УДК 539.143.4

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭРЦИТИВНОЙ СИЛЫ И ОБМЕННОГО СМЕЩЕНИЯ В НАНОЧАСТИЦАХ СО СТРУКТУРОЙ «ЯДРО–ОБОЛОЧКА» Co/CoO, НАНЕСЕННЫХ НА ГРАФЕН

Назаренко Е.С., Данилюк А.Л., Прищепа С.Л.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь, katyanaz2001@gmail.com

Аннотация: в данной работе исследуется магнитное поведение наночастиц со структурой «ядро-оболочка» (Co/CoO), электрохимически осажденных на графен. Особое внимание уделяется немонотонной температурной зависимости коэрцитивной силы и обменного смещения. Показано, что немонотонная температурная зависимость коэрцитивной силы и поля обменного смещения с максимумом в диапазоне 25–50 К объясняется переориентацией моментов спинового стекла на границах раздела Co/CoO. Данная интерпретация связывается с поведением некомпенсированных спинов на границе раздела и конкуренцией между антиферромагнитным и ферромагнитным взаимодействиями в Co/CoO.

Ключевые слова: коэрцитивность, обменное смещение, графен, наночастицы CoO/Co, структуры ядро-оболочка, случайная анизотропия, магнитные корреляции, двумерный магнетизм.

ВВЕДЕНИЕ

В качестве инновационной гибридной стратегии было предложено декорирование графена магнитными наночастицами (НЧ). Массивы ферромагнитных (ФМ) НЧ на поверхности графена вызывают большой интерес у исследователей. Синтез и исследование таких магнитных композитов является весьма актуальной задачей для разработки приборов спинтроники. Данный подход объединяет высокие магнитные моменты переходных металлов с превосходной проводимостью графена, позволяя создавать перестраиваемые многофункциональные нанокомпозиты [1]. Взаимодействие между магнитными НЧ и графеновой матрицей может также приводить к возникновению новых явлений, открывая перспективы для создания передовых устройств наноэлектроники и спинтроники [2].

Сообщалось о получении ФМ НЧ со структурой «ядро–оболочка» (ядро из Co, антиферромагнитная (АФМ) оболочка из CoO) и средним размером около 40 нм методом электрохимического осаждения на подложки из меди и графена [3]. Архитектура «ядро–оболочка» представляет особый интерес: обменное взаимодействие на границе раздела между ФМ-ядром из Co и АФМ-оболочкой из CoO обеспечивает значительный эффект обменного смещения (exchange bias), способный стабилизировать магнитный порядок и преодолеть суперпарамагнитный предел даже при уменьшении размеров НЧ. Измерения петель магнитного гистерезиса M(H) в диапазоне температур вплоть до T = 4 К выявили выраженное обменное смещение H_E, а также необычную температурную зависимость как коэрцитивной силы H_C, так и величины H_E [3]. В работе [4] эти результаты были проанализированы с использованием подхода, основанного на корреляционной функции для осей случайной магнитной анизотропии. Важно отметить, что проводящая подложка оказывает существенное влияние на магнитное взаимодействие между НЧ, причем механизм этого взаимодействия меняется с температурой. Кроме того, магнитные свойства НЧ на медной подложке и на проводящем графене существенно различаются, что было продемонстрировано в работе [3].

В понимании того, как магнитные корреляции распространяются по двумерному (2D) графену, сохраняется теоретический пробел. Традиционный анализ часто опирается на модель случайной анизотропии (RAM), предполагающую наличие трехмерной (объемной) среды и быстрое экспоненциальное затухание магнитных корреляций. Однако в двумерной графеновой системе проводящая среда может поддерживать косвенные обменные взаимодействия типа Рудермана-Киттеля-Касуи-Йосиды (РККИ), которые характеризуются значительно большей дальнодействующей природой [5]. Хотя декорирование графена НЧ Co/CoO уже изучалось в контексте магнитотранспортных свойств [2], роль магнитных корреляций и обменного взаимодействия в массиве таких НЧ до сих пор не была предметом систематического исследования. В частности, оставался неясным вопрос о механизме возникновения немонотонной температурной зависимости H_C и H_E, которая не может быть объяснена наличием только обменного взаимодействия типа РККИ. В данной работе этот пробел восполняется за счет анализа обменных процессов на интерфейсе НЧ CoO/Co.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Экспериментальные данные, включающие результаты выращивания графена методом CVD, электрохимического осаждения, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Hitachi S4800), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС, ESCALAB 250Xi), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР, FEI Titan 80–300) и измерения основных кривых намагничивания, были ранее представлены в работе [3].

Измерения зависимости намагниченности (M) от приложенного магнитного поля (H), выполненные с помощью вибрационного магнитометра, выявили наличие петель гистерезиса во всем исследованном диапазоне температур – от 4 К до 300 К. Петли гистерезиса были зарегистрированы после охлаждения образца в магнитном поле напряженностью +10 кЭ (направленном параллельно поверхности образца) до температуры 4 К. Более подробная информация о характеристиках образца и результатах эксперимента приведена в работе [3].

На рисунке 1 представлены температурные зависимости коэрцитивной силы и поля обменного смещения, полученные из результатов измерений петель гистерезиса намагниченности M(H) для НЧ Co/CoO на графене. Как можно видеть, максимумы H_C, H_E достигаются в области температур 25-50 К.

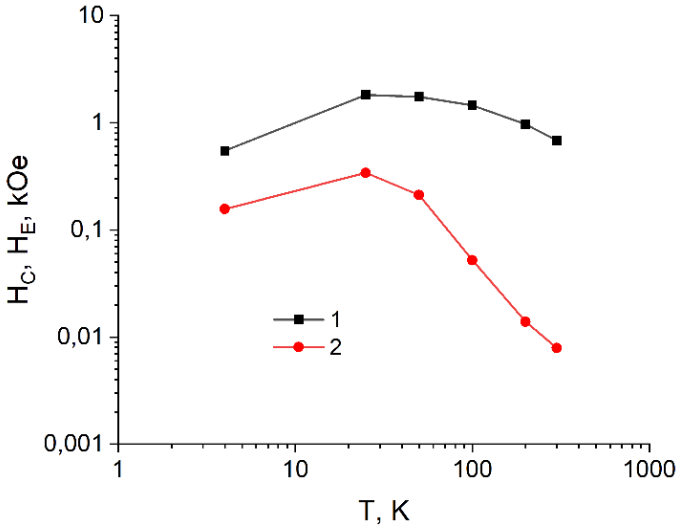


Рисунок 1. Температурные зависимости коэрцитивной силы (кривая 1) и поля обменного смещения (кривая 2) массива НЧ Co/CoO на графене

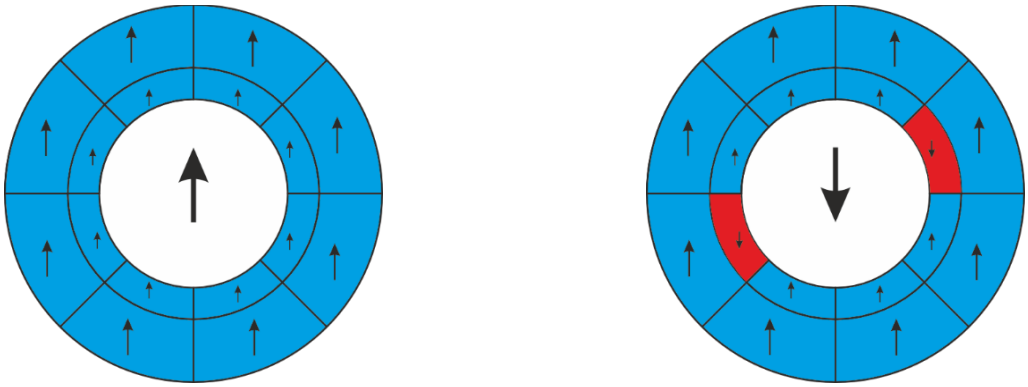
Как показано на рисунке 1, величины H_C и H_E демонстрируют немонотонную температурную зависимость с максимумом в диапазоне 25–50 К. Такое поведение указывает на сильное влияние оболочки из CoO (в частности, ее толщины) и границы раздела CoO/Co на магнитное упорядочение [6]. Явления обменного смещения и коэрцитивности в наноструктурах типа «ядро–оболочка» представляют значительный интерес, поскольку их изучение позволяет прояснить фундаментальные механизмы процессов и открывает возможности для практического применения [7]. В связи с этим основное внимание уделяется температурному интервалу 25–50 К, в котором H_C и H_E достигают своих максимальных значений. Исходя из приведенных на рисунке 1 значений H_E, можно заключить, что температура блокировки обменного смещения T_{EB} находится в диапазоне от 200 до 300 К.

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ МЕХАНИЗМА НЕМОНОТОННОЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭРЦИТИВНОЙ СИЛЫ И ОБМЕННОГО СМЕЩЕНИЯ

Объяснение немонотонной температурной зависимости H_E и H_C заключается в следующем. В этом случае основную роль играет свойства интерфейса CoO/Co, где состояние спиновой системы соответствует спиновому стеклу [8]. Поскольку температура упорядочения спинового стекла (не более 75 К) ниже температуры магнитного упорядочения CoO (150 К), то антиферромагнитные моменты CoO значительно влияют на ориентацию моментов спинового стекла. Для изолированного спинового стекла ориентация моментов носит случайный и изотропный характер. При температуре порядка 5 К сильная связь с антиферромагнитной спиновой решеткой приводит к анизотропии и предпочтительной оси моментов спинового стекла вдоль оси антиферромагнитного слоя, тем самым снижая энергию конфигурации фазы, подобной спиновому стеклу, рисунок 2а.

С ростом температуры моменты спинового стекла переориентируются из своего начального состояния с минимальной энергией и будут переходить в метастабильное состояние. Здесь необходимо

учитывать два типа связи: (1) связь между моментами спинового стекла и моментами антиферромагнитной (CoO) подрешетки (J_{SG-AF}) и (2) связь между моментами спинового стекла и моментами ферромагнитной (Co) подрешетки (J_{SG-FM}). Предполагается, что $J_{SG-AF} > J_{SG-FM}$ из-за сильной анизотропии антиферромагнитного поля CoO. Переориентация моментов спинового стекла из их начального состояния с минимальной энергией переводит их в метастабильное состояние и в этом случае J_{SG-AF} ослабевает. Метастабильные моменты спинового стекла будут перемещаться вдоль ферромагнетика во время измерения гистерезиса $M(H)$, рисунок 2б.



а) б)

Рисунок 2. Схема спиновой конфигурации гетероструктуры Co/SG/CoO при T_{meas}=5 K после второго охлаждения в магнитном поле от (а) T_a = 5 K, (б) 5 K < T_a < 75 K. Внутренний круг представляет собой ядро Co, а внешний круг соответствует оболочке CoO. Слой спинового стекла образуется между Co и CoO. Стрелки в каждом слое показывают направление их намагниченности. Синий и красный цвета обозначают положительное и отрицательное направления намагниченности соответственно

Это приведет к увеличению коэрцитивной силы, так как величина H_C зависит от количества метастабильных моментов спинового стекла. При увеличении температуры наблюдается рост количества метастабильных фаз спинового стекла из-за реполяризации моментов спинового стекла в направлении противоположном полю в CoO. Таким образом при увеличении температуры обращение (переворот или переход в метастабильное состояние) некоторого количества моментов спинового стекла приведет к увеличению коэрцитивной силы. При T = 75 K, которая считается температурой максимума упорядочения спинового стекла, коэрцитивная сила достигает максимума, поскольку становится возможным полностью переориентировать моменты спинового стекла из направления их минимальной энергии. По мере того, как температура превышает 75 K, некоторые области антиферромагнитного слоя начинают переориентироваться относительно первоначального состояния. Теперь моменты спинового стекла, расположенные вблизи этих реполяризованных антиферромагнитных областей, приобретают стабильное магнитное направление, менее подверженное увлечениям при перемагничивании. Это приводит к снижению коэрцитивной силы и делает ее независимой от температуры, поскольку антиферромагнитные области CoO полностью реполяризуются.

В рассматриваемом случае H_C достигает максимума 1,82-1,75 кЭ в области 25-50 K, в области 100-300 K, H_C снижается с 1,46 до 0,68 кЭ. В данном случае не наблюдается стабилизации H_C выше 175 K. Это видимо происходит за счет снижения коэрцитивной силы самого кобальта с ростом температуры. Похожим образом ведет себя и H_E, достигая максимума при 25 K (0,34 кЭ) и снижаясь почти до 0.014 кЭ при 200 K. Намагниченность при этом монотонно снижается с ростом температуры в области 4-50 K и практически постоянна в области 50-300 K. Таким образом, можно заключить, что рассмотренная выше модель можно применить в данном случае приближенно с учетом того факта, что в данной системе CoO/Co/Gr/Cu НЧ имеют разброс по размеру, толщинам ядер и оболочек, а также наличием конгломератов или кластеров (слипшиеся по несколько CoO/Co).

Таким образом, немонотонная температурная зависимость H_C и H_E с максимумом в диапазоне 25–50 K могут быть объяснены переориентацией моментов спинового стекла на границах раздела Co/CoO. Данная интерпретация подчеркивает ключевую роль некомпенсированных спинов на границе раздела и конкуренцию между антиферромагнитным и ферромагнитным взаимодействиями, обеспечивая целостное представление о магнитном поведении наночастиц типа «ядро–оболочка».

ЛИТЕРАТУРА

[1] Tuček, J.; Błoński, P.; Ugolotti, J.; Kumar Swain, A.; Enoki, T.; Zbořil, R. Emerging chemical strategies for imprinting magnetism in graphene and related 2D materials for spintronic and biomedical applications. Chem. Soc. Rev. 2018, 47, 3899–3990.

[2] Fedotov, A.K.; Prischepa, S.L.; Fedotova, J.A.; Bayev, V.G.; Ronassi, A.A.; Komissarov, I.V.; Kovalchuk, N.G.; Vorobyova, S.A.; Ivashkevich, O.A. Electrical conductivity and magnetoresistance in twisted graphene electrochemically decorated with Co particles. Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostr. 2020, 117, 113790.

[3] Bayev, V.G.; Fedotova, J.A.; Kasiuk, J.V.; Vorobyova, S.A.; Sohor, A.A.; Komissarov, I.V.; Prischepa, S.L.; Kargin, N.I.; Andrulevi˘cius, M.; Przewo´znik, J.; et al. CVD graphene sheets electrochemically decorated with “core-shell” Co/CoO nanoparticles. Appl. Surf. Sci. 2018, 440, 1252–1260.

[4] Danilyuk, A.L.; Nazarenka, E.S.; Vorobyova, S.A.; Fedotova, J.A.; Prischepa, S.L. Low-temperature magnetic ordering in Co core/CoO shell nanoparticles on the copper surface. Curr. Appl. Phys. 2023, 56, 79–84.

[5] Gorman, P.D.; Duffy, J.M.; Power, S.R.; Ferreira, M.S. RKKY interaction between extended magnetic defect lines in graphene.Phys. Rev. B 2014, 90, 125411.

[6] Ghoshani, M.; Mozaffari, M.; Acet, M.; Hosseini, M.; Vashaee, D. Exploring the enhancement of exchange bias in innovative core/shell/shell structures: Synthesis and magnetic properties of Co-oxide/Co and Co-oxide/Co/Co-oxide inverted nanostructures. Nanomaterials 2023, 13, 880.

[7] Inderhees, S.E.; Borchers, J.A.; Green, K.S.; Kim, M.S.; Sun, K.; Strycker, G.L.; Aronson, M.C. Manipulating the magnetic structure of Co core/CoO shell nanoparticles: Implications for controlling the exchange bias. Phys. Rev. Lett. 2008, 101, 117202.

[8] Thomas, S.; Reethu, K.; Thanveer, T.; Myint, M.T.Z.; Al-Harthi, S.H. Effect of shell thickness on the exchange bias blocking temperature and coercivity in Co-CoO core-shell nanoparticles. J. Appl. Phys. 2017, 122, 063902.

TEMPERATURE DEPENDENCE OF COERCIVITY AND EXCHANGE BIAS IN Co/CoO CORE–SHELL NANOPARTICLES DEPOSITED ON GRAPHENE

E.S. Nazarenka, A.L. Danilyuk, S.L. Prischepa

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus,
katyanaz2001@gmail.com

Abstract: this work investigates the magnetic behavior of core-shell nanoparticles (Co/CoO) electrochemically deposited on graphene. Particular attention is paid to the non-monotonic temperature dependence of the coercivity and exchange bias. It is shown that the non-monotonic temperature dependence of the coercivity and the exchange bias field with a maximum in the range of 25–50 K is explained by the reorientation of spin glass moments at the Co/CoO interfaces. This interpretation is linked to the behavior of uncompensated spins at the interface and the competition between antiferromagnetic and ferromagnetic interactions in Co/CoO.

Keywords: coercivity, exchange bias, graphene, Co/CoO core-shell nanoparticles, random anisotropy, magnetic correlations, two-dimensional magnetism.