

## Влияние магнитных частиц Co-CoO на свойства электропереноса в однослойном графене

© Ю.А. Федотова<sup>1</sup>, А.А. Харченко<sup>1</sup>, А.К. Федотов<sup>1</sup>, М.В. Чичков<sup>2</sup>, М.Д. Малинкович<sup>2</sup>, А.О. Конаков<sup>3,4</sup>, С.А. Воробьева<sup>3</sup>, Ю.В. Касюк<sup>1</sup>, В.Э. Гуменник<sup>1</sup>, М. Kula<sup>5</sup>, М. Mitura-Nowak<sup>6</sup>, А.А. Максименко<sup>6</sup>, J. Przewoźnik<sup>7</sup>, Cz. Kapusta<sup>7</sup>

<sup>1</sup> Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия

<sup>3</sup> Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

<sup>4</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>5</sup> The Franciszek Górski Institute of Plant Physiology Polish Academy of Sciences, Krakow, Poland

<sup>6</sup> Institute of Nuclear Physics Polish Academy of Sciences, Krakow, Poland

<sup>7</sup> AGH University of Science and Technology, Faculty of Physics and Applied Computer Science, Department of Solid State Physics, Krakow, Poland

E-mail: XaaTM@mail.ru

Поступила в Редакцию 17 сентября 2019 г.

В окончательной редакции 17 сентября 2019 г.

Принята к публикации 24 сентября 2019 г.

Электрохимическое осаждение кобальта на однослойный CVD-графен приводит к формированию композиционных структур Co-CoO/графен, что вызывает увеличение электросопротивления и магнетосопротивления. Показано, что магнеторезистивный эффект обусловлен двумя конкурирующими вкладками — отрицательным (ОМР) и положительным (ПМР). ОМР в малых магнитных полях описывается локализационной квантовой поправкой к проводимости Друде в графене. Усиление ПМР в сильных магнитных полях связывается с влиянием лоренцевого механизма в частицах Co-CoO.

**Ключевые слова:** графен, кобальт, оксид кобальта, электроперенос.

DOI: 10.21883/FTT.2020.02.48885.587

### 1. Введение

Создание и исследование магнитных и магниторезистивных композиционных структур на основе графена является весьма актуальной задачей, поскольку открывает перспективы для их последующего применения при создании магнитных туннельных переходов, спиновых вентилей и фильтров, устройств магниторезистивной записи информации и также прочих элементов спинтроники [1,2,3]. Подобные композиционные структуры могут успешно синтезироваться посредством осаждения на поверхность графена слоев либо частиц различных ферромагнитных металлов (Co, Ni и т.д.) [2,4]. Следует отметить, что исследование особенностей осаждения и агломерации металлических наночастиц на графене является одной из ключевых проблем его использования в электронных устройствах, поскольку требует решения проблемы формирования низкоомных электрических контактов.

К настоящему моменту опубликовано относительно небольшое количество теоретических и экспери-

ментальных исследований магнитных и гальваномагнитных свойств в структурах ферромагнетик/графен, представляющих собой наночастицы либо островки Co на CVD-графене [1,4,5]. В данных работах методами фотоэлектронной спектроскопии и магнитометрии показано, что осаждаемые частицы кобальта характеризуются заметным поверхностным окислением и часто имеют структуру типа „ядро Co-оболочка CoO“. Тем не менее, электрохимическое осаждение позволяет формировать хороший омический (безбарьерный) электрический контакт, что подтверждается результатами, опубликованными в [5]. Среди механизмов, используемых для описания низкотемпературного электротранспорта и магнитотранспорта в чистом графене, как правило, применяется интерференционный механизм в теории квантовых поправок к проводимости Друде в условиях слабой локализации [6–8]. Другим наиболее часто рассматриваемым механизмом является прыжковый механизм проводимости с переменной длиной прыжка в рамках моделей Мотта [9] и Шкловского–Эфроса в нулевом магнитном поле [10] и моделей Микоши-

бы [11] и Альтшулера–Аронова–Хмельницкого [6] для электропереноса в ненулевом магнитном поле. В композиционных структурах металл/графен, включающих металлический шунт, нельзя исключать присутствия экстраординарного магниторезистивного эффекта, наблюдаемого при приложении высоких поперечных магнитных полей [12].

В работе [13] показано, что при электрохимическом осаждении металлические наночастицы зарождаются именно в областях с морфологическими изменениями, в том числе, обусловленными остаточными фрагментами Si после переноса графена на подложку Si/SiO<sub>2</sub>.

Таким образом, полученные ранее результаты свидетельствуют о принципиальной роли состояния границы раздела металл/графен и дефектности исходного графена в комплексе свойств электропереноса и магнитотранспорта в композиционных структурах ферромагнитный металл/графен, в особенности при низких температурах.

Целью настоящей работы является исследование взаимосвязи электрических и магнитных свойств композиционных структур ферромагнитный металл/графен, полученных путем электрохимического осаждения частиц кобальта на однослойный CVD-графен для выявления роли островков кобальта в электропереносе при нулевом и ненулевом внешнем магнитном поле.

## 2. Методики получения образцов и эксперимента

Синтез графена производился на установке PlanarTech G2 методом CVD на медной фольге. В качестве прекурсора использовался ацетилен, для разбавления в реактор добавлялся водород в соотношении C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> = 1:4. Температура процесса составляла 1040°C, давление 6 Torr. Перенос был произведен с использованием пленки полиметилметакрилата (ПММА) в качестве промежуточной подложки. Жидкий полимер (4% раствор ПММА в анизоле) наносился на медную фольгу с графеном на центрифуге на скорости 1500 rev/min, и запекался в сушильном шкафу при температуре 150°C. Травление меди производилось в водном растворе хлорида железа (III). Полученная пленка ПММА промывалась дважды в деионизированной воде и укладывалась на подложку. После сушки на центрифуге на скорости 3000 rpm, пленка прогревалась на плитке при температуре 120°C для устранения складок. Удаление ПММА проводилось в ацетоне.

Электроосаждение частиц кобальта на поверхности графена из электролита, содержащего CoSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O (1.25 g/L) + NaCl (0.064 g/L), осуществлялось на потенциостате ПИ-50-1.1 в комплексе с программатором ПР-8 в реверсивном гальваностатическом режиме при катодной плотности тока 2.5 mA/cm<sup>2</sup> (длительность импульса 5 s), анодной плотности тока 1.25 mA/cm<sup>2</sup> (длительность импульса 2 s) с общим временем 30 s.

Рамановская спектроскопия выполнена на спектрометре Nicolet Almega XR с помощью рамановского

микроскопа, оснащенного программным обеспечением Omnic 8 от Thermo Fisher Scientific USA. Длина волны возбуждающего лазера составляла 532 nm с использованием уровня мощности лазера около 0.1 W. Диапазон длин волн комбинационного рассеяния изменялся от 400 до 4000 cm<sup>-1</sup>. Ширина щели спектрографа составляла 2.5 μm. Рабочее расстояние объектива × 100 микроскопа. Количество сканирований составило 64. Образцы помещали на столик микроскопа и лазерный луч фокусировали на поверхности образца. Количество сканируемых областей по 3 на каждый образец.

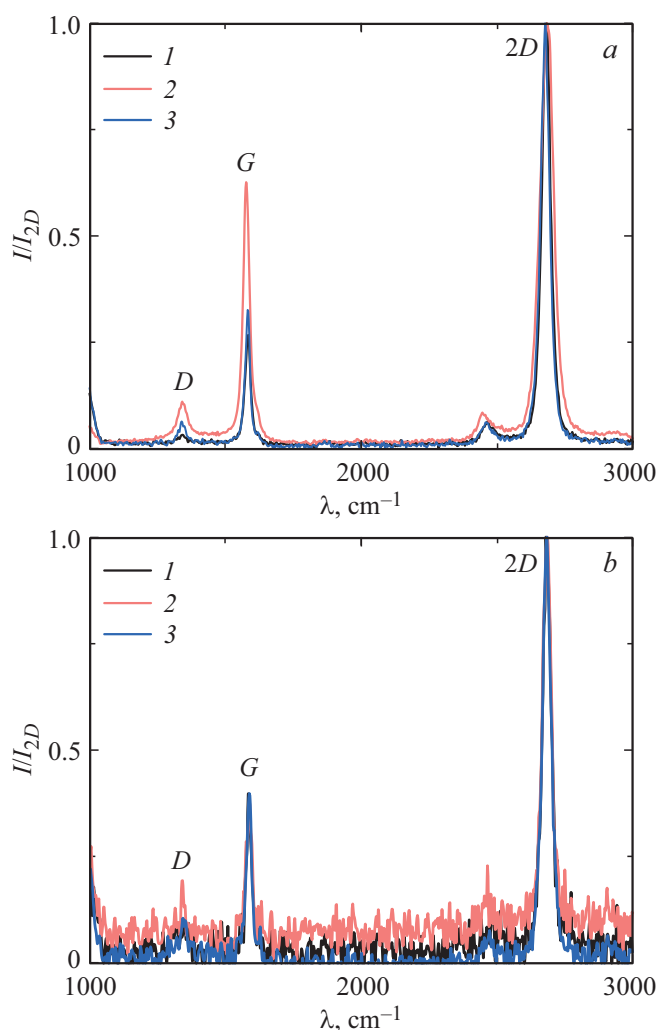
Изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) получены на микроскопе Vega 3 фирмы Tescan в режиме детектирования вторичных электронов при ускоряющем напряжении 30 kV. Атомно-силовая (АСМ) и магнито-силовая (МСМ) микроскопия выполнены на микроскопе XE-120 (Park System Corporation) в бесконтактном режиме. Использован зонд (кантилевер), игла которого покрыта сплавом CrCo толщиной 40 nm и радиусом закругления иглы < 40 nm (MAGT probes (AppNano)), который был предварительно намагничен вдоль своей вертикальной оси в магнитном поле  $B = 0.5$  Т. Изображения МСМ получены после исследования топографии поверхности при расположении иглы зонда на высоте 200 nm.

Магнитные характеристики исследованы методом вибрационной магнитометрии в температурном диапазоне 2–300 К и магнитных полях до 9 Т на установке Physical Property Measurement System (Quantum Design).

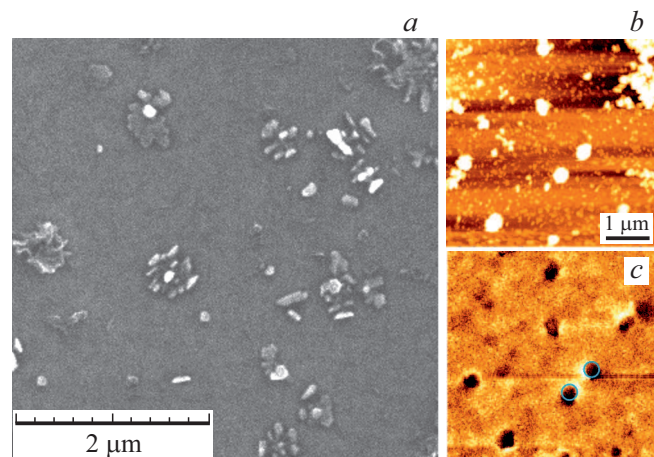
Температурные и магнитопольевые зависимости электросопротивления  $R(T, B)$  измерялись четырехзондовым методом на бескриогенной измерительной системе (Cryogenics Ltd) на базе рефрижератора замкнутого цикла в температурном диапазоне  $2 < T < 300$  К и в поперечном магнитном поле с индукцией  $B$  до 8 Т. При исследовании зависимостей  $\rho(T, B)$  and  $R_H(T, B)$  ток через образец задавался и измерялся с помощью прибора Keithley 6430, который позволял измерять электрическое сопротивление образцов в диапазоне от 100 μΩ до 10 GΩ с точностью не хуже 0.1%. Температуру образцов контролировали термодиодами LakeShore, откалиброванными с точностью 0.0005 К и имеющими воспроизводимость 0.001 К, что позволило стабилизировать и измерить температуру с помощью контроллера LakeShore 331. Точность измерения удельного сопротивления и постоянной Холла была не хуже 5%, что определялось в основном неточностью измерения геометрических размеров образцов, ширины потенциальных электрических контактов и расстояний между ними.

## 3. Результаты

Исследование структуры исходного CVD-графена и графена, на который были осаждены частицы Co



**Рис. 1.** Рамановские спектры, полученные на образце  $Gr/SiO_2$  (a) и  $Co-Gr/SiO_2$  (b).



**Рис. 2.** Морфология поверхности образца  $Co-Gr/SiO_2$ : a — изображение СЭМ, b — изображение АСМ, c — изображение МСМ.

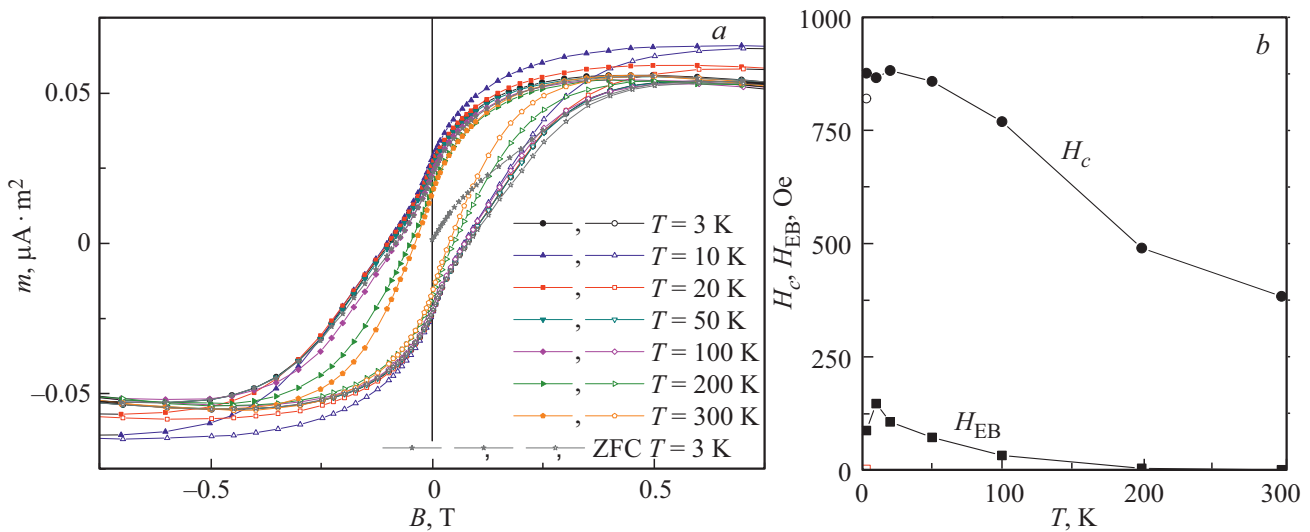
( $Co-Gr/SiO_2$ ), проведено методом рамановской спектроскопии, результаты которого показаны на рис. 1.

Образцы  $Gr/SiO_2$  и  $Co-Gr/SiO_2$  в целом демонстрируют поведение, характерное для однослойного графена, что подтверждается рядом методик. Количество слоев графена определялось, как по форме и ширине 2D-пика [14], так и по соотношению интенсивностей 2D- и G-пиков [15,16]. Образцы  $Gr/SiO_2$  и  $Co-Gr/SiO_2$  демонстрируют лоренцевскую линию спектральной полосы 2D и ширину на полувысоте 2D-пика  $\approx 40 \text{ cm}^{-1}$ , что является отличительными признаками монослойного графена [14]. С другой стороны, образцы  $Gr/SiO_2$  и  $Co-Gr/SiO_2$  в целом демонстрируют поведение, с соотношением интенсивности пиков  $I_{2D}/I_G > 2$ , что также указывает на однослойность графена [15,16]. При этом существуют отдельные области образца (рис. 2, a, кривая 2), которые демонстрируют признаки двухслойного графена с отношением интенсивности пиков  $I_{2D}/I_G = 1.595$  (для двухслойного  $2 > I_{2D}/I_G > 1$ ), а также более широкий 2D-пик.

Отношение интенсивности D- и G-пиков ( $I_D/I_G$ ) позволяет оценить количество дефектов в графене. Образец  $Gr/SiO_2$  имеет отношение пиков  $I_D/I_G < 0.2$ , что, по мнению авторов [17], говорит о неплохом качестве и является обычным для поликристаллических пленок больших размеров. Образец  $Co-Gr/SiO_2$  демонстрирует некоторое увеличение  $I_D/I_G$ , но остается в рамках неплохого качества.

Дополнительно количество слоев графена проанализировано с помощью соотношения  $\omega_G = 1581.6 + 11/(1 + n^{1.6})$ , где  $\omega_G$  — положение G-пика,  $n$  — количество слоев [18]. Положение G-пика образца  $Co-Gr/SiO_2$  хорошо согласуется с теорией, дополнительно подтверждая однослойность графена с включением областей двухслойного графена. Однако, в случае образца  $Gr/SiO_2$  положение G-пика уходит в область меньших волновых векторов ( $1577 \text{ cm}^{-1}$ ), не попадающих в рабочий диапазон теории, что в работе [19] связывалось с изменением концентрации носителей. Осаждение частиц кобальта вызывает возвращение G-пика к значению  $1587 \text{ cm}^{-1}$  и увеличивает значение модуля отрицательной слоевой постоянной Холла  $R_H d$ , измеренной при комнатной температуре в магнитном поле  $B = 1 \text{ T}$ , с  $126 \text{ m}^4/\text{C}$  для образца  $Gr/SiO_2$  до  $485 \text{ m}^4/\text{C}$  для образца  $Co-Gr/SiO_2$ .

Изображение СЭМ, характеризующее морфологию поверхности образцов  $Co-Gr/SiO_2$ , показано на рис. 2, a. Анализ контраста на изображении СЭМ свидетельствует о том, что осаждение Co происходит преимущественно в виде агломераций (размером до  $500 \text{ nm}$ ) из частиц вытянутой формы в сочетании с отдельными осажденными частицами (порядка  $50 \text{ nm}$ ). Наблюдаемые области со светлым контрастом могут соответствовать полностью либо частично окисленным частицам, последние из которых могут характеризоваться структурой типа „Co ядро—CoO оболочка“, как доказано в работе [5]. Результаты СЭМ хорошо коррелируют с изображениями



**Рис. 3.** Кривые намагничивания  $m(B)$  (a) и температурные зависимости коэрцитивной силы ( $H_c$ ) и обменной напряженности магнитного поля ( $H_{EB}$ ) (b) для образца Co-Gr/SiO<sub>2</sub>.

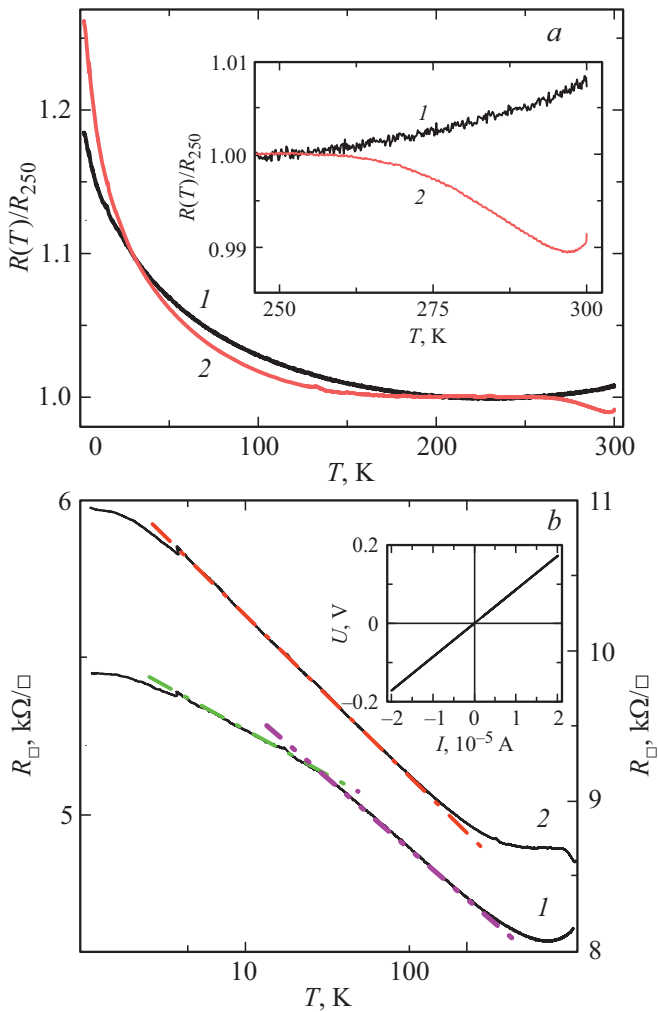
атомно-силовой микроскопии на рис. 2, b. Изображения АСМ показывают, что частицы и их агломерации не являются сферическими, поскольку их размер в плоскости примерно на 30–40% превышает их высоту. На изображениях МСМ (рис. 2, c), наблюдается типичный контраст, полученный при использовании зонда намагниченного перпендикулярно поверхности образца, и свойственный для кобальтовых островковых наноструктур, легкая ось намагничивания которых лежит в плоскости образца [20,21]. В этом случае крупные агломерации (размером 400–500 nm) осажженных наночастиц отображаются как области со светлым контрастом на одном конце и темным контрастом на другом, что соответствует сильному взаимодействию зонда в областях полюсов наноструктур, магнитные моменты которых лежат в плоскости образца (магнитный дипольный отклик) [22]. Обособленные наночастицы и агломерации меньшего размера, по всей видимости, являются более магнитомягкими, слабо взаимодействуют с зондом и не демонстрируют заметного магнитного контраста.

Дополнительно магнитное состояние образцов Co-Gr/SiO<sub>2</sub> исследовано методом магнитометрии. Соответствующие кривые намагниченности, полученные в диапазоне температур 3–300 K, показаны на рис. 3, a. При комнатной температуре ( $T = 300$  K) кривые намагниченности  $m(B)$  практически симметричны (относительно  $B = 0$  T). Они характеризуются значениями коэрцитивной силы  $B_C \approx 38$  mT и выходом на насыщение при относительно небольших полях  $B$  около 0.4 T, что указывает на значительный ферромагнитный вклад неокисленного Co в намагниченность образцов Co-Gr/SiO<sub>2</sub>. При понижении температуры  $T < 100$  K кривые  $m(B)$  становятся асимметричными относительно нулевого поля  $B$ . Это свидетельствует о наличии обменного смещения, которое при  $T = 10$  K достигает

значений напряженности  $H_{EB}$  до 146 Э (рис. 3, b). Наблюдаемое обменное смещение и достаточно высокие значения коэрцитивной силы  $H_c$  (до 880 Oe при  $T = 20$  K) вероятнее всего обусловлены обменным взаимодействием на границе раздела между Co ядром и оболочкой CoO. Похожие результаты были получены для частиц Co, осажженных электрохимически на твистированный графен [5]. Учитывая, что  $H_{EB}$  обратно пропорционально размеру ферромагнитных частиц [23], относительно небольшие значения  $H_{EB}$ , по сравнению, например, с  $H_{EB} = 6.5$  kOe при  $T = 10$  K для частиц Co-CoO [24] указывают на достаточно большой размер ядер Co в осажженных частицах Co-CoO.

Наряду с этим, измеренные при  $T \leq 100$  K кривые  $m(T)$  имеют характерную особенность в виде излома вблизи значений поля  $B = 0.15$  T. Подобный вид кривой можно интерпретировать как проявление неоднородности по размерам осажженных частиц, вследствие сложности их структуры типа „ядро–оболочка“. В этом случае ядра неокисленного кобальта перемагничиваются при меньших полях  $B$ , а точка излома на кривой  $m(T)$  соответствует началу перемагничивания областей вблизи оксидной оболочки, проявляющих большую магнитную жесткость вследствие эффекта пиннинга спинов на интерфейсе „ядро–оболочка“. В пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что излом на кривых наблюдается при температурах ниже температуры Нееля  $T_N$ , для CoO [25].

На рис. 4 представлены температурные зависимости слоевого сопротивления  $R_{\square}(T)$  для образцов Gr/SiO<sub>2</sub> (кривая 1) и Co-Gr/SiO<sub>2</sub> (кривая 2) в линейном нормированном (рис. 4, a) и полупологарифмическом (рис. 4, b) масштабах. Линейность ВАХ на вставке к рис. 4, b указывает на омический характер электрических контактов. Ход кривых 1 и 2 свидетельствует о возрастании



**Рис. 4.** Температурные зависимости слоевого сопротивления образцов  $R_{\square}(T)$  в линейном нормированном (а) и полулогарифмическом (b) масштабах в образцах графена  $Gr/SiO_2$  (1) и  $Co-Gr/SiO_2$  (2). На вставке к рис. 4, а показана область  $R_{\square}(T)$  в диапазоне 240–300 К в увеличенном масштабе. На вставке к рис. 4, b приведена ВАХ образца  $Co-Gr/SiO_2$  при комнатной температуре.

$R_{\square}$  после осаждения частиц, а также о полупроводниковом характере хода  $R_{\square}(T)$  в области температур ниже 150–200 К. Кроме того, как следует из рис. 4, на кривой 2 в области температур выше 260 К наблюдается резкий спад сопротивления (вставка к рис. 4, а), который может соответствовать фазовому переходу оболочки (либо отдельных частиц)  $CoO$  из антиферромагнитного в парамагнитное состояние выше температуры Нееля [25]. Следует отметить, что присутствие  $CoO$  также может давать вклад в наблюдаемое увеличение электросопротивления  $Co-Gr/SiO_2$  по сравнению с образцом  $Gr/SiO_2$ . Отметим также, что рост температуры (выше 225 К у  $Gr/SiO_2$  и выше 290 К у  $Co-Gr/SiO_2$ ) приводит к смене знака температурного коэффициента электросопротивления с отрицательного на положительный, что

указывает на металлическое поведение образцов при высоких температурах.

Важной характеристикой изученных образцов является то, что на зависимостях  $R_{\square}(T)$ , приведенных на рис. 4, b в полулогарифмическом масштабе  $R_{\square}(T) - Lg T$ , можно видеть их линейнизацию (соответствующие участки выделены цветными линиями) с выходом на насыщение при понижении температуры. Обнаружение линейных участков в координатах  $R_{\square}(T) - Lg T$  обычно приписывают наличию вклада квантовых поправок к проводимости Друде в условиях слабой локализации [6–8,26]. Проведенные ниже оценочные расчеты указывают на то, что сбой фазы электронов, приводящих к упомянутому линейному вкладу, происходит вследствие их упругого рассеяния на фононах [27]. На такую возможность также указывает весьма широкий диапазон существования линейных участков на зависимостях  $R_{\square}(T) - Lg T$  (от 5 до 100 К). Как следует из [28], в графене это не редкость, что его резко отличает от металлов и полупроводников, где эффекты слабой локализации обычно проявляются при температурах не выше 10–15 К [29]. Данный факт можно связать с особенностями фононного спектра углеродных нанослоев и, в частности, с тем, что температура Дебая  $\theta_D$  у графена намного выше, чем у любых других квазидвумерных систем на основе металлов и полупроводников. В соответствии с [30] у графена  $\theta_D$  достигает величин 1200–2300 К. В результате даже при температурах порядка 200 К энергия и плотность возбужденных фононов достаточно низки, что приводит к квазиупругому рассеянию электронов на них [27].

Наблюдаемый на рис. 4, b выход кривых  $R_{\square}(T)$  на насыщение может быть обусловлен уменьшением проводимости в слоях графена до ее минимального значения у разупорядоченных металлических систем (к так называемой минимальной металлической проводимости  $\sigma_{\min}$ ) при стремлении температуры к абсолютному нулю [27]. Однако может быть и альтернативное объяснение этого насыщения — приближение длины свободного пробега к размерам зерен в графене при понижении температуры [31].

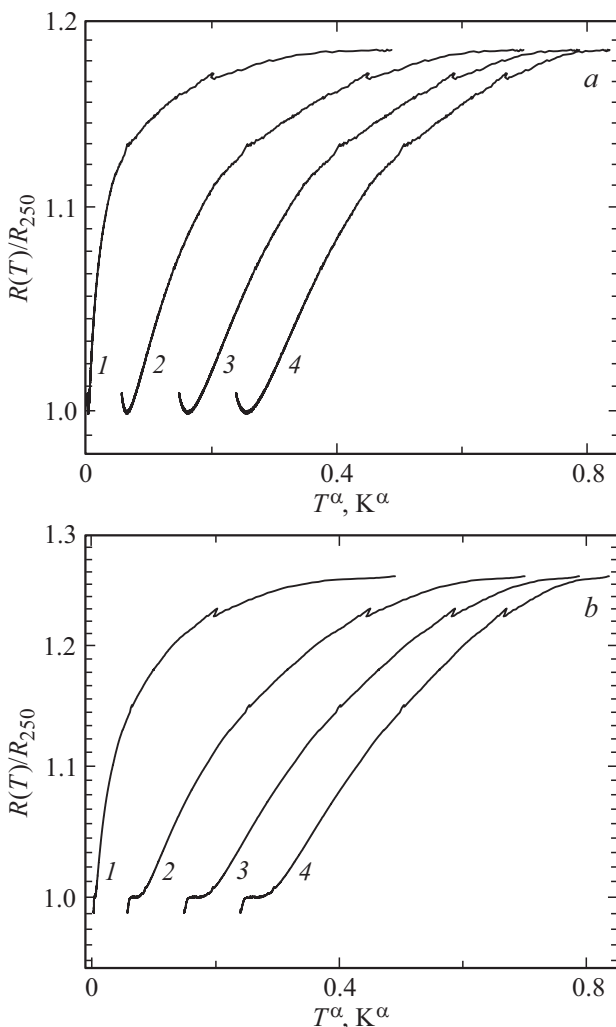
Поскольку беспорядок может нарушать условия слабой локализации и приводить к сильной локализации, создающей условия для существования прыжковой проводимости у графена, мы проверили эту гипотезу на основе процедуры фиттинга кривых  $R_{\square}(T)$  в соответствии с известным соотношением

$$R(T) \approx R_0^D \exp \left[ \left( \frac{T_0^D}{T} \right)^\alpha \right]. \quad (1)$$

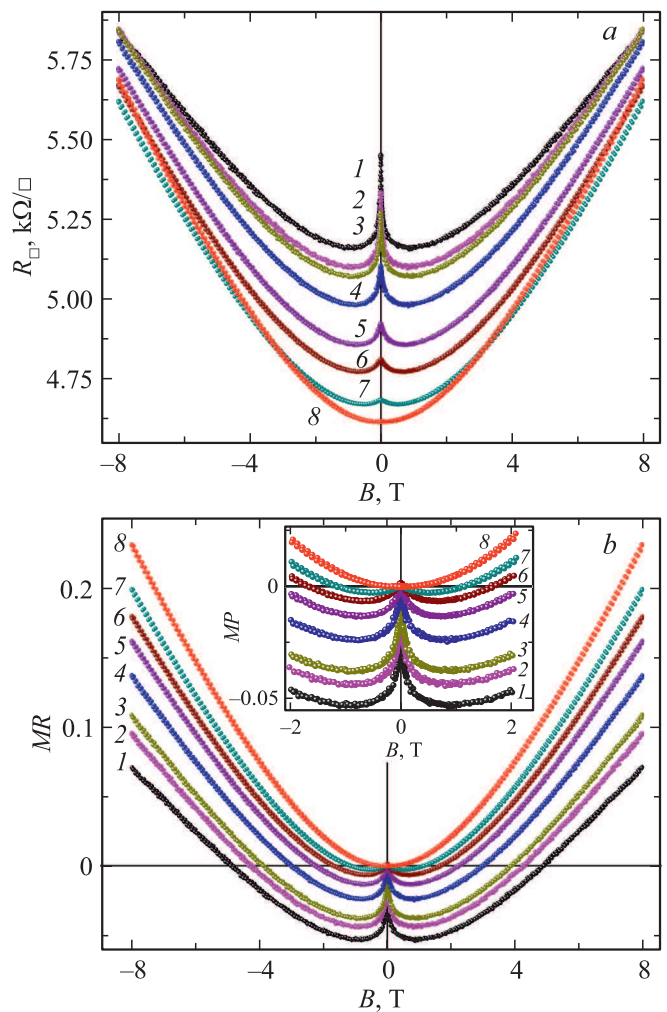
Входящие в эту формулу модельные параметры  $\alpha$ ,  $R_0^D$  и  $T_0^D$  зависят от механизма прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка и размерности  $D = 1, 2, 3$  исследуемых образцов, а также вида энергетической зависимости плотности локализованных состояний, по которым осуществляются прыжки. Согласно [9,10,32],

параметр  $\alpha$  может быть равен 0.25 и 0.33 для трехмерной (3D) и двумерной (2D) моделей прыжковой проводимости Мотта соответственно, либо 0.5 и 0.33 для 3D и 2D моделей прыжковой проводимости по Шкловскому–Эфросу. Заметим, что для обычной зонной модели параметр  $\alpha = 1$ .

Для выявления возможной роли одного из перечисленных механизмов прыжковой проводимости принято представлять зависимости  $R_{\square}(T)$  в так называемых координатах Мотта  $\ln(R_{\square}(T)) - (1/T)^{\alpha}$ , которые при низких температурах дают линейризацию моттовских кривых для одного из перечисленных выше значений показателя  $\alpha$  в экспоненте соотношения (1). Наклон этих линейных участков в соответствующих координатах Мотта  $\ln(R_{\square}(T)) - (1/T)^{\alpha}$  позволяет оценить параметры  $R_0^D$  и  $T_0^D$ , которые определяют вероятность прыжков и радиус локализации волновой функции в соответствующих моделях. Зависимости  $R_{\square}(T)$ , представленные на рис. 5, показали, что ни одна из пе-



**Рис. 5.** Температурные зависимости  $R_{\square}(T)$  в координатах Мотта  $\ln(R_{\square}(T)) - (1/T)^{\alpha}$  для образцов графена  $Gr/SiO_2$  (a) и  $Co-Gr/SiO_2$  (b) для разных значений экспоненты  $\alpha$  в соотношении (1): 1 — 1, 2 — 1/2, 3 — 1/3, 4 — 1/4.

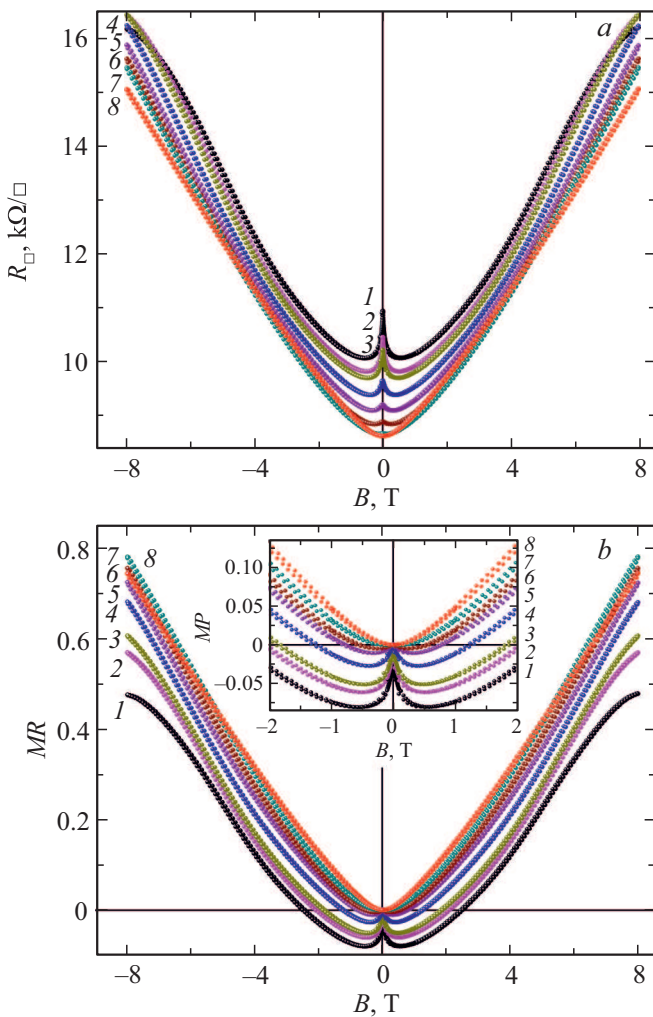


**Рис. 6.** Зависимости слоевого электросопротивления  $R_{\square}(B)$  (a) и относительного магнитосопротивления  $MR = [R_{\square}(B) - R_{\square}(0)]/R_{\square}(0)$  (b) от индукции магнитного поля  $B$  в интервале температур 2–300 К для образца  $Gr/SiO_2$ : 1 — 2, 2 — 7, 3 — 10, 4 — 25, 5 — 50, 6 — 75, 7 — 125, 8 — 275 К. На вставке к рис. 6, b — кривые  $MR$  в диапазоне магнитных полей  $-2 \leq B \leq 2$  Т.

речисленных выше моделей не согласуется с экспериментом при низких температурах, поскольку на них нет линейных участков. Это означает, что в изучаемых образцах графена ход  $R_{\square}(T)$  при низких температурах в основном определяется теорией квантовых поправок к проводимости Друде.

Для дополнительного подтверждения справедливости этого утверждения проанализируем магнитопольные зависимости слоевого сопротивления  $R_{\square}(B)$  и относительного магнитосопротивления  $MR(B) = [R_{\square}(B, T) - R_{\square}(0, T)]/R_{\square}(0, T)$  в исследованных образцах  $Gr/SiO_2$  и  $Co-Gr/SiO_2$ , представленные на рис. 6 и 7 соответственно.

Как следует из рис. 6, исходный графен  $Gr/SiO_2$  характеризуется двумя вкладами в магниторезистивный эффект — отрицательным (ОМП) и положительным

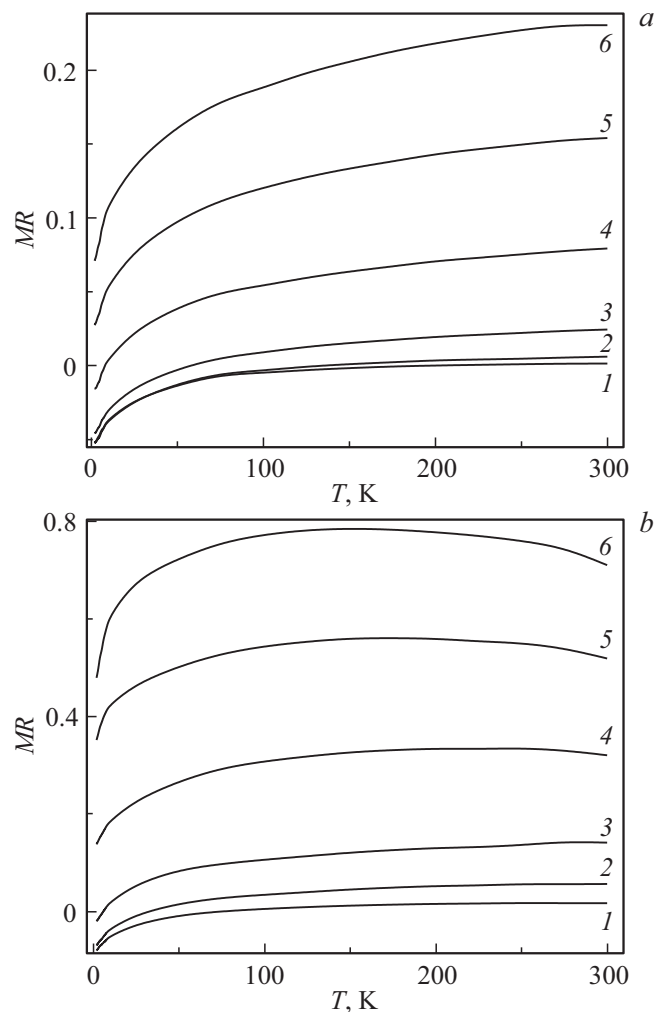


**Рис. 7.** Зависимости слоевого электросопротивления  $R_{\square}(B)$ ,  $R_{\square}(B)$  (a) и относительного магнетосопротивления  $MR = [R_{\square}(B) - R_{\square}(0)]/R_{\square}(0)$  (b) от индукции магнитного поля  $B$  в интервале температур 2–300 К для образца  $Co-Gr/SiO_2$ : 1 – 2, 2 – 7, 3 – 10, 4 – 25, 5 – 50, 6 – 75, 7 – 125, 8 – 275 К. На вставке к рис. 7, b – кривые  $MR$  в диапазоне магнитных полей  $-2 \leq B \leq 2$  Т.

(ПМП). При этом ОМП в  $Gr/SiO_2$  наблюдается лишь в слабых полях (до 0.4–0.8 Т), но практически во всем исследованном температурном диапазоне (вплоть до 250 К, выше которых имеет место ПМП). При низких температурах (2–175 К) наблюдается конкуренция этих двух вкладов, так что в магнитных полях с индукцией более 1 Т начинает преобладать ПМП. При этом, зависимости  $MR(B)$  в области самых низких температур (2–5 К) выше 4–5 Т близки к линейным, тогда как в магнитных полях  $< 4$  Т кривые  $MR(B)$  выглядят как квадратичные, что указывает на возможное влияние на электроны силы Лоренца. Кроме того, в полях выше 6 Т для образца  $Co-Gr/SiO_2$  при низких температурах (2–10 К) наблюдаются признаки выхода зависимостей  $R_{\square}(B)$  и  $MR(B)$  на насыщение (кривые 1–3 на рис. 7).

Как видно из сопоставления рис. 6 и 7, осаждение наночастиц кобальта на графен сужает область существования ОМП как по температуре (ниже 75 К), так и по магнитному полю (ниже 0.5 Т) и усиливает вклад ПМП в полное магнетосопротивление. В образце  $Co-Gr/SiO_2$  величина  $MR$  заметно возрастает, достигая в поле 8 Т (т.е. в области ПМП) 80%, по сравнению с образцом  $Gr/SiO_2$ , где она составляла лишь 23%. Это усиление может указывать на то, что ПМП в исследованных образцах может также определяться действием на электроны силы Лоренца в  $Co$  ядре. Это означает, что оболочка  $CoO$  не является сплошной, а имеет „проколы“, где есть прямой электрический контакт  $Co$  с графеном.

Для демонстрации влияния магнитного поля на смену типа магнеторезистивного эффекта (с ОМП на ПМП) и роли осаждения окисленных частиц кобальта на нее, на рис. 8 представлены температурные зависимости  $MR(T)$  при разных значениях  $B$ . Как видно из рис. 8, a, в образце  $Gr/SiO_2$  в области низких температур, где преобладает



**Рис. 8.** Температурные зависимости относительного магнетосопротивления  $MR(T)$  для образцов  $Gr/SiO_2$  (a) и  $Co-Gr/SiO_2$  (b) в магнитных полях  $B$ : 1 – 0.5, 2 – 1, 3 – 2, 4 – 4, 5 – 6, 6 – 8 Т.

ОМР,  $MR(T)$  сначала растет, а затем переходит к насыщению (кривые 1 и 2 на рис. 8, *a*). Переход к ПМР с ростом температуры усиливает рост  $MR$  как с увеличением температуры, так и магнитного поля (кривые 3–6 на рис. 8, *a*), также достигая насыщения при комнатных температурах. В то же время, как видно из рис. 8, *b*, осаждение окисленных частиц кобальта на графен увеличивает значения  $MR$  при всех температурах и существенно изменяет вид зависимостей  $MR(T)$ . Если при малых значениях  $B$  эти кривые по-прежнему сохраняют тенденцию к насыщению, то в полях с индукцией  $B > 3$  Т они проходят через максимумы, положение которых сдвигается в область более низких температур, примерно с 220 К при  $B = 4$  Т до 150 К при  $B = 8$  Т.

Для выявления роли температуры в смене типа магнеторезистивного эффекта с ОМР на ПМР на рис. 9 представлены зависимости величин  $MR_{\min}$  (кривые 1) и магнитного поля  $B_{\min}$  (кривые 2) в точках минимума на зависимостях  $MR(B)$  на рис. 6 и 7 для обоих образцов. Как видно, значения  $MR_{\min}$  и  $B_{\min}$  быстро (практически линейно) снижаются по модулю при повышении температуры в области 2–50 К (кривые 1), достигая нуля выше 50 К, где ОМР практически исчезает и проявляется ПМР. При этом, если, как отмечалось выше, в исходном графене (кривая 1 на рис. 9, *a*) эффект ОМР существует практически во всем исследованном интервале температур, то после осаждения частиц кобальта (кривая 1 на рис. 9, *b*) эффект ОМР подавляется полностью уже при температурах выше 130–140 К. Кроме того, смена знака  $MR$  с отрицательного на положительный в образце Co-Gr/SiO<sub>2</sub> происходит в меньших полях (кривая 2 на рис. 9, *b*), чем в исходном графене (кривая 2 на рис. 9, *a*). Как видно, наиболее сильный спад  $B_{\min}$  наблюдается при повышении температуры в области 2–5 К, где при охлаждении образцов на кривых  $R_{\square}(T)$  на рис. 4 наблюдается выход на насыщение.

Наличие ОМР в области относительно низких магнитных полей обычно связывается с проявлением вкладов от квантовых поправок. Как сообщалось в [8], в графене с высокой подвижностью носителей заряда (например, для отщепленного графена) обычно учитывают следующие виды квантовых поправок: слабая локализация, в том числе с учетом электрон-электронного взаимодействия [6,7,33,34], междолинное рассеяние и нарушение хиральности [34], слабая антилокализация [33,34] и др. Согласно перечисленным работам, данные вклады в зависимости электросопротивления графена от температуры могут быть как положительными, так и отрицательными. Они обычно описываются соотношениями типа [35],

$$\Delta\sigma = \frac{e^2}{\pi h} \left( F\left(\frac{B}{B_{\varphi}}\right) - F\left(\frac{B}{B_{\varphi} + 2B_i}\right) - 2F\left(\frac{B}{B_{\varphi} + B_*}\right) \right), \quad (2)$$

где

$$F(x) = \ln(x) + \psi(0.5 + x^{-1}),$$

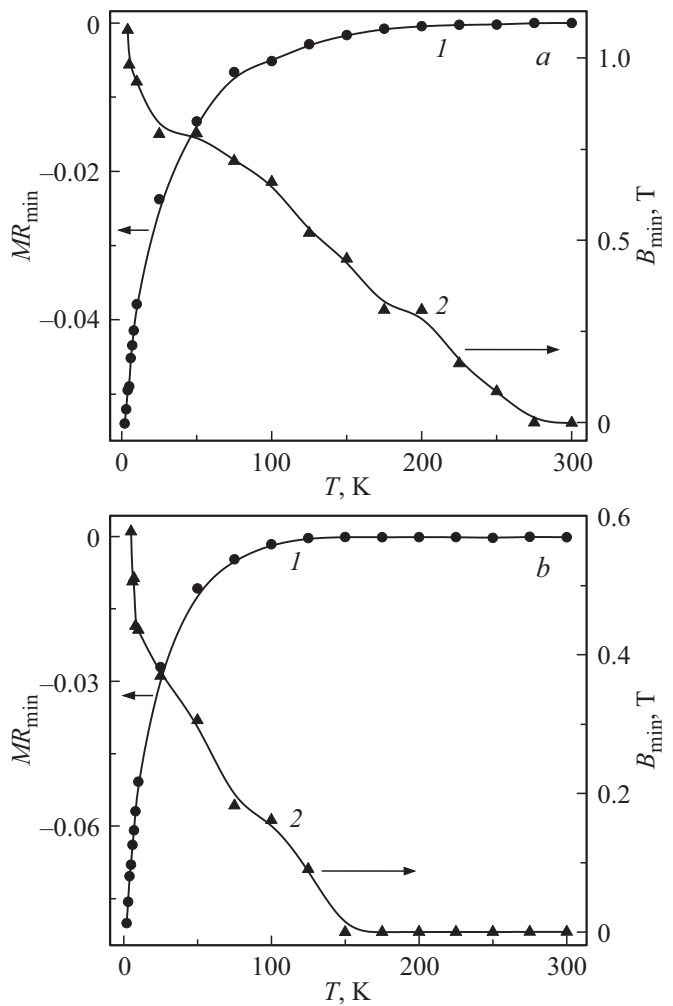


Рис. 9. Температурные зависимости величин  $MR_{\min}$  (1) и магнитного поля  $B_{\min}$  (2) в точках минимума на кривых  $MR(B)$  на рис. 7 и 8 для образцов Gr/SiO<sub>2</sub> (a) и Co-Gr/SiO<sub>2</sub> (b) соответственно.

а характеристические поля определяют времена сбоя фазы носителей заряда для соответствующего процесса. Для вклада от слабой локализации это время равно

$$\tau_{\varphi} = \frac{4eDB_{\varphi}}{\hbar}. \quad (3)$$

При этом, согласно теории квантовых поправок [36–38], температурные зависимости времени сбоя фазы  $\tau_{\varphi}$  волновых функций электронов имеют степенной вид

$$\tau_{\varphi}(T) \sim T^{-p}, \quad (4)$$

где параметр  $p$  определяется механизмом сбоя фазы волновых функций электронов, теоретические значения которых лежат в диапазоне  $1 < p < 2$  [27].

Соотношение (2) включает поправки от слабой локализации (первый член), а также от слабой локализации с учетом электрон-электронного взаимодействия (второй член и влияние хиральности и коробления (третий



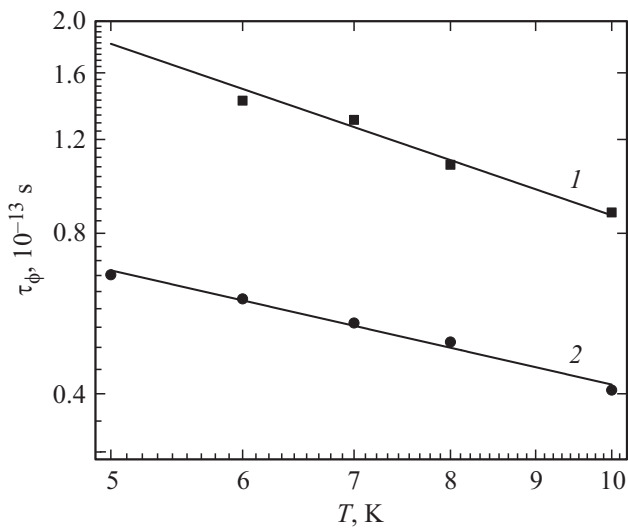


Рис. 10. Температурные зависимости времен сбоя фазы для вклада слабой локализации в квантовые поправки в образцах  $Gr/SiO_2$  (1) и  $Co-Gr/SiO_2$  (2).

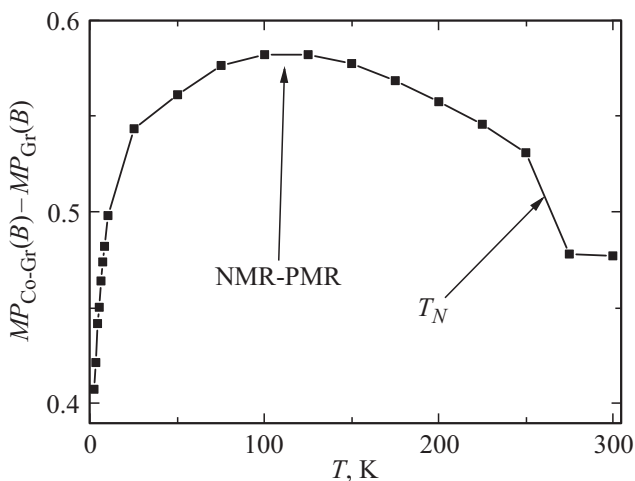


Рис. 11. Температурные зависимости разностей относительного магнетосопротивления образцов  $Gr/SiO_2$  и  $Co-Gr/SiO_2$  [ $MR_{Co-Gr}(T, 8T) - MR_{Gr}(T, 8T)$ ] в магнитном поле  $B = 8T$  с указанием критических температур переходов ОМП–ПМП и точки Нееля  $T_N$  для  $CoO$ .

член) [35,39,40]. Таким образом, соотношения (2) и (3) дают возможность оценить характерные времена сбоя фазы для разных вкладов на основе соответствующей процедуры фиттинга. Результаты проведенного фиттинга для диапазона слабых магнитных полей ( $B < 1T$ , т.е. в области существования ОМП) на рис. 10, подтверждают степенной ход температурной зависимости времени сбоя фазы (4), давая значения параметра  $p$  равные 1.07 и 0.71 для исходного графена (прямая 1) и графена с осажденными частицами кобальта (прямая 2) соответственно. Таким образом, температурный ход  $R_{\square}(T)$  и магнетопольные зависимости  $MP(B)$  указывают на ведущую роль квантовых поправок в низкотемпературном

электропереносе изученных образцов как до, так и после его декорирования частицами кобальта. Как показал фиттинг, остальные члены в соотношении (2) в полях ниже 1 Т и при температурах менее 75 К дали вклады, не превышающие 0.1% от слаболокализационного. Их роль в низкотемпературном электротранспорте, возможно, проявляется в области ПМП, т.е. в более сильных магнитных полях.

Таким образом, можно констатировать, что декорирование частицами кобальта существенно изменяет как температурные, так и магнетопольные зависимости намагниченности и слоевого электросопротивления образцов, однако по-разному в различных областях температуры и магнитного поля. На рис. 11 представлена температурная зависимость разности относительного магнеторезистивного эффекта [ $MR_{Co-Gr}(T, 8T) - MR_{Gr}(T, 8T)$ ] для образцов  $Gr/SiO_2$  и  $Co-Gr/SiO_2$  в магнитном поле  $B = 8T$ , что позволяет выделить вклад частиц кобальта в магнетотранспорт. Видно, что кривая проходит через максимум в области температур порядка 100 К, положение которого соответствует окончанию температурной области существования ОМП в образце  $Co-Gr/SiO_2$ . При росте температуры выше 250–275 К наблюдается резкий спад кривой, совпадающий с аналогичным спадом слоевого сопротивления  $R_{\square}(T)$  на кривых 2 на рис. 4, что ранее нами было связано с переходом антиферромагнитного  $CoO$  в парамагнитное состояние выше температуры Нееля.

Отметим, что снижение величины [ $MR_{Co-Gr}(T, 8T) - MR_{Gr}(T, 8T)$ ] с ростом температуры выше 100 К может служить еще одним подтверждением роли механизма Лоренца в увеличении ПМП за счет влияния ядра кобальта, хотя нет оснований полностью исключить влияния положительных квантовых поправок в ПМП [28].

#### 4. Заключение

В работе показано, что электрохимическое осаждение из электролита кобальтирования в реверсивном режиме приводит к формированию на CVD-графене частиц  $Co-CoO$  в виде агломераций (размером до 500 nm), состоящих из частиц вытянутой формы с полидисперсным распределением по размерам. Поверхностное окисление частиц кобальта проявляется в наблюдаемой асимметрии кривых намагниченности  $M(H)$  и резком спаде температурных кривых слоевого электросопротивления  $R_{\square}(T)$  для образца  $Co-Gr/SiO_2$  ниже температуры Нееля.

Показано, что осаждение частиц  $Co-CoO$  приводит к повышению сопротивления графена вследствие уменьшения концентрации электронов. В образцах  $Gr/SiO_2$  и  $Co-Gr/SiO_2$  обнаружена конкуренция отрицательного (ОМП) и положительного (ПМП) вклада в магнеторезистивный эффект, и показано, что низкотемпературный электроперенос в области ОМП обусловлен локализационной квантовой поправкой к проводимости Друде,

а усиление ПМР после осаждения на графене частиц Co-CoO, может быть обусловлено влиянием лоренцевого механизма внутри зерен Co.

### Финансирование работы

Работа финансировалась Государственным комитетом по науке и технологиям Республики Беларусь (договор Ф18ПЛШГ-005), государственными программами научных исследований „Фотоника, опто- и микроэлектроника“ (задание 3.3.01) и в рамках контракта № 08626319/182161170-74 с Объединенным институтом ядерных исследований (Россия), а также за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-79-30062) в части синтеза и переноса графена на подложки.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] I.S. Zhidkov, N.A. Skorikov, A.V. Korolev, A.I. Kukharensko, E.Z. Kurmaev, V.E. Fedorov, S.O. Cholakh. *Carbon* **91**, 298 (2015).
- [2] P.U. Asshoff, J.L. Sambricio, A.P. Rooney, S. Slizovskiy, A. Mishchenko, A.M. Rakowski, E.W. Hill, A.K. Geim, S.J. Haigh, V.I. Fal'ko, I.J. Vera-Marun, I.V. Grigorieva. *2D-Mater.* **4**, 031004 (2017).
- [3] M.Z. Iqbal, M.W. Iqbal, J.H. Lee, Y.S. Kim, S. Chun, J. Eom. *NanoResearch* **6**, 5, 373 (2013).
- [4] V.C. De Franco, G.M.B. Castro, J. Corredor, D. Mendes, J.E. Schmidt. *Carbon Lett.* **21**, 16 (2017).
- [5] V.G. Bayev, J.A. Fedotova, J.V. Kasiuk, S.A. Vorobyova, A.A. Sohor, I.V. Komissarov, N.G. Kovalchuk, S.L. Prischepa, N.I. Kargin, M. Andrulevičius, J. Przewoznik, Cz. Kapusta, O.A. Ivashkevich, S.I. Tyutyunnikov, N.N. Kolobylyna, P.V. Guryeva. *Appl. Surf. Sci.* **440**, 1252 (2018).
- [6] B.L. Altshuler, A.G. Aronov, D.E. Khmel'nitsky. *J. Phys. C* **15**, 7367 (1982).
- [7] J. Jobst, D. Waldmann, I.V. Gornyi, A.D. Mirlin, H.B. Weber. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 106601 (2012).
- [8] S.V. Morozov, K.S. Novoselov, M.I. Katsnelson, F. Schedin, L.A. Ponomarenko, D. Jiang, A.K. Geim. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 016801 (2006).
- [9] B.I. Shklovskii, A.L. Efros. *Electronic properties of doped semiconductors*. Heidelberg, Springer Series in Solid-State Sciences (1984).
- [10] B.I. Shklovskii. *Semiconductors* **6**, 1964 (1973).
- [11] N. Mikoshiba. *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 341 (1963).
- [12] S.A. Solin, L.R. Ram-Mohan. *Geometry-Driven Magnetoresistance*, in *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*. American Cancer Society (2007). P. 19.
- [13] H.M. So, J.H. Mun, G.S. Bang, T.Y. Kim, B.J. Cho, C.W. Ahn. *Carbon Lett.* **13**, 56 (2012).
- [14] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 187401 (2006).
- [15] V.T. Nguyen, H.D. Le, V.C. Nguyen, T.T.T. Ngo, D.Q. Le, X.N. Nguyen, N.M. Phan. *Adv. Nature. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* **4**, 035012 (2013).
- [16] X. Dong, P. Wang, W. Fang, C.-Y. Su, Y.-H. Chen, L.-J. Li, W. Huang, P. Chen. *Carbon* **49**, 3672 (2011).
- [17] I. Shlimak, A. Haran, E. Zion, T. Havdala, Yu. Kaganovskii, A.V. Butenko, L. Wolfson, V. Richter, D. Naveh, A. Sharoni, E. Kogan, M. Kaveh. *Phys. Rev. B* **91**, 045414 (2015).
- [18] H. Wang, Y. Wang, X. Cao, M. Feng, G. Lan. *J. Raman Spectrosc.* **40**, 1791 (2009).
- [19] R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio, M.S. Dresselhaus. *Adv. Phys.* **60**, 413 (2011).
- [20] R.D. Gomez, M.C. Shih, R.M.H. New, R.F.W. Pease, R.L. White. *J. Appl. Phys.* **80**, 342 (1996).
- [21] R.M.H. New, J. Vac. Sci. Technol. B *Microelectron. Nanom. Struct.* **13**, 1089 (1995).
- [22] P. Ares, M. Jaafar, A. Gil, J. Gómez-Herrero, A. Asenjo. *Small* **11**, 4731 (2015).
- [23] J. Nogués, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Suriñach, J.S. Muñoz, M.D. Baró. *Phys. Rep.* **422**, 65 (2005).
- [24] R. López Antón, J.A. González, J.P. Andrés, J. Canales-Vázquez, J.A. De Toro, J.M. Riveiro. *Nanotechnology* **25**, 105702 (2014).
- [25] S. Sako, K. Ohshima, M. Sakai, S. Bandow. *Surf. Rev. Lett.* **3**, 109 (1996).
- [26] K. Takehana, Y. Imanaka, E. Watanabe, H. Oosato, D. Tsuya, Y. Kim, Ki-Seok An. *Current Appl. Phys.* **17**, 474 (2017).
- [27] V.M. Pudalov. In *Proceedings of the International School of Physics „Enrico Fermi“* **157**, 335 (2004).
- [28] E. Zion, A. Haran, A. Butenko, L. Wolfson, Y. Kaganovskii, T. Havdala, A. Sharoni, D. Naveh, V. Richter, M. Kaveh, E. Kogan, I. Shlimak. *Graphene* **4**, 45 (2015).
- [29] Т.А. Полянская, Ю.В. Шмарцев. *ФТП* **23**, 3 (1989).
- [30] V.K. Tewary, B. Yang. *Phys. Rev. B* **79**, 125416 (2009).
- [31] F.V. Tikhonenko, D.W. Horsell, R.V. Gorbachev, A.K. Savchenko. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 056802 (2008).
- [32] N.F. Mott, E.A. Davis. *Electronic processes in non-crystalline materials*. 2nd ed. Oxford University Press (1979). 580.
- [33] R.V. Gorbachev, F.V. Tikhonenko, A.S. Mayorov, D.W. Horsell, A. Savchenko. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 176805 (2007).
- [34] K. Kechedzhi, E. McCann, V.I. Fal'ko, H. Suzuura, T. Ando, B.L. Altshuler. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **148**, 39 (2007).
- [35] E. McCann, K. Kechedzhi, V.I. Fal'ko, H. Suzuura, T. Ando, B.L. Altshuler. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 146805 (2006).
- [36] B.L. Altshuler, A.G. Aronov. *Mod. Probl. Condens. Matter Sci.* **10**, 1 (1985).
- [37] R. Oppermann, M.J. Schmidt, D. Sherrington. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 127201 (2007).
- [38] A.V. Germanenko, G.M. Minkov, O.E. Rut. *Phys. Rev. B* **64**, 165404 (2001).
- [39] C.W.J. Beenakker, H.V. Houten. *Solid State Phys.* **44**, 1 (1991).
- [40] B.L. Altshuler, D. Khmel'nitskii, A.I. Larkin, P.A. Lee. *Phys. Rev. B* **22**, 5142 (1980).

Редактор Т.Н. Василевская