

СПИН-ПОЛЯРИЗОВАННЫЕ СОСТОЯНИЯ В ЭЛЕКТРОННОЙ  
СТРУКТУРЕ Pt(111) И ГРАФЕН/Pt(111)© 2024 г. А. А. Гогина<sup>1,\*</sup>, А. А. Рыбкина<sup>1</sup>, А. В. Тарасов<sup>1</sup>, А. М. Шикин<sup>1</sup>, А. Г. Рыбкин<sup>1</sup><sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: alevtina\_gogina@mail.ru

Поступила в редакцию 08.06.2023 г.

После доработки 08.06.2023 г.

Принята к публикации 29.06.2023 г.

С использованием методов фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением и теории функционала плотности проведено детальное исследование поверхностных спин-поляризованных состояний в электронной структуре Pt(111) и графен/Pt(111). Результаты показывают наличие конусоподобных поверхностных состояний вблизи уровня Ферми в окрестности точки  $\bar{M}$  поверхностной зоны Бриллюэна платины для обеих систем. Теоретические расчеты подтверждают, что данные состояния являются спин-поляризованными поверхностными состояниями монокристалла Pt(111).

DOI: 10.31857/S0023476124010143, EDN: slxagc

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее время значительный интерес привлекают системы на основе платины и различных двумерных систем в качестве материалов для пост-кремниевой электроники и спинтроники. Например, контакт графена (Gr) и Pt(111) приводит к аномально большому индуцированному спин-орбитальному расщеплению  $\pi$ -состояний графена [1, 2]. Благодаря спиновой поляризации электронных состояний в графене на Pt(111) данную систему предполагается использовать в качестве источника спиновых токов [2]. В [3] показано, что в системе с адсорбированным монослоем Na на поверхности Gr/Pt(111) сильное взаимодействие с электронными состояниями платины приводит к спиновой поляризации не только графеновых, но и натриевых состояний. Помимо этого, ранее было обнаружено, что система Gr/Pt(111) является перспективной для синтеза эпитаксиальных нанотонких каталитически активных сплавов [4], а также для использования в устройстве ячейки магниторезистивной оперативной памяти (MRAM) [5]. Было показано, что использование ультратонкой прослойки Pt между графеном и свободным магнитным слоем в ячейке MRAM позволяет достичь наибольшей эффективности передачи спинового момента и инъекции спин-поляризованных токов из графена в магнитный слой. Именно контакт магнитного материала и Pt показывает высокую эффективность спин-орбитального торк-эффекта

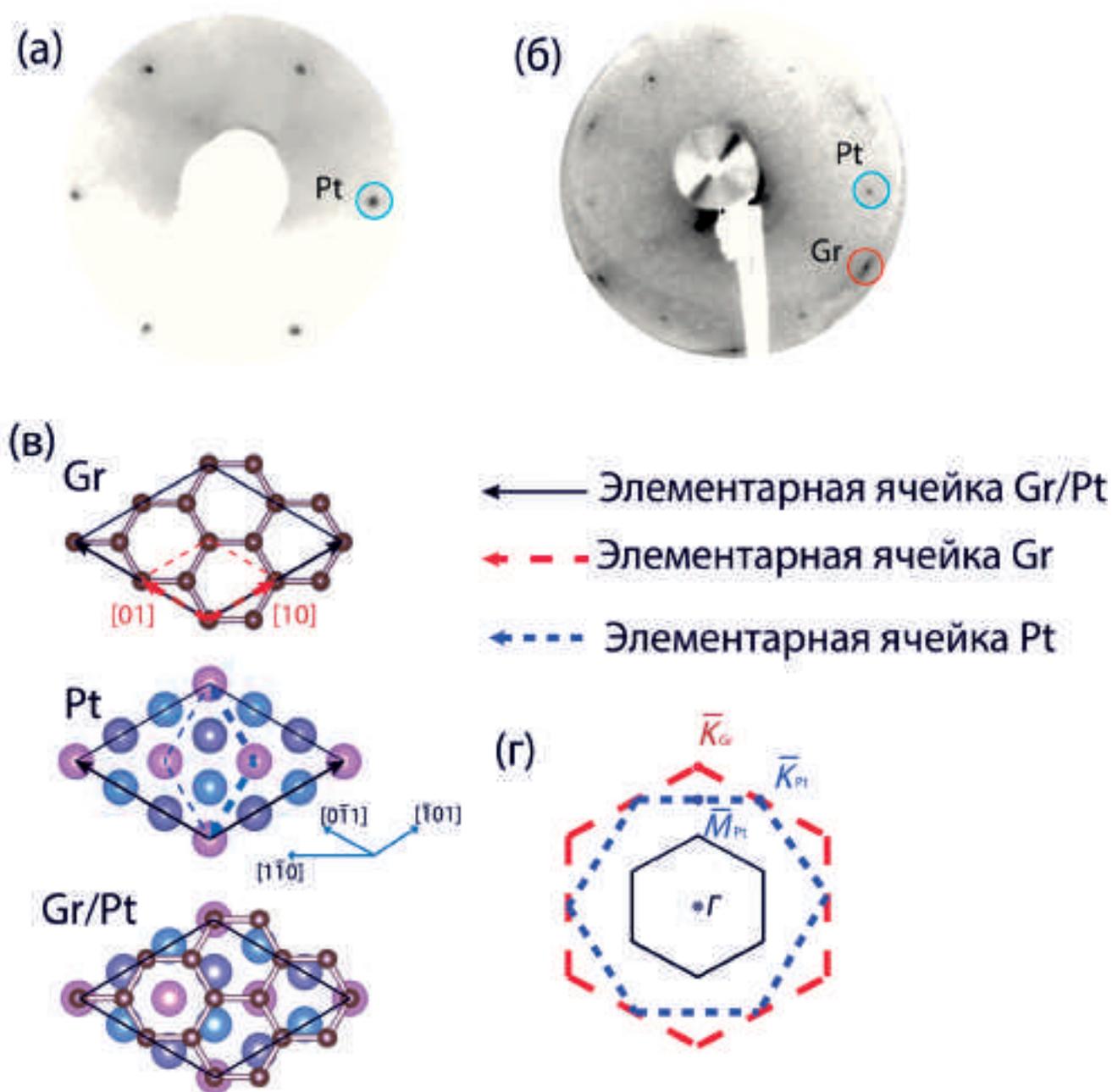
и передачи спинового момента [6]. С другой стороны, ультратонкий слой Pt предотвращает разрушение Дираковского конуса электронных состояний графена при контакте с магнитным металлом свободного магнитного слоя.

Таким образом, синтез и изучение систем на основе платины и графена являются высокоактуальными задачами для целей спинтроники и наноэлектроники. Электронная структура платины по-прежнему привлекает внимание исследователей, в частности поверхностные электронные состояния платины на уровне Ферми вблизи точки  $\bar{M}$  зоны Бриллюэна ( $M_{Pt}$ ) были предсказаны многими группами теоретически, но мало исследовались экспериментально [7–12].

В данной работе методами фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭСУР), дифракции медленных электронов (ДМЭ) и теории функционала плотности (ТФП) проведены экспериментальные и теоретические исследования электронной и спиновой структуры Pt(111) и Gr/Pt(111).

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Очистка монокристалла Pt(111) с использованием ионного травления и высокотемпературных отжигов, в том числе в атмосфере кислорода, а также последующий синтез графена проводили *in situ* по методике, описанной в [4]. На рис. 1а и 1б



**Рис. 1.** ДМЭ-картины Pt(111) (а) и Gr/Pt(111) (б), полученные при энергиях первичных электронов 105 и 130 эВ соответственно. Взаимное расположение атомов в суперячейке ( $2 \times 2$ ) графена – вид сверху (в). Схема взаимного расположения зон Бриллюэна графена, Pt(111) и сверхструктуры Gr/Pt(111) (г).

представлены ДМЭ-картины, полученные с чистой Pt(111) и Gr/Pt(111) с отмеченными дифракционными рефлексами Pt и графена.

Подготовку монокристалла Pt(111) и исследования методами ФЭСУР и ДМЭ проводили в ресурсном центре “Физические методы исследования поверхности” Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета. Для

измерений данных ФЭСУР чистого монокристалла Pt(111) использовали лабораторный источник ультрафиолетового монохроматизированного излучения (линия HeII,  $h\nu = 40.8$  эВ). Синтез и исследование системы Gr/Pt(111) проводили на каналах вывода синхротронного излучения UE112 PGM-1 центра BESSY II (Гельмгольц-центр, г. Берлин) и BL-1 центра HiSOR (г. Хиросима). Моделирование электронной структуры исследуемой системы

было проведено в рамках псевдопотенциального метода с использованием базиса локализованных псевдоатомных орбиталей, реализованного в программном пакете OpenMX [13, 14]. Для атомов углерода базисный набор содержал пять функций ( $s2p2d1$ ), а атомы Pt были описаны с использованием базиса из восьми функций ( $s3p2d2f1$ ), который можно считать достаточно полным для точного описания электронной структуры исследуемой системы. Для описания обменно-корреляционной энергии был применен потенциал LSDA [15]. При осуществлении цикла самосогласованного поля использовали дискретную сетку из  $k$  точек размером  $12 \times 12 \times 1$  и  $6 \times 6 \times 1$  для расчетов чистой Pt(111) и Gr/Pt(111) соответственно. Приведение зонной структуры суперячейки Gr/Pt(111) к первой зоне Бриллюэна графена было выполнено в соответствии с [16]. Элементарные ячейки поверхностей Pt(111) и Gr/Pt(111), состоящие из 28 атомных слоев Pt и области вакуума величиной  $\sim 30 \text{ \AA}$ , моделировали в программном пакете VESTA [17]. В ячейке Gr/Pt(111) платина покрыта повернутым монослоем графена таким образом, что полученную систему с обеих сторон можно описать как реконструкцию  $\text{Gr}(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) R30^\circ/\text{Pt}(111)$ . На рис. 1в показаны взаимное расположение атомов в суперячейке ( $2 \times 2$ ) графена (вид сверху) и схема взаимного расположения зон Бриллюэна графена Pt(111) и сверхструктуры Gr/Pt(111).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В электронной структуре Pt(111) были обнаружены состояния в области точки  $\bar{M}_{\text{Pt}}$  поверхностной зоны Бриллюэна, представляющие собой конусоподобные электронные состояния, отчетливо наблюдаемые на срезах ФЭСУР-карт в области точки вблизи уровня Ферми. Данные особенности спектра были обнаружены и для системы Gr/Pt(111).

На рис. 2 представлены данные ФЭСУР для чистой поверхности Pt(111) (а–г) и для поверхности Gr/Pt(111) (д–з), полученные при энергиях фотонов 40.8 и 62 эВ соответственно. На срезах, полученных из ФЭСУР-карт при энергиях связи 0.4, 0.6, 0.7 и 1.1 эВ в области точки  $\bar{M}_{\text{Pt}}$  поверхностной зоны Бриллюэна Pt(111), пунктирными линиями отмечены поверхностные  $S'_3, S_{11}, S_{12}$  состояния платины. Данные состояния, наблюдавшиеся ранее в [7–11], обозначены здесь и далее как в [7]. На срезе при энергии связи 0.4 эВ, наиболее близкой к уровню Ферми (рис. 2а, 2д), в обеих системах наблюдаются только зоны, соответствующие поверхностному состоянию  $S'_3$ . При увеличении энергии связи на 0.2 эВ на срезах (рис. 2б, 2е) наблюдаются поверхностные состояния  $S_{11}$ , которые образуют в своем сечении окружность. При 0.7 эВ наблюдаются состояния  $S_{12}$  (рис. 2в, 2ж), также образующие

в сечении окружность, имеющую тот же центр, что и  $S'_3$  и  $S_{11}$ . При энергии связи 1.1 эВ (рис. 2г, 2з) состояния  $S'_3$  практически исчезают, остаются только  $S_{11}$  и  $S_{12}$ .

Для сравнения экспериментальных и теоретических результатов наблюдаемых состояний Pt на рис. 3 показаны дисперсионные зависимости в направлении  $\bar{K}_{\text{Pt}} - \bar{M}_{\text{Pt}} - \bar{K}_{\text{Pt}}$  при  $k_x = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$  (а). На рис. 3в представлена вторая производная интенсивности по энергии для спектра на рис. 3а с наложенным теоретическим расчетом (рис. 3б). Отметим, что результаты проведенного ТФП-расчета имеют хорошее согласование с данными [7, 9–11]. На рис. 3б стрелками обозначены поверхностные состояния  $S'_3, S_{11}, S_{12}$ . При наложении расчета спиновой структуры на экспериментальные данные (рис. 2в) видно хорошее согласование рассчитанных зон с данными ФЭСУР. Более того, ТФП-расчеты показывают, что волновые функции состояний локализованы в первых двух слоях поверхности. Однако вблизи  $\bar{M}_{\text{Pt}}$  их локализация смещается в объем, что характерно для поверхностных резонансов.

Аналогичные экспериментальные и теоретические результаты были получены для системы после формирования графена на поверхности Pt(111) в направлении  $\bar{K}_{\text{Pt}} - \bar{M}_{\text{Pt}} - \bar{K}_{\text{Pt}}$  (рис. 4). На срезе ФЭСУР-карты при  $k_x = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$ , как и для чистой системы, наблюдаются конусоподобные состояния в точке  $\bar{M}_{\text{Pt}}$  вблизи уровня Ферми. Для идентификации этих состояний на рис. 4б представлен ТФП-расчет в аналогичном диапазоне. Результаты показывают, что система Gr/Pt также характеризуется наличием поверхностных платиновых состояний  $S'_3, S_{11}, S_{12}$  (показаны стрелками на рис. 4б). Наличие этих состояний в данных ФЭСУР становится очевидным при прямом сравнении экспериментальных данных с результатами расчета (рис. 4в).

При сравнении экспериментальных дисперсий, полученных при энергиях фотонов 40.8 эВ (рис. 3) и 62 эВ (рис. 4), выявлено, что состояния  $S'_3, S_{11}, S_{12}$  не меняют свое энергетическое положение при различных энергиях фотонов. Таким образом, данные состояния действительно поверхностные и не имеют дисперсии перпендикулярно поверхности.

На рис. 3в представлена спиновая  $S_z$ -поляризация данных состояний платины, которая максимальна в области объемных запрещенных зон платины и уменьшается вблизи их краев. Такое поведение связано с изменением локализации волновых функций состояний вблизи поверхности и их смещением в глубину кристалла, т.е. происходит переход от поверхностных состояний к поверхностным резонансам. Связь между спиновой  $S_y$ -поляризацией состояний и изменением

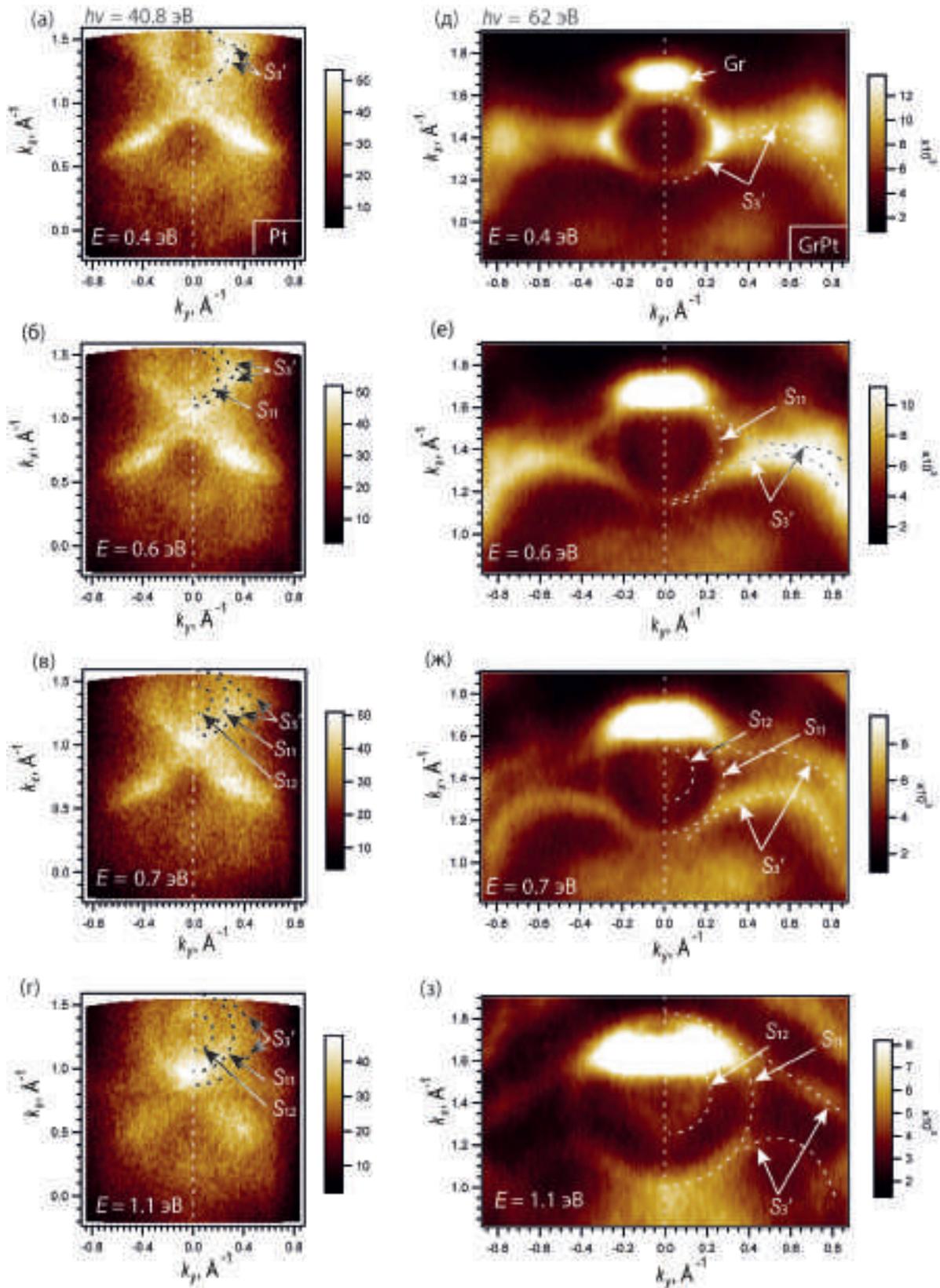


Рис. 2. ФЭСУР-срезы ( $k_x, k_y$ ) по энергии (значения энергии указаны на рисунках) для Pt(111) (а–г) и Gr/Pt(111) (д–з), полученные с использованием энергии фотонов 40.8 и 62 эВ соответственно. Спектры для Pt(111) получены при комнатной температуре, а для Gr/Pt(111) при температуре 30.6 К.

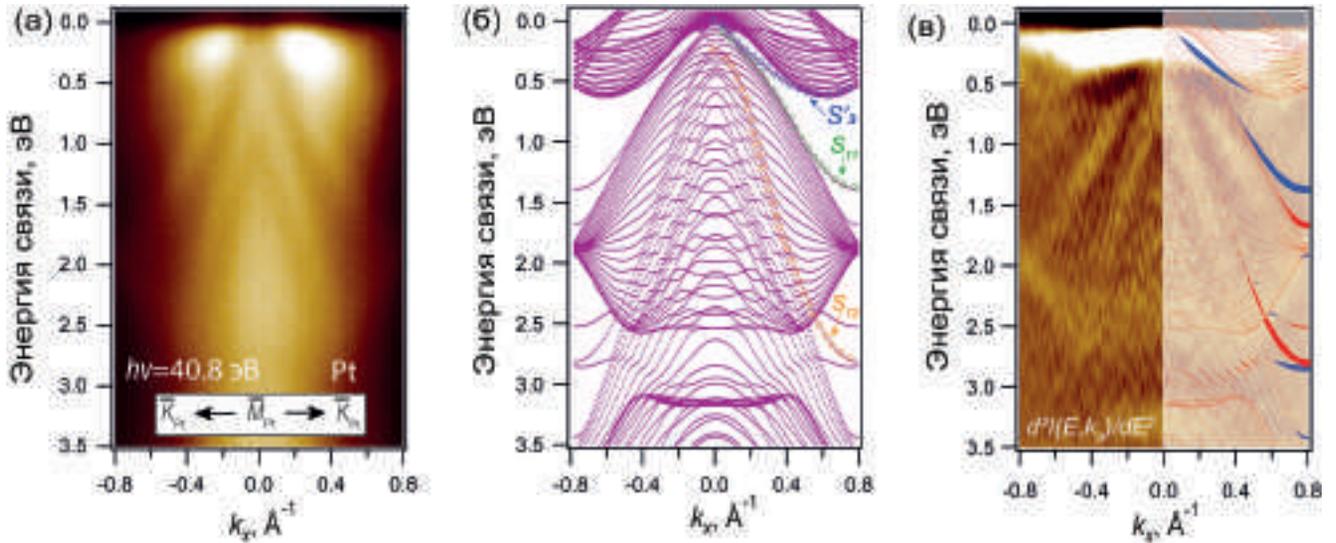


Рис. 3. Дисперсионные зависимости электронных состояний Pt(111) в направлении  $\bar{K}_{Pt} - \bar{M}_{Pt} - \bar{K}_{Pt}$ , измеренные при комнатной температуре (а). Энергия фотонов 40.8 эВ. Соответствующий расчет из первых принципов зонной структуры Pt(111) (б). Для лучшей визуализации показаны дисперсионные зависимости (в) в виде второй производной фотоэлектронной интенсивности по энергии с наложенной спиновой структурой состояний Pt(111) ( $1 \times 1$ ) в направлении  $K_{Pt} - M_{Pt} - K_{Pt}$ .  $S_z$ -поляризация от первых двух слоев платины (в). Максимальный размер маркера соответствует поляризации 90%.

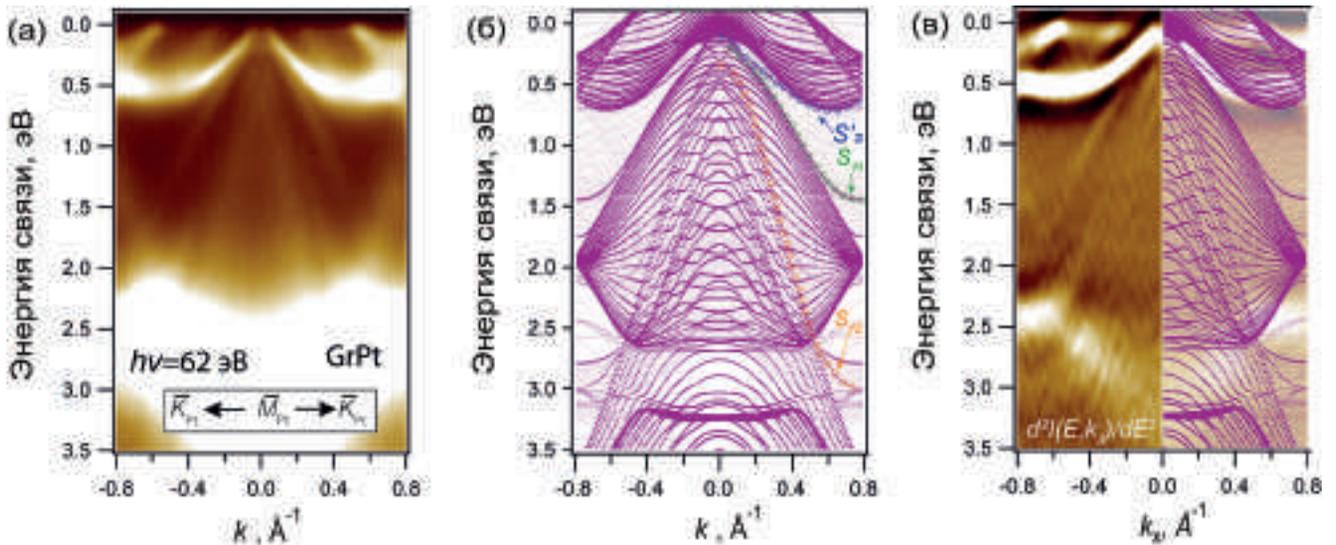


Рис. 4. Дисперсионные зависимости электронных состояний Gr/Pt(111) в направлении  $\bar{K}_{Pt} - \bar{M}_{Pt} - \bar{K}_{Pt}$ , измеренные при температуре 30.6 К (а). Энергия фотонов 62 эВ. Соответствующий расчет из первых принципов зонной структуры Gr/Pt(111) (б). Для лучшей визуализации показаны дисперсионные зависимости (в) в виде второй производной фотоэлектронной интенсивности по энергии с наложенными рассчитанными зонами.

их локализации была ранее продемонстрирована на примере поверхностных резонансов для систем Al/W(110) и W(110) [18]. Однако для состояний платины была обнаружена спиновая  $S_z$ -поляризация состояний, что дает новые возможности для манипуляции электронной структурой и спиновой текстурой вблизи уровня Ферми.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное экспериментальное и теоретическое исследование конусоподобных состояний в электронной структуре Pt(111) и Gr/Pt(111) в высокосимметричной точке  $\bar{M}_{Pt}$  поверхностной зоны Бриллюэна вблизи уровня

Ферми. Сравнение экспериментальных и теоретических результатов показало, что данные состояния являются поверхностными спин-поляризованными состояниями платины, инертными к пассивации поверхности графеном.

Работа выполнена в рамках проекта Санкт-Петербургского государственного университета № 94031444 и при поддержке Российского научно-го фонда (грант № 23-12-00016).

Авторы выражают благодарность центру синхротронного излучения HISOR в г. Хиросима (проект № 16AG049), а также ресурсному центру “Физические методы исследования поверхности” Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Klimovskikh I.I., Tsirkin S.S., Rybkin A.G. et al. // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. № 23. P. 235431. <https://doi.org/10.1103/physrevb.90.235431>
2. Shikin A.M., Rybkina A.A., Rybkin A.G. et al. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. № 4. P. 042407. <https://doi.org/10.1063/1.4891361>
3. Gogina A.A., Tarasov A.V., Eryzhenkov A.V. et al. // JETP Lett. 2023. V. 117. № 2. P. 1. <https://doi.org/10.1134/S0021364022602706>
4. Rybkin A.G., Rybkina A.A., Tarasov A.V. et al. // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 526. P. 146687. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146687>
5. Rybkina A.A., Rybkin A.G., Klimovskikh I.I. et al. // Nanotechnology. 2020. V. 31. № 16. P. 165201. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab6470>
6. Mellnik A.R., Lee J.S., Richardella A. et al. // Nature. 2014. V. 511. № 7510. P. 449. <https://doi.org/10.1038/nature13534>
7. Dal Corso A. // Surf. Sci. 2015. V. 637. P. 106. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2015.03.013>
8. Silkin I.V., Koroteev Y.M., Silkin V.M. et al. // Materials. 2018. V. 11. № 12. P. 2569. <https://doi.org/10.3390/ma11122569>
9. Herrera-Suárez H.J., Rubio-Ponce A., Olguín D. // Comput. Mater. Sci. 2012. V. 56. P. 141. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2011.11.017>
10. Koroteev Y.M., Chulkov E.V. // Surf. Sci. 2018. V. 678. P. 99. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2018.04.007>
11. Kim Y.S., Jeon S.H., Bostwick A. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. № 43. P. 19019. <https://doi.org/10.1039/C3CP53376J>
12. Jung J., Kang S., Nicolaï L. et al. // ACS Catal. 2021. V. 12. № 1. P. 219. <https://doi.org/10.1021/acscatal.1c04566>
13. Ozaki T. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. № 15. P. 155108. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.155108>
14. Ozaki T., Kino H. // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. № 19. P. 195113. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.195113>
15. Perdew J.P., Wang Y. // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. № 23. P. 13244. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>
16. Lee C.C., Yamada-Takamura Y., Ozaki T. // J. Condens. Matter Phys. 2013. V. 25. № 34. P. 345501. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/34/345501>
17. Momma K., Izumi F. // J. Appl. Cryst. 2011. V. 44. № 6. P. 1272. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
18. Rybkin A.G., Krasovskii E.E., Marchenko D. et al. // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. № 3. P. 035117. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.035117>