное упорядочение в слое графен/Au–Co, что в совокупности с индуцированным спин-орбитальным взаимодействием в графене может привести к реализации квантовых эффектов.

DOI: 10.31857/S0044451025040066

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследования графена, двумерного материала с гексагональной решеткой из атомов углерода, попрежнему привлекают внимание большого количества научных групп благодаря его уникальным физико-химическим свойствам, таким как механическая прочность, теплопроводность и оптическая прозрачность. В настоящее время графен используется в ряде потребительских товаров с улучшенными характеристиками и применяется в качестве электродов в биомедицинских исследованиях [1]. Однако в наноэлектронике и спинтронике потенциал графена до сих пор не полностью раскрыт. Возможные направления развития в данной области связаны с модификацией электронной структуры графена (конуса Дирака) с целью наделения его топологическими свойствами [2–7]. Конусом Дирака называется линейная часть дисперсионной зависимости электронных π-состояний графена в области точки $\overline{\mathrm{K}}$ зоны Бриллюэна графена, формирующая коническую особенность в его электронной структуре. Линейная зависимость $E(k)$ соответствует безмассовым дираковским фермионам и определяет высокую подвижностью и проводимость носителей заряда в графене. Ранее в теоретических работах были предсказаны квантовый спиновый эффект Холла (КСЭХ) [3] и квантовый аномальный эффект Холла (КАЭХ) [5,6] в графене. В недавних экспериментальных работах была обнаружена КСЭХ-фаза в графеноподобных структурах, таких как германен [8] и ромбоэдрический пятислойный графен [9].

Для того чтобы перейти в графене к квантовым версиям эффекта Холла без внешнего воздействия (магнитного поля или электромагнитного излучения), требуется модификация его электронной структуры, например, с помощью эффекта близости с тяжелыми и магнитными металлами. В работах [10–12] были получены результаты, показывающие возможность одновременного усиления спин-орбитального и обменного взаимодействий в графене в результате эффекта близости с атомами тяжелых и магнитных металлов. Так, было показано, что интеркаляция атомов Au или Pt под

* E-mail: a.rybkina@spbu.ru

эпитаксиальный графен, выращенный методом химического парофазного осаждения (CVD) на металлических подложках, приводит к гигантскому спиновому расщеплению по типу Рашба дираковского конуса электронных состояний в графене. При этом в системе «графен на подложке (монослой Au)/Co(0001)» удалось достичь одновременного влияния спин-орбитального и магнитного обменного взаимодействий подложки на электронную структуру графена и получить материал, названный магнитно-спин-орбитальным графеном [11, 12]. Контакт с интеркалированным слоем Au приводит к усилению в графене спин-орбитального взаимодействия, а формирование периодической структуры петлевых дислокаций в поверхностном сплаве Au/Co приводит к передаче обменного взаимодействия на графен. В результате магнитно-спин-орбитальный графен при намагниченности нижележащего ультратонкого слоя Co, направленной вдоль плоскости поверхности, обладает особенностью спиновой структуры в виде асимметричного спинового расщепления π-состояний в противоположных $\overline{\text{K}}$-точках зоны Бриллюэна. В работе [13] для внеплоскостной намагниченности слоя Co была показана возможность получения фазы квантового аномального эффекта Холла в графене. В работе [14] были интеркалированы ультратонкие слои Co, которые, согласно [15,16], имеют внеплоскостную намагниченность. Однако авторы работы не сообщают о возможности дальнейшей интеркаляции атомов более тяжелых металлов и связывают наличие спинового расщепления со спин-орбитальным взаимодействием в графене, которое ранее не удавалось зарегистрировать в системах графен/Co(0001) и графен/Ni(111) [17]. Безусловно, для определения топологической фазы в графене требуется разделение вкладов спин-орбитального и обменного взаимодействий в графене [13], что и определяет высокую актуальность исследований в данном направлении.

На данный момент магнитно-спин-орбитальный графен высокого структурного качества получен только на металлических монокристаллических подложках с использованием методов CVD, что затрудняет его дальнейшее применение в электронике. Для решения этой проблемы требуется синтез подобных эпитаксиальных графеновых систем на неметаллических подложках. Хорошим кандидатом для этого является монокристаллическая подложка карбида кремния (6H-SiC(0001) или 4H-SiC(0001)) ввиду отработанной методики синтеза графена методом термической графитизации.

Одним из способов модификации электронной структуры графена на SiC(0001) является интеркаляция атомов различных металлов под графен или под нулевой слой графена на SiC(0001). Нулевой слой графена формируется между монослоем графена и подложкой и предшествует формированию монослоя графена. Он также имеет графеноподобную гексагональную структуру, но оказывается сильно связанным с подложкой, в связи с чем его электронная структура отличается от графеновой. При этом интеркаляция чужеродных атомов приводит к их внедрению в пространство между нулевым слоем графена и подложкой, в результате чего ослабляется его связь с подложкой и происходит трансформация в монослой графена. Известно, что если осуществлять интеркаляцию чужеродных атомов в систему с монослоем графена, то это приводит к образованию двухслойного графена, так как нижний углеродный слой трансформируется в дополнительный слой графена. Поэтому интеркаляция исходной системы с нулевым слоем графена на SiC(0001) является преимущественной и привлекает интерес специалистов в графеновой тематике. Так, в работах [18–23] были предприняты попытки интеркаляции атомов различного сорта под нулевой слой графена на SiC. Однако главным препятствием для формирования графена на ультратонких слоях металлов являются процессы силицидообразования. В случае интеркаляции кобальта отмечается активное взаимодействие интеркалированных атомов Co с атомами Si подложки с образованием силицидов кобальта различной стехиометрии [21]. Интеркаляция атомов золота также приводит к образованию под графеном силицида золота [20, 24]. Успешными в данном направлении можно считать исследования по интеркаляции субмонослойных толщин Pt под нулевой слой графена на SiC [22]. Гигантское спин-орбитальное расщепление типа Рашба, обнаруженное в данной системе, открывает большие перспективы для применения в электронных устройствах. Однако ожидается, что последующая интеркаляция атомов магнитного металла (Co) в систему графен/Pt/SiC для получения магнитно-спин-орбитального графена приведет к образованию силицида кобальта в связи с наличием неполного монослоя Pt под графеном.

Целью данной работы являлся синтез квазисвободного графена по всей поверхности монокристалла SiC с интеркалированными слоями Au и Co с минимизацией процессов силицидообразования под графеном. Для этого интеркаляция проводилась в два этапа — сначала Au, а потом Co. Как известно,

при адсорбции Au на поверхность Si(111) формируется поверхностный сплав [25], который пассивирует поверхность кремния и предотвращает дальнейшее силицидообразование. В связи с этим представлялось особенно важным сформировать графен по всей поверхности до этапа интеркаляции атомов Co.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В исследованиях использовались коммерческие полупроводящие образцы монокристалла 6H-SiC(0001), допированные атомами азота, с проводимостью порядка 0.02–0.1 Ом·см (TankeBlue Semiconductor Co. Ltd.). Количество осажденного Au и Co контролировалось с помощью кварцевых микровесов. Температура образца измерялась пирометром Keller CellaTemp PA 20 AF 2/C.

Синтез и проведение фотоэлектронных исследований проводились *in situ* в сверхвысоковакуумных условиях в научно-исследовательской платформе «Универ-М» в ресурсном центре «Физические методы исследования поверхности» Научного парка СПбГУ. Образцы исследовались методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭСУР) с использованием полусферического энергоанализатора VG Scienta R4000. В качестве источников возбуждения использовались узкополосный высокоинтенсивный источник ультрафиолетового излучения VUV 5k с монохроматором и выдвижным капилляром и рентгеновский источник излучения с алюминиевым анодом.

Дополнительные исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с использованием монохроматизированного источника излучения с алюминиевым анодом проводились в фотоэлектронном спектрометре Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi для конечной сформированной системы с переносом между исследовательскими камерами без нарушения вакуумных условий с использованием вакуумного бокса.

Для анализа фотоэлектронных спектров внутренних уровней C $1s$, Si $2p$, Au $4f$ и Co $2p$ была проведена процедура разложения на спектральные компоненты. Форма спектральной линии определялась смешанным параметром гауссиана/лоренциана равным 0.3 для всех пиков. Погрешность определения положений пиков в абсолютных значениях энергий связи была равна 0.1 эВ. Параметр асимметрии графенового пика в спектре C $1s$ был установлен на уровне 0.12, что согласуется с литературой [21, 26–28]. Исходные измеренные РФЭС-спектры показаны вместе с результатами процедуры разложения на спектральные компоненты и фон.

Структурное качество образца на каждом этапе синтеза системы проверялось методами дифракции медленных электронов (ДМЭ) и РФЭС. Для конечной системы были получены высококачественные снимки ДМЭ с использованием дифрактометра медленных электронов OCI BDL800IR и фотокамеры Sony Alpha ILCE-5100 с объективом SEL50F16 и следующими параметрами съемки: ISO 1250 и диафрагма F6.3.

Топография поверхности после интеркаляции металлов исследовалась с использованием сканирующего электронного микроскопа Zeiss Auriga Laser в междисциплинарном ресурсном центре «Нанотехнологии» Научного парка СПбГУ.

Исследование магнитных свойств синтезированной системы проводилось с помощью СКВИД-магнитометра MPMS SQUID VSM производства компании Quantum Design в ресурсном центре «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники» Научного парка СПбГУ.

3. ОПИСАНИЕ МЕТОДИКИ СИНТЕЗА СИСТЕМЫ ГРАФЕН/Au–Co/SiC

Одним из важнейших результатов данной работы является получение квазисвободного графена с интеркалированными атомами Au и Co на подложке SiC(0001). Для этого была проведена отработка методики синтеза данной системы при оптимальных параметрах и с минимизацией процессов силицидообразования в ультратонком металлическом слое под графеном.

Нулевой слой графена был синтезирован методом термической графитизации Si-терминированной поверхности монокристалла 6H-SiC(0001). Характеризация поверхности на каждом этапе синтеза проводилась с использованием методов дифракции медленных электронов и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Для предварительной очистки поверхности SiC в сверхвысоковакуумных условиях проводился отжиг образцов при температуре $T = 650$°C. После отжига на картине дифракции наблюдалась характерная структура (1×1) чистой поверхности SiC. Далее проводился поэтапный отжиг с увеличением по температуре в диапазоне от 900 до 1200–1220°C

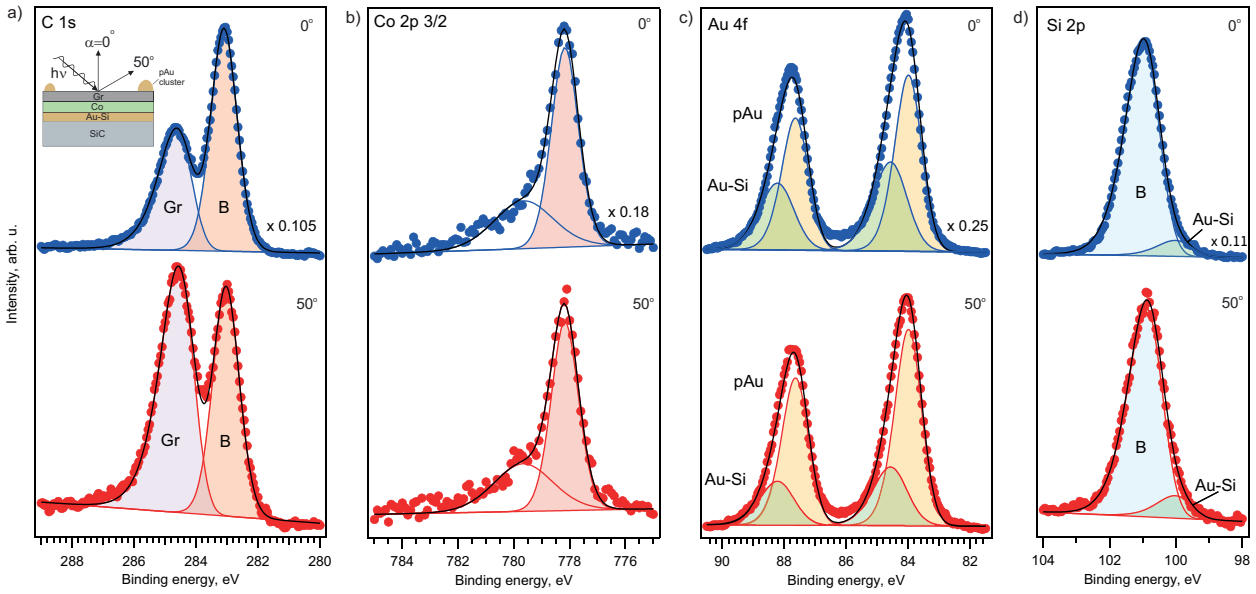

Рис. 1. РФЭС-спектры C $1s$ (*a*), Co $2p3/2$ (*b*), Au $4f$ (*c*) и Si $2p$ (*d*), измеренные при углах эмиссии 0 и 50° относительно нормали к поверхности. Энергия фотонов 1486.6 эВ

в течение 15 минут на каждом этапе до формирования нулевого слоя на поверхности SiC. После последнего отжига картина дифракции включала характерный набор рефлексов графеноподобной реконструкции поверхности $(6\sqrt{3}\times 6\sqrt{3})R30°$, которая и называется нулевым слоем графена (рис. 3 *d*) [21, 29–32].

Интеркаляция золота осуществлялась путем осаждения пленки Au толщиной 13.5 Å на нагретую до 650°C поверхность с нулевым слоем графена на SiC. После напыления проводился дополнительный прогрев при $T = 800$°C в течение 15 минут для завершения процесса интеркаляции. Ранее было показано, что подобная процедура приводит к интеркаляции атомов Au под нулевой слой графена и трансформации нулевого слоя в монослой графена [24]. При этом было показано, что в результате интеркаляции под монослоем графена формируется ультратонкий слой силицида золота, а на поверхности графена присутствуют остаточные кластеры золота. Однако, как было показано в работе [33], наличие кластеров золота не разрушает ферримагнитное упорядочение в магнитно-спин-орбитальном графене.

Далее проводилась интеркаляция атомов Co путем осаждения пленки толщиной 5 Å на нагретую до $T = 450$°C подложку графен/Au/SiC. Здесь и далее косая черта обозначает слоистые системы, однако при этом нельзя пренебрегать возможной непланарностью слоев и плавным переходом между слоями разного элементного состава. После напыления Co проводился дополнительный отжиг системы при $T = 450$°C в течение 15 минут для завершения процесса интеркаляции. Отметим, что синтез данной системы с двухэлементной интеркаляцией проводился *in situ* без нарушения сверхвысоковакуумных условий.

4. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВНУТРЕННИХ УРОВНЕЙ

Для детального исследования структуры внутренних уровней были проведены эксперименты с высоким энергетическим разрешением в фотоэлектронном спектрометре Escalab 250Xi с использованием монохроматического рентгеновского излучения.

На рис. 1 показаны РФЭС-спектры уровней C $1s$, Co $2p3/2$, Au $4f$ и Si $2p$, измеренные при нормальном (нулевом) угле эмиссии для графена после интеркаляции атомов Au и Co (верхний ряд спектров синего цвета). Спектр C $1s$ на рис. 1 *a* характеризуется двумя компонентами, соответствующими графену (Gr) и атомам углерода в подложке SiC (B) при энергиях связи 284.6 и 283.1 эВ соответственно. Отсутствие S1- и S2-компонент от нулевого слоя графена после интеркаляции Au и Co свидетельствует о его полной интеркаляции и трансформации в монослой графена [21, 24]. Разложение спектра Au $4f$, представленное на рис. 1 *c*, характеризуется наличием двух компонент — высокоэнергетической компоненты си-

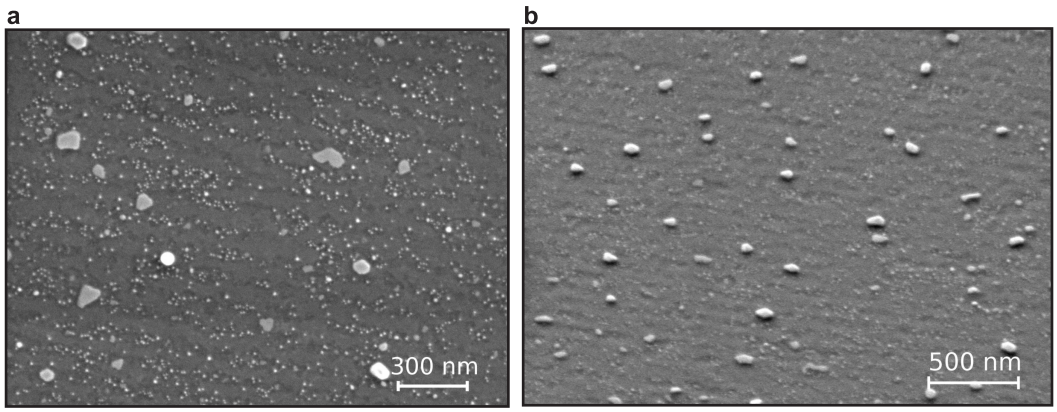

Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности сформированной системы графен на SiC с интеркалированными слоями Au и Co. Угол наклона образца по отношению к электронному пучку составлял 0 (*a*) и 45° (*b*). Ускоряющее напряжение было выбрано 1 кВ (*a*) и 2 кВ (*b*)

Таблица. Значения I_{50°/I_0 отношения интенсивностей выделенных спектральных компонент фотоэлектронных спектров уровней C $1s$, Si $2p$, Au $4f$ и Co $2p3/2$, полученных при углах эмиссии 50° и 0

Название пика	I_{50°/I_0
pAu (Au $4f$)	0.28
Graphene (C $1s$)	0.21
Co ($2p3/2$)	0.17
Au–Si (Au $4f$)	0.16
Au–Si (Si $2p$)	0.16
Bulk (Si $2p$)	0.11
Bulk (C $1s$)	0.11

лицида золота Au–Si (84.6 эВ) и компоненты, соответствующей остаточным металлическим кластерам золота на поверхности (pAu) (83.99 эВ).

Для исследования глубины залегания гетеослоев и их относительного расположения были проведены измерения РФЭС-спектров не только при нормальном, но и при скользящем угле вылета фотоэлектронов по отношению к поверхности (0 и 50°). На рис. 1 красным цветом (нижний ряд) показаны спектры, измеренные при угле эмиссии 50°.

На основе анализа спектров РФЭС и сравнения отношений интенсивностей I_{50°/I_0 выделенных компонент (см. таблицу) было выявлено, что атомы Co интеркалировались под графен и располагаются поверх силицида золота (Au–Si). Анализ спектра уровня Si $2p$ на рис. 1 *d* также подтверждает отсутствие характерных компонент силицидов кобальта, которые неизбежно возникали при интеркаляции кобальта под нулевой слой графена на SiC [21]. Схематичное изображение полученной слоистой системы и геометрия эксперимента показаны на рис. 1 *a* в верхнем левом углу. Стоит отметить, что анализ РФЭС-спектров при различных углах фотоэлектронной эмиссии позволяет оценить относительное расположение слоев только в допущении планарности и однородности рассматриваемых слоев. Тем не менее использование такого анализа оказывается достаточным для подтверждения факта интеркаляции. Подробное описание процедуры анализа РФЭС-спектров при различных углах фотоэлектронной эмиссии можно найти в дополнительных материалах к статье [34].

Исследование топографии поверхности методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), совмещенной с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией, показало наличие остаточных кластеров на поверхности (рис. 2), состоящих преимущественно из атомов золота согласно измерениям энергодисперсионного анализа. Следует отметить, что, согласно анализу интенсивностей РФЭС-спектров остовных уровней, в результате интеркаляции происходит формирование графена по всей поверхности. По СЭМ-измерениям (рис. 2 *a*) более половины площади поверхности свободно от кластеров, что свидетельствует о более эффективной интеркаляции на этих участках поверхности.

5. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВАЛЕНТНОЙ ЗОНЫ

На рис. 3 показаны изменения электронной стуктуры валентной зоны после интеркаляции Au и Co.

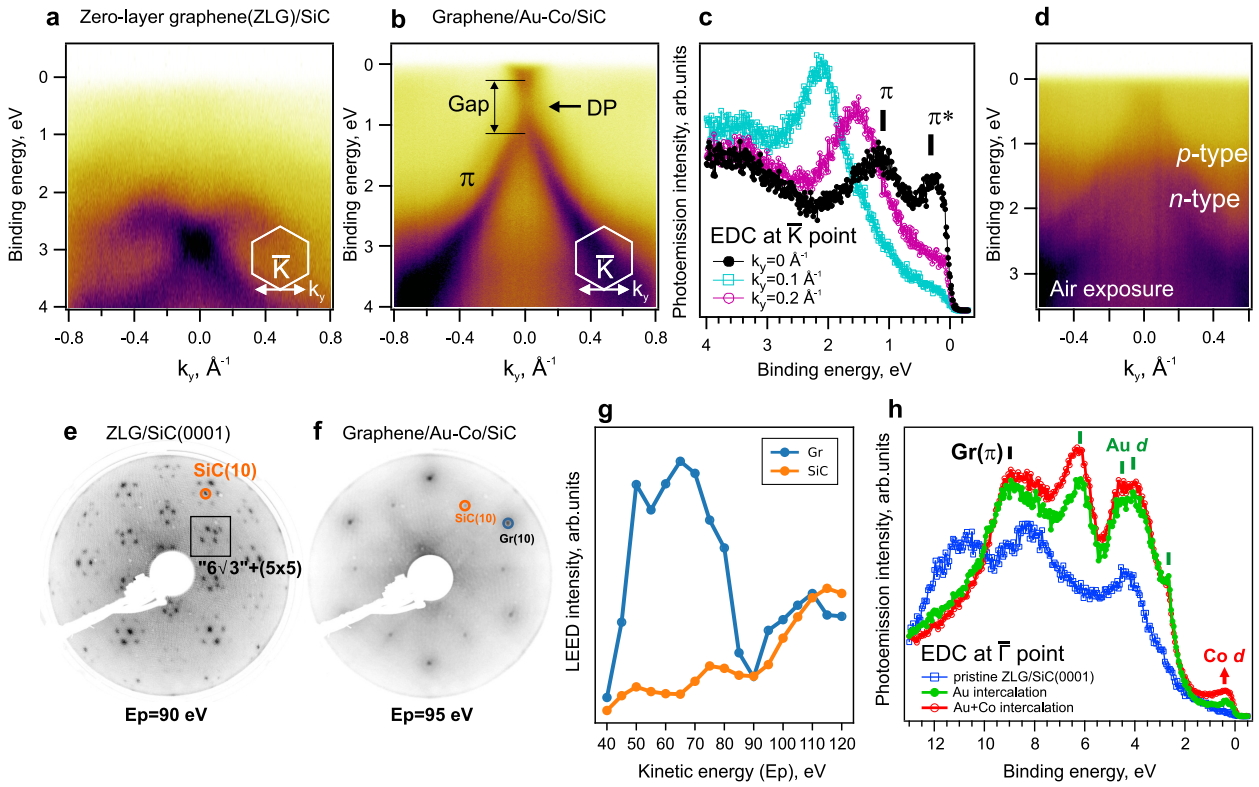

Рис. 3. Карты интенсивности ФЭСУР электронных состояний: *a* — нулевого слоя графена на SiC(0001), *b* — графена на SiC после интеркаляции Au и Co, *d* — после экспозиции на воздухе интеркалированного образца и последующей дегазации. Дисперсионные зависимости измерены в области $\overline{\mathrm{K}}$-точки зоны Бриллюэна графена и в направлении, перпендикулярном направлению $\overline{\Gamma\mathrm{K}}$. Направление измерения схематично показано на рисунках в нижнем левом углу. Энергия фотонов 40.8 эВ. *c* — Профили карты интенсивности ФЭСУР (панель *b*), взятые при значениях $k_y = 0$, 0.1 и 0.2 Å^{-1}. На профиле для нулевого значения k_y вертикальными отрезками отмечены границы локальной запрещенной зоны в точке Дирака. *e,f* — Картины ДМЭ для исходного нулевого слоя графена на SiC(0001) и интеркалированного атомами Au и Co соответственно. *g* — Зависимости интенсивности ДМЭ от энергии первичного пучка электронов для рефлексов Gr(10) и SiC(10), отмеченных синим и оранжевым цветом на панели *f*. *h* — Спектры ФЭСУР валентной зоны в $\bar{\Gamma}$-точке на разных стадиях синтеза системы

Известно, что исходная система с нулевым слоем графена на SiC хоть и имеет графеноподобную кристаллическую структуру, однако из-за сильной гибридизации атомов углерода с атомами нижележащего слоя Si в области точки $\overline{\mathrm{K}}$ зоны Бриллюэна характерный для графена конус Дирака отсутствует [30, 35]. Электронная структура нулевого слоя графена на SiC, показанная на рис. 3 *a*, полностью соответствует результатам, ранее полученным в работах [21, 35, 36]. Картина дифракции медленных электронов для исходной поверхности с нулевым слоем графена на SiC(0001) с характерным набором рефлексов показана на рис. 3 *e* [21, 29, 30, 35].

После интеркаляции Au и Co система графен/Au–Co/SiC характеризуется линейной дисперсией π-электронных состояний в области точки $\overline{\mathrm{K}}$ зоны Бриллюэна графена и энергетическим положением точки Дирака при энергии связи порядка 0.7 эВ (рис. 3 *b,c*). При этом в случае интеркаляции Au результаты показывали подобное n-допирование, но с положением точки Дирака на уровне порядка 0.9 эВ [20, 24]. Следует отметить, что в работе [20] энергетическое положение точки Дирака определено по верхнему конусу как соответствующему дисперсии фотодырки, а нижний конус авторы связывают с дисперсией плазмаронов. В данной работе энергетическое положение точки Дирака определено как середина расстояния между краями дисперсии верхнего и нижнего конусов. Таким образом, в случае дополнительной интеркаляции Co допирование графена уменьшается, а в самой точке Дирака наблюдается локальная запрещенная зона величиной порядка 0.9 эВ. Открытие запрещенной зоны может быть

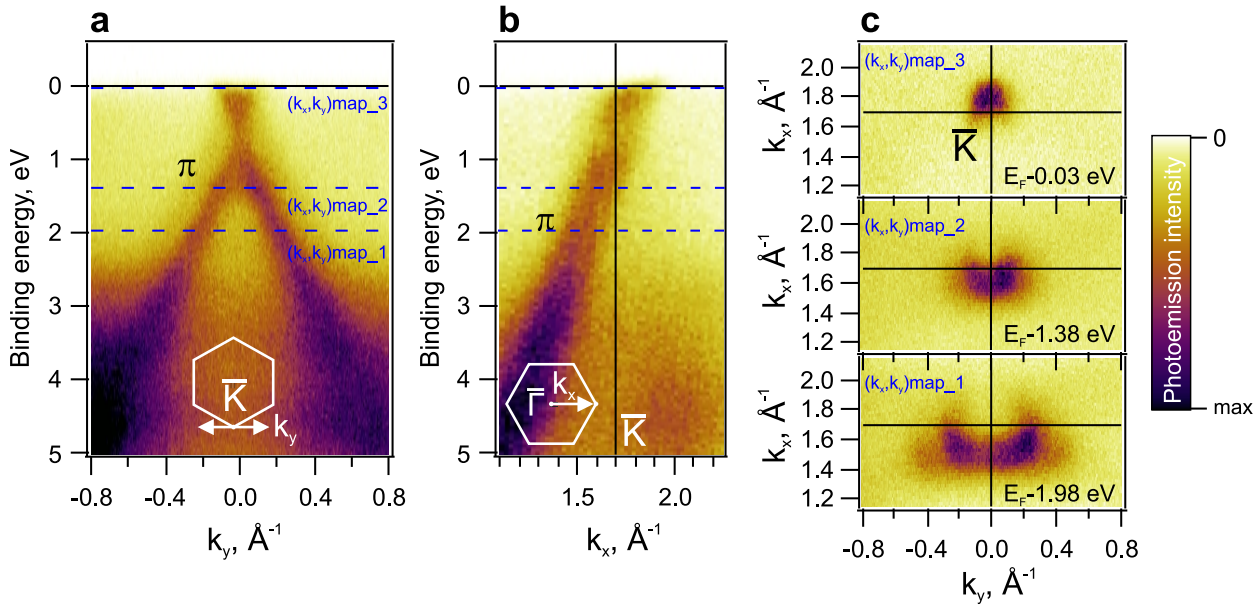

Рис. 4. 3D-карта интенсивности ФЭСУР для графена на SiC после интеркаляции Au и Co, измеренные в области точки $\overline{\mathrm{K}}$ зоны Бриллюэна графена и в двух направлениях в k-пространстве: *a* — в направлении, перпендикулярном $\overline{\Gamma\mathrm{K}}$, *b* — вдоль направления $\overline{\Gamma\mathrm{K}}$. Направление измерения схематично показано на рисунках в нижнем левом углу, *c* — срезы постоянной энергии, полученные из 3D-карты интенсивности ФЭСУР при выбранных энергиях относительно уровня Ферми

связано как со структурными особенностями и корругацией графенового слоя, так и с влиянием атомов магнитного металла на электронную и спиновую структуры графена. В последнем случае можно предположить магнитную природу открытия запрещенной зоны, что является предметом дальнейших исследований синтезированной системы, так же как и исследование структуры самого интерфейса и выявление дефектов структуры, обусловленных поверхностным сплавлением Au и Co, как в работах [11, 12]. Следует отметить, что электронная структура графена сохраняется после его экспозиции в атмосфере аргона и дальнейшей дегазации в сверхвысоковакуумной камере при температуре 300–400°C. Однако экспозиция в атмосфере воздуха и дегазация приводят к увеличению доли p-допированного графена по отношению к n-допированному, как видно из сравнения панелей *b* и *d* на рис. 3. Вероятно, это связано с появлением дополнительных каналов интеркаляции атомов золота из остаточных кластеров на поверхности в результате отжига. На рис. 3 *d* присутствует вклад от состояний молибдена при энергиях связи больше 1 эВ вследствие малой площади отколотого кусочка образца и частичного попадания молибденового держателя в область анализа.

Спектры валентной зоны, измеренные в точке $\bar{\Gamma}$ на разных этапах синтеза системы, показаны на рис. 3 *h*. В результате интеркаляции Au в спектрах наблюдается появление отчетливой зоны Au d-состояний в диапазоне энергий связи от 2 до 7 эВ. Однако после интеркаляции Co в спектре дополнительно появляются d-состояния Co вблизи уровня Ферми. При этом наличие электронных состояний интеркалированных металлов в валентной зоне не нарушает линейной зависимости π-состояний в области конуса Дирака в точке $\overline{\mathrm{K}}$.

Известно, что особенности зависимостей $I(V)$ интенсивности рефлексов ДМЭ от энергии первичного пучка электронов, обусловленные процессами многократного рассеяния, позволяют точно определить количество графеновых слоев [30, 32, 37]. На рис. 3 *g* представлены графики изменения интегральных интенсивностей рефлексов Gr(10) и SiC(10), отмеченных цветными кружками на изображении ДМЭ на рис. 3 *f*. Для построения данных зависимостей были сняты высококачественные изображения ДМЭ картин при энергиях первичных электронов в диапазоне 40–120 эВ с шагом 5 эВ. Далее для каждого изображения были получены профили интенсивности рефлексов Gr(10) и SiC(10) с проведением последующей процедуры аппроксимации гауссовой функцией. Сравнение наших результатов с ранее опубликованными зависимостями $I(V)$ для графена на SiC в работах [30, 32, 37] позволяет заключить, что зависимость для рефлекса Gr(10) на рис. 3 *g* соот-

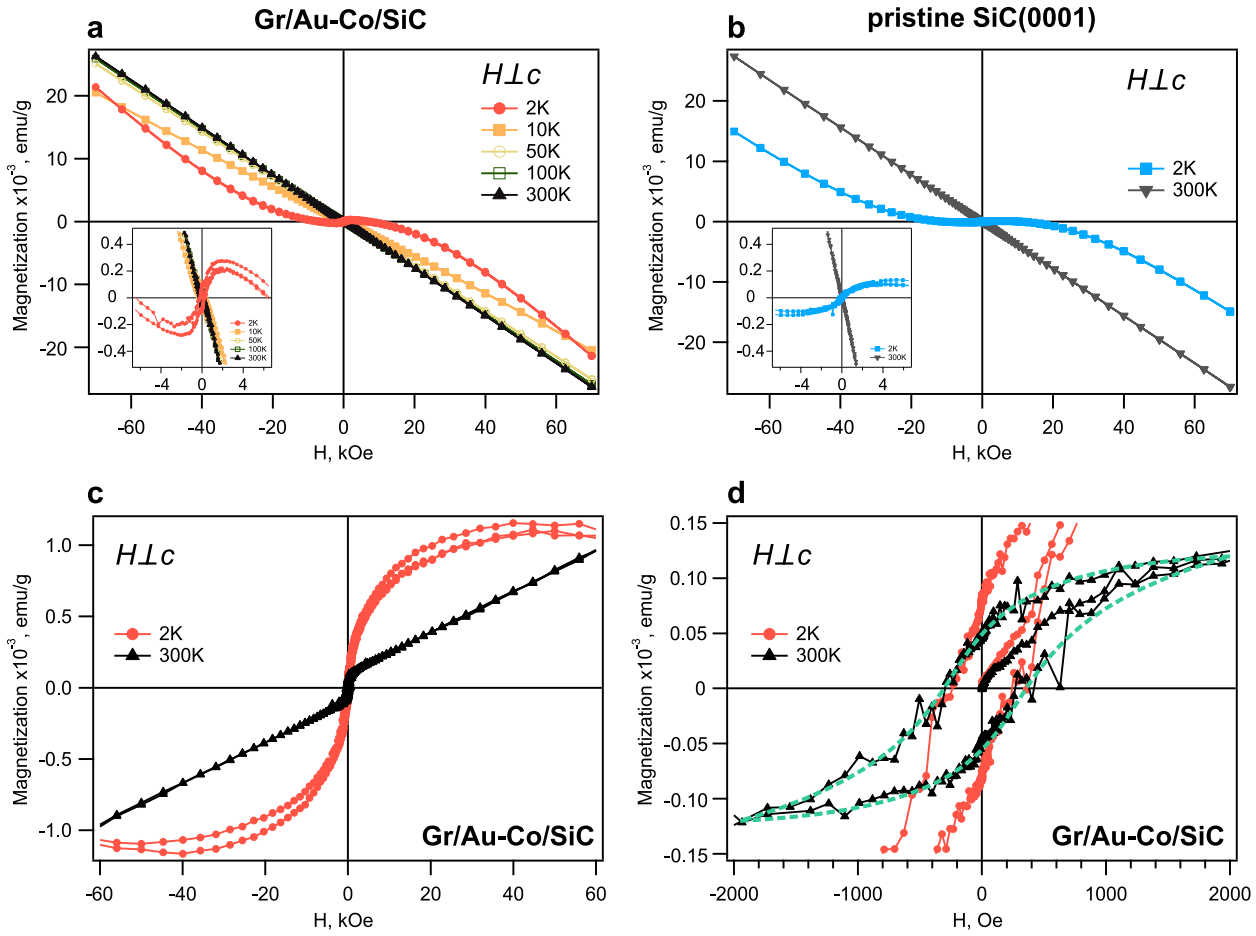

Рис. 5. *a* — Исходные полевые зависимости намагниченности $M(H)$ графена на SiC(0001) с интеркалированными атомами Au и Co (Gr/Au–Co/SiC), измеренные при различных температурах. *b* — Полевые зависимости намагниченности $M(H)$ для чистого монокристалла SiC(0001) при температурах 2 и 300 K. На вкладках показаны зависимости в увеличенном масштабе в области малых полей. *c* — зависимости $M(H)$ Gr/Au–Co/SiC после вычитания вклада подложки SiC. *d* — Увеличенный масштаб зависимостей $M(H)$ для температур 2 и 300 K, для наглядности зеленой штриховой линией показана петля гистерезиса при $T = 300$ K

ветствует однослойному графеновому покрытию и отличается от зависимостей для нулевого слоя графена или двухслойного графена на SiC. Полученные результаты подтверждают формирование монослоя графена в синтезированной системе.

На рис. 4 *a,b* показаны срезы 3D-карты фотоэлектронной интенсивности $I(E, k_x, k_y)$, полученные вдоль и перпендикулярно направлению $\overline{\Gamma K}$ для системы графен/Au–Co/SiC. На рис. 4 *c* показаны срезы при постоянной энергии в плоскости $k_x k_y$, взятые выше и ниже точки Дирака. 3D-картрирование данных ФЭСУР позволяет не только подробнее исследовать электронную структуру, но и с высокой точностью определить положение точки Дирака и величину запрещенной зоны в области $\overline{\text{K}}$-точки зоны Бриллюэна графена. В связи с низким сечением фотоионизации электронных состояний нижнего конуса графена за пределами $\overline{\text{K}}$-точки на спектрах наблюдается только часть конуса, локализованная в первой зоне Бриллюэна, а на срезах постоянной энергии мы видим половину кольца (см. рис. 4 *b* и срезы map_1, map_2 на рис. 4 *c*). Аналогично для верхнего конуса графена наблюдается только часть, расположенная во второй зоне Бриллюэна за $\overline{\text{K}}$-точкой по оси k_x (см. рис. 4 *b* и срез map_3 на рис. 4 *c*). Наличие анизотропии интенсивности на срезах постоянной энергии позволяет сделать вывод, что подрешеточная A–B-симметрия не нарушена [38], как и в случае магнитно-спин-орбитального графена с ферромагнитным упорядочением на подложке Au/Co(0001) в работе [11]. С другой стороны, нарушение A–B-симметрии в ферримагнитном гра-

фене приводит к появлению не только запрещенной зоны, но и интенсивности от π-состояний во второй зоне Бриллюэна [12].

6. ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ

Для исследования магнитных свойств синтезированной системы были измерены температурные и полевые зависимости намагниченности при приложении магнитного поля в направлении вдоль плоскости поверхности.

Для выделения вклада графена и интеркалированных слоев металлов в магнитную структуру были проведены измерения чистого образца монокристалла 6H-SiC(0001), отколотого от той же пластины SiC. На рис. 5 *a* показаны полевые зависимости намагниченности $M(H)$ для синтезированной системы графен/Au–Co/SiC, измеренные при различных температурах (от 2 до 300 K). На рис. 5 *b* показаны зависимости для чистого образца монокристалла SiC, измеренные при температурах 2 и 300 K. На всех полученных данных отмечается явный диамагнитный характер кривых (отрицательный наклон), обусловленный подложкой карбида кремния [39, 40].

Зависимости, полученные после вычета вклада подложки, представлены на рис. 5 *c*. При температуре 2 K наблюдается S-образная зависимость $M(H)$ с насыщением намагниченности в поле напряженностью более 4 Тл. Полевая зависимость при комнатной температуре также имеет S-образный вид в области малых полей и парамагнитный линейный характер в более сильных полях. При этом обнаружено открытие петли гистерезиса в области измеренных температур. Как видно на рис. 5 *d*, величина коэрцитивной силы остается постоянной вплоть до $T = 300$ K и составляет примерно 250–280 Э.

Такая величина коэрцитивной силы ранее не наблюдалась для графеновых систем с интеркалированными слоями металлов. Например, в работе [21] при интеркаляции атомов Co под нулевой слой графена на SiC было обнаружено суперпарамагнитное и ферромагнитное упорядочение с коэрцитивной силой до 180 Э при низких температурах (до 10 K), обусловленное магнитными свойствами силицида кобальта CoSi под графеном. В работах [41, 42] были исследованы магнитные свойства после совместной интеркаляции атомов Co и Fe под графен или нулевой слой графена, и измеренная величина коэрцитивной силы достигала 200 Э при комнатной температуре. Данное наблюдение было связано с образованием как силицидов интеркалированных металлов, так и взаимодействия интеркалированных атомов Co и Fe друг с другом. Таким образом, в настоящей работе впервые получена графеновая система с такой большой величиной коэрцитивной силы.

Измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности синтезированной системы и чистой подложки SiC были проведены также в магнитном поле, направленном перпендикулярно плоскости поверхности ($H \parallel c$) для получения информации об анизотропии магнитных свойств. Обнаружено, что внеплоскостная намагниченность синтезированной системы практически совпадает с намагниченностью монокристалла SiC при температурах как 2 K, так и 300 K.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе выполнен синтез упорядоченного квазисвободного графена на поверхности SiC(0001) с интеркалированными слоями Au и Co. Обнаружено, что используемые параметры синтеза являются оптимальными и приводят к формированию монослоя графена и ультратонкого слоя интеркалированных металлов между графеном и подложкой SiC. Исследования электронной структуры выявили линейный характер дисперсионной зависимости электронных π-состояний графена, свойственный квазисвободному графену. При этом в точке Дирака наблюдается запрещенная зона, которая может быть связана с передачей на графен обменного взаимодействия. Исследования магнитной структуры показали наличие ферромагнитного упорядочения в синтезированной системе, сохраняющегося вплоть до комнатной температуры, с величиной коэрцитивной силы порядка 250–280 Э.

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

Финансирование. Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 23-22-00112, https://rscf.ru/project/23-22-00112/.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Ramezani, J.-H. Kim, X. Liu, et al., *High-Density Transparent Graphene Arrays for Predicting Cellular Calcium Activity at Depth from Surface Potential Recordings*, Nature Nanotechnology **19**, 504 (2024).

2. V. T. Phong, N. R. Walet, and F. Guinea, *Effective Interactions in a Graphene Layer Induced by the Proximity to a Ferromagnet*, 2D Materials **5**, 014004 (2017).

3. C. L. Kane and E. J. Mele, *Quantum Spin Hall Effect in Graphene*, Phys. Rev. Lett. **95**, 226801 (2005).

4. F. D. M. Haldane, *Model for a Quantum Hall Effect without Landau Levels: Condensed-Matter Realization of the "Parity Anomaly"*, Phys. Rev. Lett. **61**, 2015 (1988).

5. Z. Qiao, S. A. Yang, W. Feng et al., *Quantum Anomalous Hall Effect in Graphene from Rashba and Exchange Effects*, Phys. Rev. B **82**, 161414 (2010).

6. M. Offidani and A. Ferreira, *Anomalous Hall Effect in 2D Dirac Materials*, Phys. Rev. Lett. **121**, 126802 (2018).

7. H. Takenaka, S. Sandhoefner, A. A. Kovalev, and E. Y. Tsymbal, *Magnetoelectric Control of Topological Phases in Graphene*, Phys. Rev. B **100**, 125156 (2019).

8. P. Bampoulis, C. Castenmiller, D. J. Klaassen et al., *Quantum Spin Hall States and Topological Phase Transition in Germanene*, Phys. Rev. Lett. **130**, 196401 (2023).

9. Z. Lu, T. Han, Y. Yao et al., *Fractional Quantum Anomalous Hall Effect in Multilayer Graphene*, Nature **626**, 759 (2024).

10. Y. S. Dedkov, M. Fonin, U. Rüdiger, and C. Laubschat, *Rashba Effect in the Graphene/Ni(111) System*, Phys. Rev. Lett. **100**, 107602 (2008).

11. A. G. Rybkin, A. A. Rybkina, M. M. Otrokov et al., *Magneto-Spin–Orbit Graphene: Interplay Between Exchange and Spin–Orbit Couplings*, Nano Lett. **18**, 1564 (2018).

12. A. G. Rybkin, A. V. Tarasov, A. A. Rybkina et al., *Sublattice Ferrimagnetism in Quasifreestanding Graphene*, Phys. Rev. Lett. **129**, 226401 (2022).

13. A. V. Eryzhenkov, A. V. Tarasov, A. M. Shikin, and A. G. Rybkin, *Non-Trivial Band Topology Criteria for Magneto-Spin–Orbit Graphene*, Symmetry **15**(2), 516 (2023).

14. B. Muñiz Cano, A. Gudín, J. Sánchez-Barriga et al., *Rashba-Like Spin Textures in Graphene Promoted by Ferromagnet-Mediated Electronic Hybridization With a Heavy Metal*, ACS Nano **18**, 15716 (2024).

15. H. Yang, A. D. Vu, A. Hallal et al., *Anatomy and Giant Enhancement of the Perpendicular Magnetic Anisotropy of Cobalt–Graphene Heterostructures*, Nano Lett. **16**, 145 (2016).

16. A. D. Vu, J. Coraux, G. Chen et al., *Unconventional Magnetisation Texture in Graphene/Cobalt Hybrids*, Sci. Rep. **6**, 24783 (2016).

17. O. Rader, A. Varykhalov, J. Sánchez-Barriga et al., *Is There a Rashba Effect in Graphene on 3d Ferromagnets?*, Phys. Rev. Lett. **102**, 057602 (2009).

18. K. V. Emtsev, A. A. Zakharov, C. Coletti et al., *Ambipolar Doping in Quasifree Epitaxial Graphene on SiC(0001) Controlled by Ge Intercalation*, Phys. Rev. B **84**, 125423 (2011).

19. S. Forti, A. Stöhr, A. A. Zakharov et al., *Mini-Dirac Cones in the Band Structure of a Copper Intercalated Epitaxial Graphene Superlattice*, 2D Materials **3**, 035003 (2016).

20. S. Forti, S. Link, A. Stöhr et al., *Semiconductor to Metal Transition in Two-Dimensional Gold and its van der Waals Heterostack with Graphene*, Nat. Commun. **11**, 2236 (2020).

21. A. A. Rybkina, S. O. Filnov, A. V. Tarasov et al., *Quasi-Freestanding Graphene on SiC(0001) via Cobalt Intercalation of Zero-Layer Graphene*, Phys. Rev. B **104**, 155423 (2021).

22. A. A. Rybkina, A. A. Gogina, A. V. Tarasov et al., *Origin of Giant Rashba Effect in Graphene on Pt/SiC*, Symmetry **15**(11), 2052 (2023).

23. P. Weinert, J. Hochhaus, L. Kesper et al., *Structural, Chemical, and Magnetic Investigation of a Graphene/Cobalt/Platinum Multilayer System on Silicon Carbide*, Nanotechnology **35**, 165702 (2024).

24. A. A. Gogina, A. A. Rybkina, X. Ye et al., *Gold Intercalation of Different 6H-SiC (0001) Surface Reconstructions*, Mater. Chem. Phys. **323**, 129612 (2024).

25. А. А. Яковлев, Дис....канд. физ.-мат. наук *Структура и свойства поверхностных реконструкций Si(111)$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Bi и Si(111)$\sqrt{3}\times\sqrt{3}$-Au, модифицированных атомами металлов*, Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, Владивосток (2016).

26. A. Kovtun, D. Jones, S. Dell'Elce et al., *Accurate Chemical Analysis of Oxygenated Graphene-Based Materials Using X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Carbon **143**, 268 (2019).

27. P. M. T. M. van Attekum and G. K. Wertheim, *Excitonic Effects in Core-Hole Screening*, Phys. Rev. Lett. **43**, 1896 (1979).

28. D.-Q. Yang and E. Sacher, *Carbon 1s X-ray Photoemission Line Shape Analysis of Highly Oriented Pyrolytic Graphite: the Influence of Structural Damage on Peak Asymmetry*, Langmuir **22**, 860 (2006).

29. C. Riedl, U. Starke, J. Bernhardt et al., *Structural Properties of the Graphene-SiC(0001) Interface as a Key for the Preparation of Homogeneous Large-Terrace Graphene Surfaces*, Phys. Rev. B **76**, 245406 (2007).

30. C. Riedl, C. Coletti, and U. Starke, *Structural and Electronic Properties of Epitaxial Graphene on SiC(0001): a Review of Growth, Characterization, Transfer Doping and Hydrogen Intercalation*, J. Phys. D: Appl. Phys. **43**, 374009 (2010).

31. P. Mårtensson, F. Owman, and L. I. Johansson, *Morphology, Atomic and Electronic Structure of 6H-SiC(0001) Surfaces*, Phys. Stat. Solidi (b) **202**(1), 501 (1997).

32. U. Starke and C. Riedl, *Epitaxial Graphene on SiC(0001) and SiC(000$\bar{1}$): from Surface Reconstructions to Carbon Electronics*, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 134016 (2009).

33. A. G. Rybkin, A. V. Tarasov, A. A. Gogina et al., *Устойчивый ферримагнетизм в квазисвободном графене*, Письма в ЖЭТФ **117**, 626 (2023).

34. A. G. Rybkin, A. A. Rybkina, A. V. Tarasov et al., *A New Approach for Synthesis of Epitaxial Nano-Thin Pt_5Gd Alloy via Intercalation Underneath a Graphene*, Appl. Surf. Sci. **526**, 146687 (2020).

35. K. V. Emtsev, F. Speck, T. Seyller et al., *Interaction, Growth, and Ordering of Epitaxial Graphene on SiC{0001} Surfaces: A Comparative Photoelectron Spectroscopy Study*, Phys. Rev. B **77**, 155303 (2008).

36. C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki et al., *Quasi-Free-Standing Epitaxial Graphene on SiC Obtained by Hydrogen Intercalation*, Phys. Rev. Lett. **103**, 246804 (2009).

37. C. Riedl, A. Zakharov, and U. Starke, *Precise In Situ Thickness Analysis of Epitaxial Graphene Layers on SiC(0001) Using Low-Energy Electron Diffraction and Angle Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, Appl. Phys. Lett. **93**(3), 033106 (2008).

38. M. Mucha-Kruczyński, O. Tsyplyatyev, A. Grishin et al., *Characterization of Graphene through Anisotropy of Constant-Energy Maps in Angle-Resolved Photoemission*, Phys. Rev. B **77**, 195403 (2008).

39. B. Song, H. Bao, H. Li et al., *Observation of Glassy Ferromagnetism in Al-Doped 4H-SiC*, J. Am. Chem. Soc. **131**, 1376 (2008).

40. Y. Wang, L. Li, S. Prucnal et al., *Disentangling Defect-Induced Ferromagnetism in SiC*, Phys. Rev. B **89**, 014417 (2014).

41. S. O. Filnov, D. A. Estyunin, I. I. Klimovskikh et al., *Room Temperature Ferromagnetism in Graphene/SiC(0001) System Intercalated by Fe and Co*, Phys. Stat. Solidi: Rap. Res. Lett. **18**(3), 2300336 (2024).

42. S. Filnov, D. Estyunin, I. Klimovskikh et al., *Совместная интеркаляция ультратонких пленок Fe и Co под буферный слой графена на монокристалле SiC(0001)*, Письма в ЖЭТФ **117**(5), 369 (2023).