

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР  
імені Б.І. ВЄРКІНА**

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУР  
імені Б.І. ВЄРКІНА**

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**ГОРЄЛИЙ Віталій Олександрович**

УДК 538.935, 537.312

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**«МАГНІТОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ ГРАНУЛЬОВАНИХ ОКСИДНИХ  
СИСТЕМ ЗІ СПІН-ЗАЛЕЖНИМ ТУНЕЛЮВАННЯМ ЕЛЕКТРОНІВ»**

01.04.07 – Фізика твердого тіла

Дисертація на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук.  
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

В.О. Горелий

(підпис здобувача)

Науковий керівник: **Біляєв Євгеній Юрійович**,  
кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник

Харків 2020

## АНОТАЦІЯ

**Горелий В.О. Магніторезистивні властивості гранульованих оксидних систем зі спін-залежним тунелюванням електронів – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України, Харків, 2020.

Наявність спінових ступенів свободи дозволяє використовувати спін електрона в якості параметра для зберігання, обробки і передачі інформації. Роботи в цьому напрямку почалися з відкриття ефекту гігантського магнітоопору (ГМО) в 1988 році [0, 0], за яке А. Ферт і П. Грюнберг у 2007 році були удостоєні Нобелівської премії з фізики.

Це відкриття поклало початок дослідженню впливу спину на рухливість електронів у ферромагнітних металах та складних ...FNFN...системах, а практичне застосування ефекту ГМО в зчитувальних голівках жорстких дисків призвело до значного збільшення щільності запису інформації. Системи, опором яких можна керувати за допомогою магнітного поля, отримали назву спінових вентилів. До кінця 20 століття сформувався новий напрям у фізиці конденсованого стану – спінтроніка. Найважливішим розділом спінтроніки є вивчення спін-залежного електронного транспорту. Цей розділ включає в себе як фундаментальні, так і прикладні питання, пов'язані із створенням принципово нових електронних пристроїв, що використовують у своїй роботі фізичні ефекти, що залежать від спінових станів електронів в спін-поляризованих середовищах. Найбільш перспективним напрямком в області розробки функціональних елементів для застосування в спінтроніці є дослідження впливу магнітного поля на спін-залежний транспорт електронів.

Вивчення спін-залежного електронного транспорту тісно пов'язане з вивченням магніторезистивних ефектів в багатошарових магнітних структурах: ефекту гігантського магнітоопору в спін-вентильних структурах і ефекту тунельного магнітоопору (ТМО) в тунельних магнітних структурах. В структурах такого роду магнітне поле використовується для управління магнітним станом багатошарової структури, що забезпечує управління спін-поляризованим струмом.

Останнім часом увагу дослідників також направлено на вивчення ефектів спін-залежного тунелювання в кооперативних системах що складаються з великого числа однотипних магнітних тунельних контактів. До таких систем відносяться пресовані нанопорошки феромагнітних *3d*-металів з високим ступенем спінової поляризації електронів провідності, розділених тонкими немагнітними або діелектричними прошарками. Перспективними матеріалами для дослідження спін-залежного електронного транспорту є гранульовані магнітні матеріали, в яких феромагнітні гранули вкриті тонкими діелектричними оболонками. Ці оболонки грають роль тунельних бар'єрів, формуючи, таким чином, розгалужену мережу магнітних тунельних контактів. Опір такої системи залежить від напрямку намагніченості сусідніх гранул поблизу контактів.

Актуальність теми проведеного дослідження композитних магнітних наносистем визначається тим, що воно зумовлено необхідністю розвитку наукової бази для створення покоління новітніх функціональних матеріалів з перспективою їх застосування при конструюванні нових пристроїв твердотільної спінової електроніки – спінтроніки. Проведене в цій роботі дослідження магніторезистивних явищ в пресованих нанопорошках, складених з наночастинок половинного металу діоксиду хрому і вкритих діелектричними оболонками різної товщини та складу, буде сприяти такому розвитку.

Перший розділ дисертаційної роботи містить аналіз літературних даних щодо структури та основних фізичних властивостей  $\text{CrO}_2$  температурних і магнітопольових залежностей опору і магнітоопору оксиду  $\text{Cr(IV)}$  і порошкових композитів як кооперативних систем магнітних тунельних контактів. Проведений аналіз відомої літератури показав, суттєву нестачу експериментальних

досліджень, присвячених впливу якості і товщини діелектричних покриттів на провідність пресованих порошкових композиційних матеріалів. Як показано в огляді, більшість попередніх досліджень проводилося на чистих порошках феромагнітних металів, набагато менша кількість було присвячено дослідженню діоксиду хрому, який, будучи спін-поляризованим (половинним) металом має свої особливості в процесах тунельного протікання струму. І існують лише поодинокі дослідження, присвячені провідності пресованих сумішей половинних металів з діелектриками, наприклад пресована суміш порошоків  $\text{CrO}_2$  і  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  з співвідношенням компонентів, близьким до порогу перколяції. Відзнакою даної роботи є те, що в ній досліджуються повноцінні пресовані композити, які складаються з наночастинок  $\text{CrO}_2$  приблизно однакового розміру, покритих повноцінними діелектричними оболонками, які вдавалося створювати на поверхні частинок двоокису хрому в процесі гідротермального синтезу. При цьому голчасті частинки зазвичай мали довжину 302 нм. із співвідношенням довжини до діаметру  $\approx 10 \div 1$  і з розбіжністю показників не більше 4 – 5%, а округлі (глобулярні) частинки мали діаметр 120 нм.

Робота, проведена в ході виконання цієї дисертації, має не тільки прикладний, але й чисто науковий аспект. Дослідження процесів електронного транспорту в стохастичних масивах тунельних магнітних переходів в широкій області температур, очевидно, виявляється пов'язаними з маловивченими проблемами, що відносяться до співвідношення між властивостями тунельних бар'єрів, активаційними процесами в діелектриках, теорією протікання і гістерезисними явищами на межі переходу метал-ізолятор.

Другий розділ дисертації присвячений опису використаного апаратно-експериментального устаткування та методик вимірювання опору, магнітоопору та їх анізотропії по відношенню до прикладеного магнітного поля.

В третьому розділі автором представлені експериментальні результати стосовно прояву механізмів стрибкової провідності зі змінною довжиною стрибка (Мотта) та температурних залежностей опору активаційного типу (Арреніуса) в досліджуваних композитах, а також результатів дослідження зміни матеріалу

діелектрика у порівнянні зі зміною товщини діелектричного покриття з точки зору їх впливу на тунельну провідність.

В четвертому розділі проведені автором експериментальні вимірювання дозволили вперше спостерігати ефект невідповідності магнітопольової поведінки намагніченості і тунельного магнітоопору при  $T < 15$  К. Знайдений ефект був пояснений тим що зі зниженням температури величина тунельного магнітоопору визначається не глобальною намагніченістю всього зразка, а намагніченістю тих частинок, які формують перкаляційні струмові канали. Такі частинки є зазвичай багатодоменними і мають знижену величину коерцитивної сили.

В п'ятому розділі автором проаналізовані результати експериментів проведених з застосуванням магніту Капиці, що обертався навколо осі кріостату. Автором виявлені анізотропні властивості тунельного магнітоопору порошкових зразків, що були пов'язані з анізотропією форми та магнітних властивостей наночастинок з яких ці порошки склалися. Перкаляційні ефекти у зразках, що вивчалися, призводили до зміни токових каналів зі зниженням температури та збільшенням магнітного поля і дозволили вперше спостерігати незвичайні форми петель гістерезису магнітоопору. Отримані в цьому розділі наукові результати становлять не тільки теоретичний але і практичний інтерес. Високі величини тунельного магнітоопору (до 36%) в деяких зразках дозволяють запропонувати використання досліджених в цій роботі нанокомпозитів половинного металу  $\text{CrO}_2$  у пристроях спінтроніки, а виявлена залежність коерцитивної сили від напрямку що до осі пресування зразків дозволяє запропонувати використання наноструктурованих поверхонь, що складаються з голчастих наночастинок діоксиду хрому в якості магнітних середовищ зі збільшеною щільністю запису інформації.

Шостий розділ містить результати дослідження твердих розчинів  $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ . Проведені експериментальні вимірювання показали що додавання домішки заліза з утворенням твердого розчину  $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  збільшує коерцитивну силу пресованого нанопорошку  $\text{CrO}_2$  але зменшує величину його опору та тунельного магнітоопору.

**Ключові слова:** половинні метали, діоксид хрому, спін-залежне тунелювання, спінтроніка, магнітні тунельні контакти, наночастинки  $\text{CrO}_2$ , пресовані порошки, діелектричні оболонки, композитні матеріали, перколяційна провідність, анізотропія тунельного магнітоопору.

## ABSTRACT

### **Horielyi V.O. Magnetoresistive properties of granular oxide systems with spin-dependent electron tunneling. – Qualification scientific work – Manuscript.**

Thesis for candidate's degree (Doctor of Philosophy) in physics and mathematics by speciality 01.04.07 – “Solid state physics”. – B. I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, NAS of Ukraine, Kharkiv, 2020

The presence of spin degrees of freedom allows you to use the electron spin as a parameter for storing, processing and transmitting information. Work in this direction began with the discovery of the effect of giant magnetoresistance (GMR) in 1988 [1, 2], for which A. Firth and P. Grünberg in 2007 were awarded the Nobel Prize in Physics.

This discovery marked the beginning of a study of the effect of spin on electron mobility in ferromagnetic metals and complex... FNFN... systems, and the practical application of the GMR effect in reading heads of hard disk drives led to a significant increase in information recording density. Systems whose resistance can be controlled by a magnetic field are called spin valves. By the end of the 20-th century, a new direction in the physics of the condensed state was formed - spintronics. The most important section of spintronics is the study of spin-dependent electronic transport. This section includes both fundamental and applied issues related to the creation of fundamentally new electronic devices that use in their work the physical effects that depend on the spin states of electrons in spin-polarized media. The most promising direction in the development of functional elements for use in spintronics is the study of the influence of the magnetic field on the spin-dependent transport of electrons.

The study of spin-dependent electronic transport is closely related to the study of magnetoresistive effects in multilayer magnetic structures: the effect of giant magnetoresistance in spin-valve structures and the effect of tunnel magnetoresistance (TMR) in tunnel magnetic structures. In structures of this kind, the magnetic field is

used to control the magnetic state of the multilayer structure, which provides control of the spin-polarized current.

Recently, researchers have also focused on the effects of spin-dependent tunneling in cooperative systems consisting of a large number of magnetic tunnel contacts of the same type. Such systems include extruded nanopowders of ferromagnetic 3*d*-metals with a high degree of spin polarization of conduction electrons separated by thin nonmagnetic or dielectric layers. And granular magnetic materials, in which ferromagnetic granules are covered with thin dielectric shells are promising materials for the study of spin-dependent electronic transport. These shells play the role of tunnel barriers, thus forming an extensive network of magnetic tunnel contacts. The resistance of such a system depends on the direction of magnetization of adjacent granules near the contacts.

The relevance of studying of composite magnetic nanosystems is determined by the necessity to develop a scientific basis for creating a new generation of functional materials with the prospect of their use in the design of new devices for solid-state spin electronics - spintronics. The study of magnetoresistive phenomena in compacted nanopowders composed of half-metal chromium dioxide nanoparticles, covered with dielectric shells of different thickness and composition, will promote this development.

The first section of the dissertational work contains an analysis of literature data on structure and basic physical properties of CrO<sub>2</sub> as well as temperature and magnetic field dependences of resistance and magnetoresistance of Cr(IV) oxide in the form of powder composites as cooperative systems of magnetic tunnel contacts.

The analysis of the known literature showed a significant lack of experimental studies on the influence of quality and thickness of dielectric coatings on the conductivity of extruded powder composite materials. As shown in the review, most previous studies were conducted on pure ferromagnetic metal powders, much less was devoted to the study of chromium dioxide, which, being a spin-polarized (half) metal has its own characteristics in the processes of tunneling current. And there are only a few studies on the conductivity of compressed mixtures of half-metals with dielectrics,



such as a compressed mixture of powders of CrO<sub>2</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with the ratio of components. close to the percolation threshold. The distinctive feature of this work is that it investigates full-fledged extruded composites, which consist of CrO<sub>2</sub> nanoparticles of approximately the same size, covered with full-fledged dielectric shells, which were able to create on the surface of chromium dioxide particles during hydrothermal synthesis. The needle shape particles usually had a length of 302 nm. with a ratio of length to diameter  $\approx 1 \div 10$  and with a scatter of values of not more than 4 - 5%, and rounded (globular) particles had a diameter of 120 nm.

The work carried out in the course of this dissertation has not only an applied, but also a purely scientific aspect. The study of electron transport processes in stochastic arrays of magnetic tunneling junctions in a wide temperature range, obviously, turns out to be associated with little-studied problems related to the relationship between the properties of tunneling barriers, activation processes in a dielectric, the theory of percolation, and hysteresis phenomena at the metal-insulator transition interface.

The second section of the dissertation is devoted to the description of the experimental equipment used by the author and methods of measuring resistance, magnetoresistance and their anisotropy in relation to the applied magnetic field.

In the third section, the author presents experimental results on the manifestation of mechanisms of hopping conductivity with variable range hopping (Mott) and the temperature dependences resistance of activation type (Arrhenius) in the studied composites, and the results of the study of the change in the dielectric material in comparison with the change in the thickness of the dielectric coating in terms of their impact on the tunnel conductivity.

The experimental measurements carried out in the fourth section allowed the author to observe for the first time the effect of the mismatch between the temperature behavior of magnetization and tunneling magnetoresistance for  $T < 15$  K. The effect found was explained by the fact that with decreasing temperature the value of the tunneling magnetoresistance is determined not by the global magnetization of the whole

sample, but by the magnetization of those particles that form percolation current channels. It is known that such particles are usually multidomain and have a reduced value of coercive force.

In the fifth section, the author analyzes the results of experiments performed using a Kapitza's magnet rotating around the cryostat axis. The author identified the anisotropic properties of the tunneling magnetoresistance of powder samples, which were associated with the anisotropy of the shape and magnetic properties of the nanoparticles of which these powders were composed. The percolation effects in the studied samples led to a change in current channels with decreasing temperature and increasing magnetic field and allowed to observe for the first time unusual shapes of magnetoresistance hysteresis loops. The scientific results obtained in this section are not only of theoretical but also of practical interest. High values of tunneling magnetoresistance (up to 36%) in some samples suggest using of  $\text{CrO}_2$  half metal nanocomposites studied in this work in spintronics devices, and the dependence of coercive force on the direction of compressive load applied during the powder sample's compaction suggests the possibility of using of chromium dioxide nanostructured surfaces as a magnetic medium with increased information recording density.

The sixth section contains the results of study of  $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  solid solutions. Experimental measurements showed that the addition of iron impurities with the formation of a solid solution of  $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  increases the coercive force of the compressed  $\text{CrO}_2$  nanopowder but reduces the value of its resistance and tunneling magnetoresistance.

**Keywords:** half metals, chromium dioxide, spin-dependent tunneling, spintronics, magnetic tunnel contacts,  $\text{CrO}_2$  nanoparticles, pressed powders, dielectric shells, composite materials, percolation conductivity, tunneling magnetoresistance anisotropy.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Dalakova N.V., Beliayev E.Yu., Bludov A.N., Horielyi, V.A., Osmolowskaya, O.M., Osmolowsky, M.G. Conductivity of pressed powders of chromium dioxide with spin-dependent electron tunneling: The effect of thickness and composition of dielectric layers // *Low Temperature Physics* Volume 45, Issue 12, Pages 1281 – 1289 (2019). <https://doi.org/10.1063/10.0000210>
2. Dalakova N.V., Beliayev E.Yu., Horielyi V.A., Osmolowskaya O.M., Osmolowsky, M.G. Anomaly in the Temperature Dependence of the Coercive Force of an Ensemble of Ferromagnetic CrO<sub>2</sub> Nanoparticles under Conditions of Percolation Conductivity // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics* Volume 83, Issue 6, Pages 778-780 (2019). <https://doi.org/10.3103/S106287381906011X>
3. Kolesnichenko Yu.A., Dalakova N.V., Beliayev E.Yu., Bludov, O.M., Horielyi V.A., Osmolowskaya O.M., Osmolowsky M.G. Features of low-temperature tunneling magnetoresistance of pressed chromium dioxide CrO<sub>2</sub> nanopowders // *Low Temperature Physics* Volume 43, Issue 5, Pages 617-624 (2017) <https://doi.org/10.1063/1.4985216>
4. Dalakova, N.V., Bludov, A.N., Beliayev, E.Yu., Horielyi, V.A., Osmolowskaya, O.M., Osmolowsky, M.G. Magnetic anisotropy and anisotropic tunneling magnetoresistance of compacted half-metal CrO<sub>2</sub> nanopowders // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics* Volume 81, Issue 3, Pages 278-281 (2017). <https://doi.org/10.3103/S1062873817030108>
5. Далакова Н.В., Беляев Е.Ю., Горелый В.А. Коэрцитивная сила системы ферромагнитных гранул половинного металла CrO<sub>2</sub> с перколяционным характером проводимости // *East European Journal of Physics* V.4(3), P.78-84 (2017). <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2017-3-11>
6. Dalakova, N.V., Beliayev, E.Yu., Kolesnichenko, Yu.A., Horielyi, V.A., Osmolowskaya, O.M., Osmolowsky, M.G. Low-temperature spin relaxation in compacted powders of CrO<sub>2</sub> solid solutions with iron impurities // *Bulletin of the*

Russian Academy of Sciences: Physics Volume 80, Issue 6, Pages 664-667 (2016).

<https://doi.org/10.3103/S1062873816060101>

7. Dalakova N.V., Beliayev E.Yu., Osmolovskaya O.M., Osmolovsky M.G., Gorelyy V.A. Tunnel magnetoresistance of compacted CrO<sub>2</sub> powders with particle shape anisotropy // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics Volume 79, Issue 6, 23, Pages 789-793 (2015). <https://doi.org/10.3103/S1062873815060064>

8. Features of Low Temperature Tunnel Magnetoresistance in Pressed Powder of Chromium Dioxide / **V.A. Horielyi**, N.V. Dalakova, E.Yu. Beliayev // Los-Alamos cond-mat/ [arXiv:1602.05390](https://arxiv.org/abs/1602.05390) 2016.

Наукові праці, які засвідчують апробацію результатів:

9. Низкотемпературные особенности магниторезистивных свойств прессованного порошка диоксида хрома CrO<sub>2</sub> / Н.В. Далакова, Е.Ю. Беляев, **В.А. Горельий** // “XI Міжнародна наукова конференція «Фізичні явища в твердих тілах», December 03 - 06 2013: book of abstracts. – Ukraine, Kharkiv, 2013. P. 78.

10. Туннельное магнитосопротивление прессованных порошков CrO<sub>2</sub> с анизотропией формы частицы / Н.В. Далакова, Е.Ю. Беляев, **В.А. Горельий**, О.М. Осмоловская, М.Г. Осмоловский // "Proceedings of the International meeting ОМА-17" – 2014. – V.17, N 1. – P. 38-42.

11. Effect of anisotropy of particle shape and texture of the samples on tunneling magnetiresistance of compacted CrO<sub>2</sub> powders / N.V. Dalakova, E.Yu. Beliayev, **V.O. Horielyi** // ICYS-LTP-2014": Conference program and book of abstracts. – Ukraine, Kharkiv, 2014 – P. 172.

12. Features of Low Temperature Tunnel Magnetoresistance in Pressed Powder of Chromium Dioxide / **V.A. Horielyi**, N.V. Dalakova, E.Yu. Beliayev // "Ukraine-German Symposium Physics and Chemistry of Nanostructure and Biotechnology" September 21 – 25 2015: book of abstracts. – Ukraine, Kyiv, 2015 – P. 131.

13. Magnetoresistive Properties of Compacted CrO<sub>2</sub> Powders Doped with Fe / **V.A. Horielyi**, N.V. Dalakova, E.Yu. Beliayev // "ICYS-LTP-2015" June 02 – 05 2015: Conference program and book of abstracts. – Ukraine, Kharkiv, 2015 – P. 35.

**14.** Вплив домішки заліза на процеси тунелювання електронів у пресованих порошках діоксиду хрому / **В.О. Горєлий**, Н.В. Далакова, Е.Ю. Беляев // XII Міжнародна Конференція «Фізичні явища в твердих тілах» December 01 2015: book of abstracts. – Ukraine, Kharkiv, 2015. – P. 129.

**15** Низкотемпературная спиновая релаксация в прессованных порошках твердых растворов  $\text{CrO}_2$  с примесью Fe / Н.В. Далакова, Ю.А. Колесниченко, Е.Ю. Беляев, **В.А. Горельий**, О.М. Осмоловская, М.Г. Осмоловский // "Proceedings of the International meeting ODPO-18" 2015 Вып.18, Т.1. – С.120-124.

**16.** Formation of Induced Anisotropy in Compacted Chromium Dioxid Nanopowders / N.V. Dalakova, E.Yu. Belyayev, **V.A. Horielyi** // "NANO 2016" October 24 – 27 2016: book of abstracts. – Georgia, Tbilisi, 2016 – P. 78.

**17.** Влияние примеси железа на анизотропию туннельного магнитосопротивления прессованных порошков  $\text{CrO}_2$  / **В.О. Горєлий** // «Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем» Київ, 2016: тези доповідей. – Україна, Київ – С. 211.

**18.** Low-temperature features of tunneling magnetoresistance hysteresis in  $\text{CrO}_2$  pressed powder with an admixture of iron: the effect of temperature and current / **V.A. Horielyi**, N.V. Dalakova, E.Yu. Belyayev // "ICYS-LTP-2016" June 06 – 10 2016: Conference program and book of abstracts. – Ukraine, Kharkiv, 2016 – P. 137.

**19.** Магнитная анизотропия и анизотропное туннельное магнитосопротивление прессованных нанопорошков половинного металла  $\text{CrO}_2$  / Н.В. Далакова, Е.Ю. Беляев, А.Н. Блудов, **В.А. Горельий**, О.М. Осмоловская, М.Г. Осмоловский // "Proceedings of the International meeting ODPO-19" 2016. Том 1 , Вып. 19. – С. 79-82.

**20.** Nature of anisotropic tunneling magnetoresistance in pressed nanopowder of chromium dioxide  $\text{CrO}_2$  / **V.A. Horielyi**, N.V. Dalakova, E.Yu. Belyayev // "ICPYS-LTP 2017" May 29 June 02 2017: Conference program and book of abstracts. – Ukraine, Kharkiv, 2017. – P.138.

**21.** Вплив перкаляції на коерцитивність пресованих порошків феромагнітного половинного металу  $\text{CrO}_2$  / Н.В. Далакова, **В.О. Горєлий**, Є.Ю. Біляев // XIII

Міжнарод. конф. «Фізичні явища в твердих тілах» December 05 2017: book of abstracts. – Ukraine, Kharkiv, 2017. – P.115.

**22.** Dalakova N.V., Beliayev E.Yu. **Horielyi V.A.** Nanoparticle Shape Anisotropy and Tunneling Magnetoresistance in Compacted CrO<sub>2</sub> Nanopowders // "ICPYS-LTP 2018" Україна, Харків с 2018-06-04 – 2018. . – P.131.

**23.** Аномальная температурная зависимость коэрцитивной силы ансамбля ферромагнитных наночастиц CrO<sub>2</sub> в условиях перколяционной проводимости / Н.В. Далакова, Е.Ю. Беляев, **В.А. Горелый**, О.М. Осмоловская, М.Г. Осмоловский // "Proceedings of the International meeting ODPO-21" 2018. Т. 1, Вып. 21, – С. 61-64.

**24.** Dependence of tunnel resistance for powders of compacted chromium dioxide nanoparticles and type of dielectric shells / N.V. Dalakova, E.Yu. Beliayev, **V.O. Horielyi** // ICYS-LTP-2019 June 3 – 7 2019: Conference program and book of abstracts. – Ukraine, Kharkiv, 2019. – P.112.

## ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ	17
ВСТУП	18
РОЗДІЛ 1. ПОЛОВИННІ МЕТАЛИ – НОВИЙ КЛАС ФЕРРОМАГНЕТИКІВ.(ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)	26
1.1. Типи половинних металів. Ідеальний половинний метал - $\text{CrO}_2$	28
1.2. Діоксид хрому як половинний метал $I_A$ типу	31
1.3. Магнітні властивості $\text{CrO}_2$	34
1.4. Резистивні властивості $\text{CrO}_2$	35
1.5. Магніторезистивні властивості $\text{CrO}_2$	37
1.6. Механізм ТМО магнітних тунельних контактів	43
1.7. Модель Жульєра. Модель Слончевського	46
1.8. ТМО в кооперативних системах магнітних тунельних контактів	47
1.9. Властивості порошкових систем половинних металів	48
1.10. Перколяційна провідність	50
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ, МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТІВ	55
2.1. Синтез, тестування і методи дослідження зразків	55
2.1.1. Синтез діоксиду хрому	55
2.1.2. Методи і результати попереднього тестування синтезованих порошків $\text{CrO}_2$	60
2.1.3. Методи дослідження порошків діоксиду хрому (магнітні, резистивні, магніторезистивні)	66
2.2. Експериментальне устаткування для вивчення анізотропії магнітоопору	68
Висновки до розділу 2	73
РОЗДІЛ 3. ПРОВІДНІСТЬ ПРЕСОВАНИХ ПОРОШКІВ $\text{CrO}_2$ З СПИН-ЗАЛЕЖНИМ ТУНЕЛЮВАННЯМ ЕЛЕКТРОНІВ У ВІДСУТНОСТІ МАГНІТНОГО ПОЛЯ	75
3.1. Вплив товщини і типу діелектричних прошарків на тунельний опір пресованих порошків діоксиду хрому	75

3.2. Перколяційні ефекти в провідності пресованих порошків $\text{CrO}_2$	83
Висновки до розділу 3	86
<b>РОЗДІЛ 4. ОСОБЛИВОСТІ ГІСТЕРЕЗИСУ ТУНЕЛЬНОГО МАГНІТООПОРУ ПРЕСОВАНИХ ПОРОШКІВ <math>\text{CrO}_2</math></b>	87
4.1. Вплив форми наночастинок $\text{CrO}_2$ і температури на вигляд гістerezиса тунельного МО	87
4.2. Низькотемпературна аномалія тунельного МО	92
4.3. Прояв перколяційних ефектів в тунельному МО	93
Висновки до розділу 4	94
<b>РОЗДІЛ 5. АНІЗОТРОПНИЙ ТУНЕЛЬНИЙ МАГНІТООПІР ПРЕСОВАНИХ ПОРОШКІВ ДІОКСИДУ ХРОМУ</b>	95
5.1. Формування магнітної текстури. Наведена магнітна анізотропія. Вплив магнітної текстури на тунельний МО	95
5.2. Вплив форми наночастинок на величину анізотропії тунельного магнітоопору	102
Висновки до розділу 5	110
<b>РОЗДІЛ 6. НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА СПІНОВА РЕЛАКСАЦІЯ В ПРЕСОВАНИХ НОНОПОРОШКАХ ТВЕРДИХ РОЗЧІНІВ <math>\text{CrO}_2</math> З ДОМІШКАМИ ЗАЛІЗА</b>	111
Висновки до розділу 6	119
<b>ВИСНОВКИ</b>	120
<b>ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ</b>	122
<b>ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ</b>	131
<b>ДОДАТОК Б. ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ</b>	133



## СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

ГМО – гігантський магнітоопір,  
 ТМО – тунельний магнітоопір,  
 АФМ – антиферромагнетик,  
 ФМ – ферромагнетик,  
 DOS – Density of States (щільність електронних станів),  
 LSDA – Local Spin Density Approximation, - наближення локальної спінової щільності,  
 LFMR – Low Field Magnetoresistance (низькопольовий магнітоопір),  
 МО – магнітоопір,  
 MFM – (magnetic force microscope) магніто-силовий мікроскоп,  
 $T$  – температура,  $T_N$  – температура Нееля,  $T_C$  – температура Кюрі,  
 $E$  – електричне поле,  
 $H$  – магнітне поле,  
 $B$  – індукція магнітного поля ( $B = \mu_0 H$ ),  
 $R$  – опір,  $R_0$  – залишковий опір,  
 $\rho$  – питомий опір,  $\rho_0$  – питомий залишковий опір,  
 $\sigma$  – провідність,  
 $\mu_e$ ,  $\mu_p$  – рухливість носіїв заряду (електронів і дірок, відповідно),  
 $\mu_B$  – магнітон Бора,  
 $\chi$  – магнітна сприйнятливність,  
 EMU – electromagnetic units (електромагнітні одиниці),  
 $k$  – стала Больцмана,  
 $h$  – стала Планка,  
 $l$  – середня довжина вільного пробігу носіїв заряду,  
 $D$  – розмірність системи,  
 $P$  – спінова поляризація ФМ матеріалів,

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Дослідження в області нанотехнологій, які активно розвиваються в останні роки, розширюють сферу застосування відомих матеріалів у формі нанопорошків в таких галузях промисловості, як електроніка, ядерна та альтернативна енергетика, металургія, обробна промисловість, оптика, аерокосмічна промисловість, медицина. Промислове застосування вимагає вдосконалення технології отримання наноматеріалів із заданими властивостями. Дослідження йдуть як шляхом поліпшення функціональних характеристик вже відомих матеріалів, так і шляхом пошуку нових функціональних матеріалів, які проявляють незвичайні поєднання фізичних властивостей. Одним з таких незвичайних матеріалів є двоокис хрому. Відомо, що порошки  $\text{CrO}_2$  вже більше 50 років використовуються для магнітного запису інформації. Однак, в цій дисертаційній роботі автором вперше показано, що ефективну величину коерцитивної сили ( $H_c$ ) і, відповідно, щільність запису інформації на магнітних носіях можна збільшити не тільки за рахунок зменшення розміру використовуваних наночастинок, але і за рахунок упорядкування частинок, що мають анізотропію форми. Наприклад, шляхом одновісного стиску. Крім традиційних магнітних властивостей інтерес до  $\text{CrO}_2$  зумовлений ще й тим, що він є половинним металом. Тобто він має металевий характер провідності для електронів зі спіном вгору, і в той же час він є широкозонним діелектриком для електронів зі спіном вниз. Спіном електронів можна керувати шляхом докладання зовнішнього магнітного поля. Ці властивості  $\text{CrO}_2$  як половинного металу є основою ефекту гігантського тунельного магнітоопору (ТМО) і відкривають великі перспективи для використання оксиду хрому IV при проектуванні пристроїв спін-залежної електроніки – спінтроніки. Температурна і магнітопольова поведінка тунельної провідності в кооперативних системах магнітних наночастинок сама по собі є недостатньо вивченою проблемою фізики твердого тіла. Особливістю ж даної роботи є те, що в ній вперше вивчаються транспортні властивості не простого  $\text{CrO}_2$  в порошковому вигляді, а властивості нанокompatитів, що складаються з частинок половинного металу діоксиду хрому,

укладених в діелектричні оболонки різної товщини і складу. Такі діелектричні оболонки можуть бути контрольовано сформовані на поверхні наночастинок діоксиду хрому методом гідротермального синтезу, шляхом часткового відновлення оксиду хрому IV при високому тиску і температурі. Проведене дослідження фізичних властивостей нанокompatитів феромагнітного половинного металу  $\text{CrO}_2$ , в якому спінова поляризація прагне до 100% при зниженні температури сприятиме розробці наукових основ контрольованого отримання комплексу феромагнітних провідних матеріалів, які зможуть знайти застосування як в новітніх пристроях магнітного запису інформації, так і в приладах, які проектуються для управління потужними спін-поляризованими струмами. Наприклад, спіновими вентилями.

Таким чином проведені дослідження магніторезистивних властивостей гранульованих композитів  $\text{CrO}_2$ , зумовлених спін-залежним тунелюванням електронів, є **актуальними** та визначають тему цієї дисертаційної роботи.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Результати, які увійшли до цієї дисертаційної роботи, отримані у відділі транспортних властивостей провідних і надпровідних систем Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б.І. Веркіна НАН України в рамках тематичного плану інституту відповідно до відомчих тем:

- «Низькотемпературні транспортні властивості низьковимірних та сильно анізотропних провідних систем» (1.4.10.5.10) 2017 – 2021 рр.;
- «Електронний транспорт у нових провідних та надпровідних системах» (1.4.10.5.9) 2012 – 2016 рр.

Виконання цієї роботи підтримувалося стипендією Президента України, наданої аспіранту В.О. Горелому в 2015 році.

У виконанні роботи автор дисертації брав участь спочатку як аспірант, а потім як молодший науковий співробітник відділу.

**Мета та задачі дослідження.** Метою дисертаційної роботи є отримання нової інформації про поведінку низькотемпературного опору та тунельного магнітоопору в пресованих порошкових композитах, створених на основі

наночастинок половинного металу  $\text{CrO}_2$ . Особливістю даної роботи є те, що досліджені зразки відрізнялися як формою наночастинок, так і товщиною і хімічним складом діелектричного покриття на поверхні наночастинок з яких вони були складені.

Для досягнення мети ставилися та вирішувалися такі **задачі**:

1) експериментально визначити і пояснити кореляцію між анізотропією ТМО пресованих композитів і анізотропією магнітних властивостей наночастинок з яких вони були складені;

2) показати як форма наночастинок впливає на величину анізотропії ТМО в досліджуваних зразках;

3) продемонструвати вплив швидкості релаксації магнітної підсистеми на величину ТМО і вид петлі гістерезису ТМО;

4) виявити і пояснити вплив ефектів перколяції на низькотемпературні особливості ТМО пресованих порошків  $\text{CrO}_2$ .

**Об'єктом дослідження** є процеси електронного транспорту в кооперативних системах магнітних тунельних контактів.

**Предметом дослідження** є вимірювання температурних залежностей опору і анізотропії магнітоопору, що проводились автором цієї роботи у відділі транспортних властивостей провідних та надпровідних систем ФТІНТ імені Б.І. Веркіна НАН України.

При проведенні експериментів було досліджено 12 зразків, що склалися з наночастинок  $\text{CrO}_2$  круглої або голчастої форми, покритих діелектричними оболонками різної товщини і складу (природно-деградований поверхневий шар,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  або  $\beta\text{-CrOOH}$ ). Порошкові композити виготовлялися методом гідротермального синтезу на кафедрі магнітохімії Санкт-Петербурзького держуніверситету у вигляді пресованих таблеток, які були первісно атестовані методами рентгеноструктурного, рентгенівського фазового аналізу, мессбауерівської спектроскопії, електронної мікроскопії з високою роздільною здатністю і т.д. Також магнітні дослідження цих зразків на вібраційному і SQUID

магнітометрах проводилися у відділі магнітних і пружних властивостей твердих тіл ФТІНТ імені Б.І. Веркіна НАН України.

**Методи дослідження.** Вимірювання гістерезисних петель ТМО були проведені за 4-хконтактною методикою на постійному струмі з використанням магніту Капіци, що обертався навколо осі кріостату. Тунельний опір і магнітоопір вивчалися в температурному інтервалі  $3,5 \div 350$  К та в інтервалі індукції магнітних полів до  $\pm 1,5$  Т з можливістю плавного переходу через нуль магнітного поля.

**Наукова новизна отриманих результатів** полягає в наступному:

- 1. Вперше** виявлений та пояснений зв'язок анізотропії величин тунельного магнітоопору як для голчастих, так і для сферичних наночастинок з напрямком осі пресування зразків.
- 2. Вперше** виявлена та пояснена розбіжність температурних залежностей коерцитивної сили пресованого порошку феромагнітних гранул, вимірної магнітометром, і температурних залежностей коерцитивної сили гістерезисних кривих магнітоопору досліджуваних зразків.
- 3. Вперше** виявлені два нових типи гістерезису ТМО, що пов'язані з перколяційним характером тунельної провідності гранульованої системи при низьких температурах та особливостями перемагнічування багатодомених наночастинок порошку.
- 4. Вперше** досліджені резистивні та магніторезистивні властивості твердого розчину заміщення  $\text{CrO}_2\text{-Fe}$  та було показано що додавання Fe призводить до збільшення коерцитивної сили композитів, але зменшує величину їх ТМО.

**Мета** даної роботи: (I) експериментально виявити кореляцію між анізотропією магніторезистивних властивостей і магнітною анізотропією пресованих порошоків діоксиду хрому; (II) показати як форма наночастинок визначає величину анізотропії ТМО в пресованих порошках  $\text{CrO}_2$ ; (III) продемонструвати вплив швидкості релаксації магнітної підсистеми на величину ТМО і вид гістерезиса ТМО; (IV) виявити і пояснити вплив ефектів перколяції на низькотемпературні особливості ТМО пресованих порошоків  $\text{CrO}_2$ .

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дисертаційна робота виконана в рамках тематичного плану ФТІНТ НАН України за планом найважливіших НДР за програмами НАН України "Nanosystems, Nanomaterials, and Nanotechnologies", "Structure and Properties of Nanosystems" (Subsection 1.3.), "Fundamental Properties of Nanostructured Systems, Nanomaterials, Nanotechnology" (грант № 26/13-N). Виконання цієї роботи підтримувалося стипендією Президента України, наданої аспіранту В.О. Горелому в 2015 році. В.О. Горелий приймав та продовжує приймати участь у виконанні науково-дослідних робіт відомчої тематики ФТІНТ НАН України:

- “Низькотемпературні транспортні властивості низьковимірних та сильно анізотропних провідних систем” (1.4.10.5.10) 2017 – 2021 рр.;
- “Електронний транспорт у нових провідних та надпровідних системах” (1.4.10.5.9) 2012 – 2016 рр.

**Практична значущість** отриманих результатів полягає в тому що вони присвячені розробці наукових основ отримання феромагнітних провідних матеріалів із заданими властивостями на основі пресованих нанопорошків для потенційних застосувань в нанoeлектроніці, спінтроніці, технологіях магнітного запису інформації та інших галузях промисловості.

У даній роботі вивчалися магнітні, резистивні та магніторезистивні властивості пресованих порошків наночастинок діоксиду хрому і твердого розчину заміщення  $\text{CrO}_2\text{-Fe}$ . Наночастки  $\text{CrO}_2$  що входять до складу досліджених нами порошків, були покриті діелектричними оболонками: (i) оксигідроксиду хрому  $\beta\text{-CrOOH}$ , (ii) оболонками оксиду хрому  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , або (iii) мали природний деградований окисний шар на поверхні.

Для досягнення поставленої мети, в ході виконання дисертаційної роботи були **вирішені наступні завдання**:

- • Виконано вимірювання температурної залежності питомого опору зразків в широкому інтервалі температур.

- Вивчено температурна залежність магниторезистивного ефекту на порошках з різною формою наночастинок, з різним типом і товщиною діелектричних оболонок наночастинок.
- Досліджена наведена анізотропія ТМО пресованих порошків, що виникає в результаті пресування в умовах одновісного стиску.
- Виявлено вплив швидкості релаксації магнітною підсистеми до рівноважного стану на гістерезис ТМО.
- Отримано і проаналізовано експериментальні дані по температурній залежності коерцитивної сили як для системи феромагнітних гранул в цілому, так і для перкаляціонних провідних транспортних каналів, що складаються з феромагнітних гранул з різною доменної структурою.

**Наукова новизна отриманих результатів** полягає в наступному:

- Був **вперше** виявлений та пояснений зв'язок анізотропії величин тунельного магнітоопору як для голчастих, так і для сферичних наночастинок з напрямком осі пресування зразків.
- **Вперше** проведене вивчення впливу швидкості релаксації магнітної підсистеми на форму гістерезисних залежностей магнітоопору показало, що для коректного запису магніторезистивної кривої час розгортки магнітного поля повин перевищувати час релаксації магнітної підсистеми зразка.
- Було **вперше** виявлено і пояснено розбіжність температурних залежностей коерцитивної сили пресованого порошку феромагнітних гранул, вимірної магнітометром, і температурних залежностей коерцитивної сили гістерезисних кривих опору досліджуваних зразків.

**Особистий внесок здобувача.** Всі наукові праці в яких представлені основні результати дисертаційної роботи (за винятком однієї без співавторів), було виконано здобувачем у співавторстві з вченими ФТІНТ НАН України та Санкт-Петербурзького державного університету. Дисертант приймав активну участь в удосконаленні експериментальної установки, плануванні експериментів, попередньої підготовці зразків та проведенні вимірювань, систематизації експериментальних даних, обробці отриманих результатів за допомогою ЕОМ і

пакетів наукових програм (Microcal Origin, Mathcad) та порівняння їх з існуючими теоретичними моделями.

Обговорення, аналіз та інтерпретація отриманих результатів, формулювання основних наукових висновків, написання статей здійснювалося разом із науковими керівниками та іншими співавторами. Усі основні результати були представлені дисертантом у доповідях на наукових семінарах, радах та конференціях. Таким чином, особистий внесок дисертанта є **визначальним**.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати дисертації доповідались та обговорювались і опубліковані в збірниках праць **16 вітчизняних та міжнародних конференцій** серед яких:

- Міжнародні конференції «Фізичні явища в твердих тілах» (Харків, 2013, 2015, 2017).
- International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics» (ICYS–LTP–2012, 2014, 2016, 2018) (Kharkiv).
- Міжнародні симпозиуми «ODPO-14», «ODPO-15», «ODPO-16», «ODPO-17», «ODPO-18», - Росія, Ростов на Дону, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018.
- Tenth International Conference on New Theories, Discoveries and Applications of Superconductors, Chongqing (China), 2014.
- Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and Nanobiotechnology, Kiev, 2015.
- Міжнародна конференція «NANO 2016» Грузія, Тбілісі.
- Міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем» Київ, 2016

**Публікації.** Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у 24 наукових працях: 7 статтях у провідних спеціалізованих наукових журналах [1–7] одній інтернет-публікації на сайті Корнельського Університету (Condmat – США) та 16 тезах доповідей у збірниках праць міжнародних наукових конференцій [9–24].

**Структура дисертації.** Дисертація складається з анотації, переліку умовних позначень і скорочень, вступу, огляду літератури, розділу, присвяченому



методиці експериментів, 4 експериментальних розділів, висновків, переліку використаних літературних джерел та двох додатків. Загальний обсяг дисертації складає 117 аркушів. В роботі наведено 3 таблиці і 55 рисунків та список використаних джерел з 82 найменувань.

## РОЗДІЛ 1. ПОЛОВИННІ МЕТАЛИ – НОВИЙ КЛАС ФЕРРОМАГНЕТИКІВ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

Наявність спінових ступенів свободи носіїв заряду робить перспективним використання спина електрона в якості активного елементу зберігання, обробки і передачі інформації. Наука, що вивчає спін-поляризований транспорт в твердих тілах, отримала назву спінтроніки. В даний час можна виділити три основні напрями розвитку спінтроніки: квантовий комп'ютер, спіновий польовий транзистор і спінові елементи пам'яті.

Одним з перших пристроїв спінтроніки був найпростіший варіант спінового вентиля що складався з двох магнітних шарів, розділених немагнітним металічним прошарком, але магнітний момент одного з шарів був закріплений антиферомагнітним шаром (АФМ) з фіксованим напрямком магнітного моменту (Рис.1.1а). У той же час намагніченість другого шару може вільно змінюватися під дією зовнішнього магнітного поля. У паралельній конфігурації магнітних моментів феромагнітних (ФМ) шарів електрони, що належать одному з шарів-каналів, можуть вільно пересуватися по всім магнітним шарам. Висока провідність каналу призводить до малого повного опору зразка. У антипаралельній конфігурації у багатошаровій вентильній структурі електрони сильно розсіюються кожним другим магнітним шаром. Опір зразка при цьому зростає на  $\sim 30\div 50\%$  в полях  $5\div 10$  Ерстед.

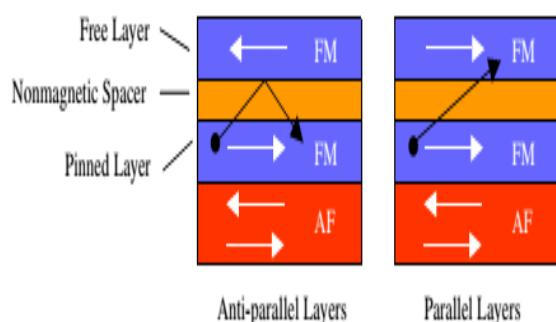


Рис.1.1а. Структура спінового вентиля [3].

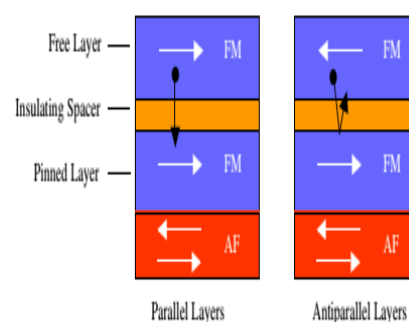


Рис.1.1б. Тунельна магнітна структура [3].

Цей ефект використовується в різних приладах спінтроники і спостерігається в багатошарових структурах, в яких магнітні шари розділені немагнітними металевими прошарками товщиною  $10 \div 20 \text{ \AA}$  [4]. Він пов'язаний з поляризацією спінів носіїв заряду при проходженні ними феромагнітних шарів магнітної структури за рахунок обмінної взаємодії. Фактично, такі пристрої використовують ефект ГМО обумовлений спін-залежним розсіюванням електронів провідності.

До наступного покоління спінтроники відносять магнітні тунельні структури, в яких спейсером між двома феромагнетиками служить не метал, а дуже тонкий шар діелектрика, що утворює тунельний бар'єр (Рис.1.1б, Рис.1.2). Відповідно, у своїй роботі такі пристрої використовують спін-залежний тунельний ефект.



Рис.1.2. Тунельна магнітна структура в геометрії струм перпендикулярно площині (а) і струм в площині (б).

У феромагнітних матеріалах енергії електронів з різними напрямками спіна відрізняються. Величина струму магнітного тунельного контакту визначається електронною структурою феромагнітних електродів і характеристиками потенційного бар'єру, сформованого діелектричним шаром [4].

Проблема керування спіновими ступенями свободи пов'язана з пошуком і використанням функціональних матеріалів з високим ступенем спінової поляризації електронів. Спінову поляризацію ФМ матеріалів визначають як

$$P = \frac{N^{\uparrow} - N^{\downarrow}}{N^{\uparrow} + N^{\downarrow}}, \quad (1)$$

де  $N^{\uparrow}$  і  $N^{\downarrow}$  щільності станів для електронів на рівні Фермі зі спінами, спрямованими вгору  $\uparrow$  і вниз  $\downarrow$  відповідно [4]. Однак більшість звичайних ФМ

металів мають поляризацію менше 50%. Наприклад, спінові поляризації Fe, Co і Ni становлять 40%, 35% і 23% відповідно [5]. Таке зменшення спінової поляризації пов'язане з перетинанням рівня Фермі, сформованого  $3d$ -електронами, неполяризованою  $4s$  зоною. У зв'язку з цим, особливий інтерес для практичного застосування в спінтроніці представляють так звані половинні метали, у яких величина спінової поляризації може досягати 100% при низьких температурах. При цьому термін «половинний метал» (в англійській літературі – «half metal») не слід плутати з терміном напівметал (по-англійськи – «semimetal»), яким позначаються такі метали, як Bi або Sb. Інколи замість терміна «половинний метал» використовується термін «ферромагнітний напівметал», що, взагалі, правильно, але є окремим випадком, одним з типів половинних металів, як буде показано нижче.

### 1.1. Половинні метали - новий клас ферромагнетиків.

#### Типи половинних металів. Ідеальний половинний метал - $\text{CrO}_2$ .

Половинні метали утворюють особливий клас ферромагнітних сполук, у яких на рівні Фермі є електрони тільки з одним напрямком спина. Звичайні ферромагнетики не є половинними металами [6]. Наприклад, як було зазначено вище, Co та Ni мають повністю спін-поляризовані  $d$ -зони. Це заповнена  $d$ -зона зі спінами, спрямованими вгору ( $\uparrow$ ) і  $d$ -електрони зі спінами спрямованими тільки вниз ( $\downarrow$ ) на рівні Фермі  $E_F$ . Однак в цих металах рівень Фермі перетинає також і неполяризована  $s$ -зона. Тому на рівні Фермі є кінцева щільність станів як зі спінами, спрямованими вгору, так і зі спінами, спрямованими вниз. Для того щоб отримати на рівні Фермі тільки  $\uparrow$  або  $\downarrow$  електрони, необхідно змінити положення  $3d$ - або  $4s$ -зон шляхом гібридизації, переходячи від чистого елемента до сплаву або компаунду. Таким чином, до половинних металів відносяться тільки системи, які містять більш ніж один елемент. Більшість відомих половинних металів це оксиди, сульфіді або сплави Гейслера. В роботі [7] дана класифікація половинних металів. Згідно з нею половинні метали діляться на чотири класи.

До половинних металів першого класу відносяться напівметалеві оксиди, у яких  $4s$ -стани зрушені вище  $E_F$  за рахунок гібридизації з  $2p$  станами кисню. Це половинні метали типу  $I_A$ , якщо у них менше п'яти  $d$  - електронів (Рис.1.3а), або половинні метали типу  $I_B$ , якщо у них більше п'яти  $d$  - електронів (Рис.1.3б). В інших випадках це можуть бути напівметалеві сплави Гейслера, - потрібні

интерметаллические соединения с химической формулой  $X_2YZ$  с тяжелыми  $p$ -элементами, подобными **Sb**, которые стремятся понизить  $3d$ -уровни ниже края  $4s$  зоны за счет  $p$ - $d$  гибридизации. В обоих случаях имеет место спиновая щель  $\Delta_{\uparrow}$  или  $\Delta_{\downarrow}$  и более узкая щель  $\Delta_{sf}$  для возбуждений с переворотом спина на уровне  $E_F$ .

До половинных металлов типа  $I_A$  относится, например,  $\text{CrO}_2$ , у которого  $\uparrow$  электроны хрома на  $E_F$ , имеют главным образом  $t_{2g}$  характер. Другим известным примером половинного металла типа  $I_A$  - половинный сплав Гейслера  $\text{NiMnSb}$  в котором на уровне Ферми находятся  $e_g$  электроны  $\text{Ni}$  со спинами вгору  $\uparrow$ .

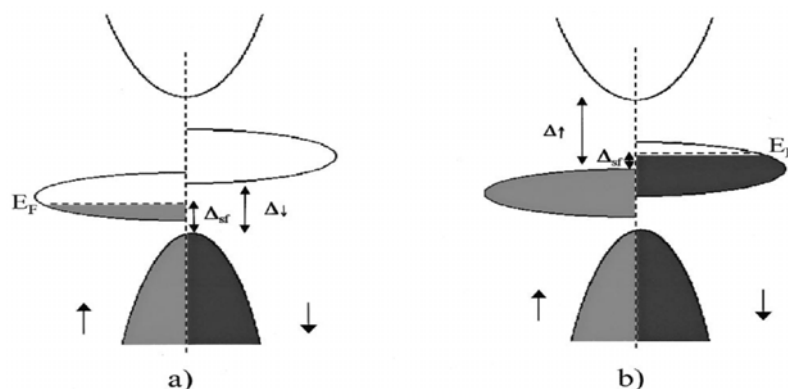


Рис.1.3. Схематична щільність станів половинних металів [7]:

(а) тип  $I_A$  для  $\uparrow$  електронів на  $E_F$ , (б) тип  $I_B$  для  $\downarrow$  електронів на  $E_F$ .

У вузьких  $d$ -зонах стани носіїв на рівні  $E_F$  можуть бути локалізовані (це тип II).

До половинних металів типу  $I_B$  відноситься оксид  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , в якому  $t_{2g}$  електрони провідності молибдену мають спина, спрямовані вниз  $\downarrow$ . Ще один приклад половинного металу типу  $I_B$  - сплав Гейслера  $\text{Mn}_2\text{VAl}$  с  $t_{2g}$  ( $\downarrow$ ) електронами марганцю на рівні  $E_F$ .

У другому класі половинних металів (тип II) електрони локалізовані у вузькій  $d$ -зоні. Важкі носії можуть утворювати полярони, і тоді провідність буде здійснюватися шляхом стрибків з одного вузла на інший без зміни напрямку спина. В іншому випадку, стани на краю зони можуть бути локалізовані за рахунок неупорядкованості; тоді існує край рухливості і провідність здійснюється за рахунок збуджень на цей край. В обох випадках має місце активаційна провідність  $\rho \approx \rho_{\infty} \exp(E_a/kT)$ , де  $E_a \approx 0,1$  eV. Відомим прикладом половинного металу типу  $II_B$  є магнетит, у якому  $t_{2g}$  електрони  $\text{Fe}$  зі спинами вниз  $\downarrow$ , здійснюють стрибки між В-вузлами шпінельної структури, що знаходяться в октаедричному оточенні атомів кисню.

Третій клас половинних металів відомий як транспортні половинні метали. В них на рівні Фермі існує ненульова щільність станів для обох підзон, але носії однієї з підзон мають набагато більшу ефективну масу, ніж носії іншої підзони. Тому тільки один вид носіїв дає істотний внесок у провідність. Прикладом половинного металу типу III<sub>A</sub> (Рис.1.4a) може служити оптимально допирований манганіт  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  в якому на рівні Фермі співіснують рухливі  $\uparrow e_g$  електрони Mn і малорухливі  $\downarrow t_{2g}$  електрони Mn.

Слід розрізняти половинні метали і напівметали. Напівметали, з яких класичним прикладом є Ві, зазвичай немагнітні і мають малу але рівну кількість електронів і дірок ( $\approx 0,01$  на атом) за рахунок випадкового малого перекриття валентної зони і зони провідності (див. Рис.1.4b). Однак якщо напівметал магнітовпорядкований і має велику різницю ефективних мас електронів і дірок, його можна віднести до половинних металів типу IV. Прикладом є  $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  (Рис.1.4c). Для цього матеріалу кілька важких дірок  $\uparrow$  марганцю знаходяться на стелі  $e_g$  зони марганцю, в той же час є рівне число  $\downarrow$  легких електронів талію, головним чином  $6s$  типу.

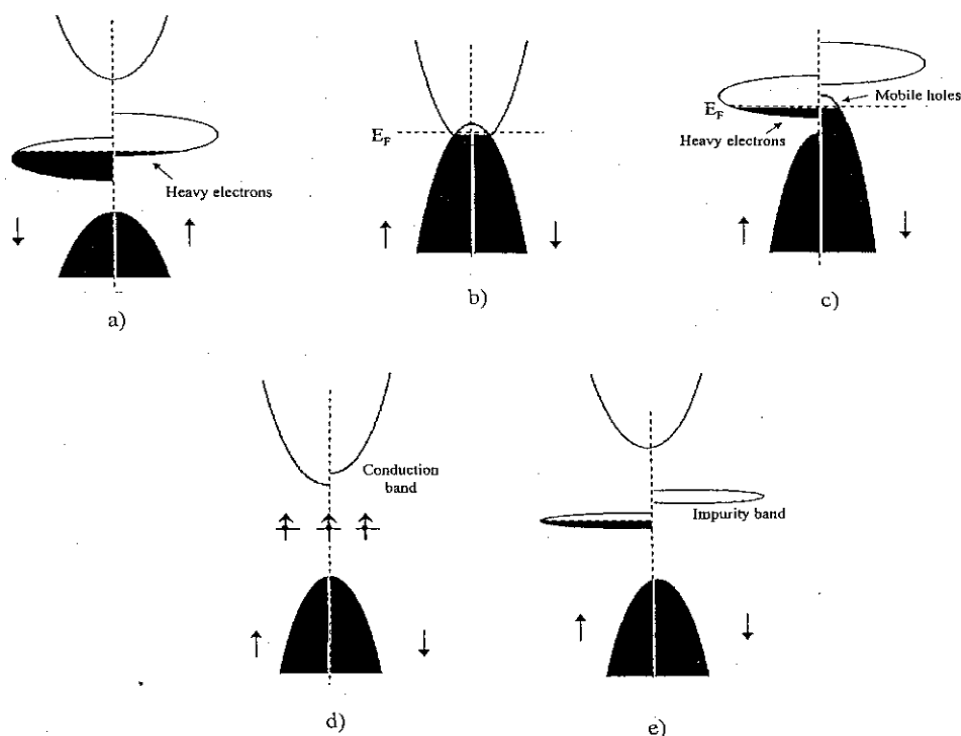


Рис.1.4. Щільність станів [7] для (a) половинних металів типу III<sub>A</sub>, в яких електрони однієї спінової поляризації рухливі, а іншої - локалізовані, (b) - напівметал, (c) - половинний метал типу IV<sub>A</sub>, і (d) - (e) два типи ферромагнітних напівпровідників.

Що стосується електронної структури феромагнітних напівпровідників (Рис.1.4d і Рис.1.4e), то вони можуть стати половинними металами тільки одним з двох способів. У першому випадку локалізовані іонні остови можуть поляризувати зону провідності або валентну зону шляхом  $s$ - $S$  обміну, створюючи спінове розщеплювання, що перевищує за величиною енергію Фермі. Наприклад,  $\text{EuO}$  і  $\text{EuS}$ , доповані  $R^{3+}$ , де  $4f^7 \text{Eu}^{2+}$  іони серцевини розщеплюють дно  $5d/6s$  зони провідності на  $0.2 \text{ eV}$ , і  $(\text{GaMn})\text{As}$ , де  $d^5$  ядра  $\text{Mn}^{2+}$  розщеплюють стелю валентної зони, створюючи  $\downarrow$  дірки.

Інша можливість полягає в тому, що домішкові атоми лежать досить близько один до одного, утворюючи вузьку зону, нестійку по відношенню до спинового розщеплення. Тоді жоден з атомів не зобов'язаний бути магнітним. Можливо, що  $(\text{La}_{0,005}\text{Ca}_{0,995})\text{B}_6$  і ФМ вуглець відносяться до цієї категорії.

Вважається, що перспективи виявлення нових композитних половинних металів вельми обмежені, однак імовірність отримання нових твердих розчинів з явно вираженими властивостями половинних металів істотно вище [7]. Наведена класифікація половинних металів показує, що  $\text{CrO}_2$  - це один з небагатьох оксидів, який однозначно можна віднести до ідеальних половинних металів, в якому можлива стовідсоткова спінова поляризація [8]. Інтерес до досліджень матеріалів зі 100% спінової поляризацією пов'язаний з можливістю створення спін-залежних пристроїв з високою ефективністю роботи. Один із критеріїв для реалізації таких пристроїв - високе значення тунельного магнітоопору в малих магнітних полях.

## 1.2. Діоксид хрому як половинний метал $I_A$ типу.

Діоксид хрому - єдиний бінарний оксид, який є спін-поляризованим феромагнітним металом. Це найпростіший і найбільш вивчений половинний метал. Він має кристалічну структуру типу рутилу просторової групи  $R4_2/mnm$  [0] з тетрагональною ґраткою Браве (Рис.1.5) з двома формульними одиницями на елементарну комірку. Вона складається з атомів  $\text{Cr}$ , в оточенні кисневих октаедрів. Кисневі октаедри орторомбічески спотворені щодо ідеальної геометрії. Тобто, апікальні атоми кисню віддалені від центрального атома хрому на декілька більшу відстань, ніж екваторіальні атоми кисню. Атоми хрому локалізовані в положеннях  $[0,0,0]$  і  $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$  в координатах решітки, а чотири атома кисню локалізовані при  $[u, u, 0]$ ,  $[1-u, 1-u, 0]$ ,  $[\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2}-u, \frac{1}{2}]$  і  $[\frac{1}{2}-u, \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2}]$ , де  $u$  -

розмірність внутрішньої координати, менша, ніж одиниця. Виміряні значення структурних параметрів становлять  $a = 4.419 \text{ \AA}$ ,  $c = 2.912 \text{ \AA}$  і  $u = 0.303$  [9]  $\text{\AA}$ .

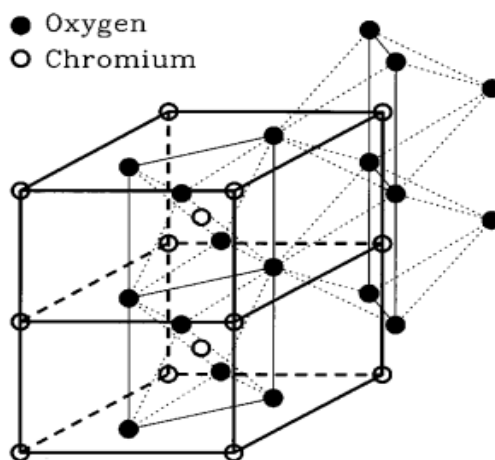


Рис.1.5. Кристалічна структура  $\text{CrO}_2$  типу рутилу [9]. Жирні суцільні і пунктирні лінії виділяють еліментарну комірку. Тонкими лініями відзначені кисневі октаедри, що оточують кожен атом хрому. Суцільні тонкі лінії в октаедрах виділяють екваторіальні площини, а пунктирні лінії пов'язують ці площини з апікальними атомами кисню.

Формальна електронна конфігурація  $\text{CrO}_2$  ( $t_{2g}^2$ ) $^\uparrow$  для  $\text{Cr}^{4+}$ , і  $2p^6$  для  $\text{O}^{2-}$  [8], хоча має місце деяке перенесення заряду від кисню до хрому:  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{4+}$  і сильне перемішування кисневих дірок і електронних станів хрому на рівні Фермі  $E_F$  [10, 11]. На Рис.1.6 показана розрахункова щільність станів (DOS) феромагнітного  $\text{CrO}_2$  для електронів з спінами вгору  $\uparrow$  (позитивна вісь ординат) і

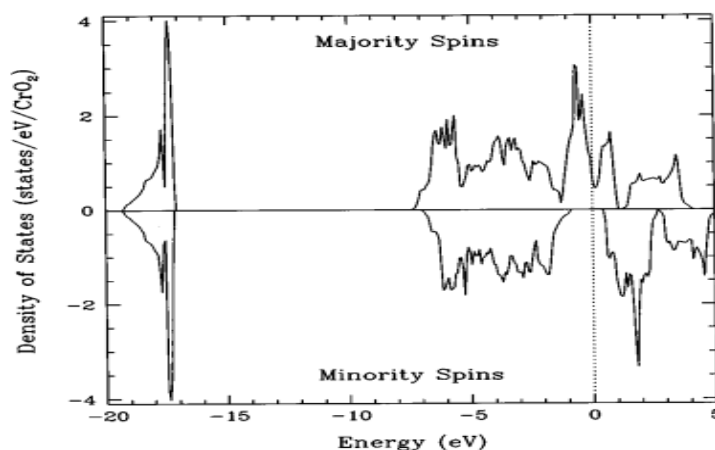
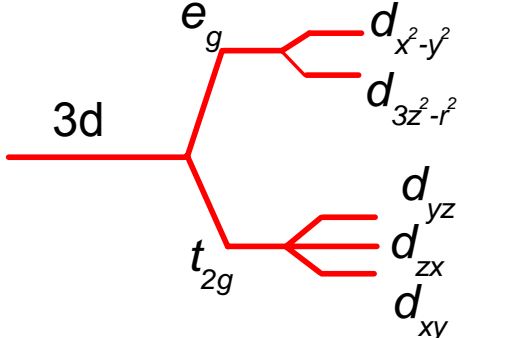
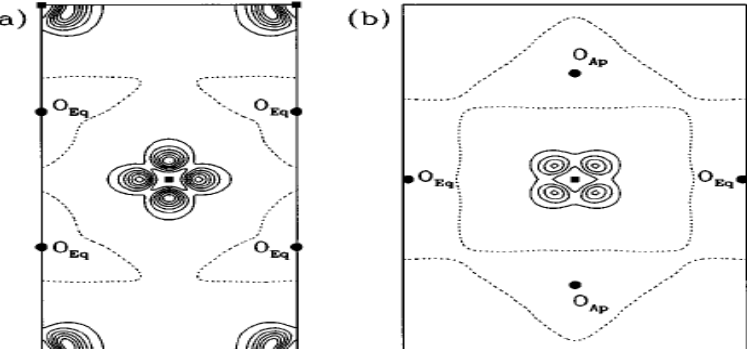


Рис.1.6. Щільність станів феромагнітного  $\text{CrO}_2$  для електронів з спінами вгору  $\uparrow$  і вниз  $\downarrow$ . Стани зі спінами вгору (вниз) побудовані уздовж позитивної (негативної) ординати. Пунктирною лінією відзначена енергія Фермі.



електронів з спінами вниз  $\downarrow$  (негативна вісь ординат).

Видно, що рівень Фермі перетинає зони зі спінами, спрямованими вгору ( $\uparrow$ ) поблизу локального мінімуму DOS і лежить всередині щілини для електронів з спінами, спрямованими вниз ( $\downarrow$ ). Таким чином, згідно з розрахунками в наближенні локальної спінової щільності (LSDA)  $\text{CrO}_2$  є половинним металом, як вперше і було показано в роботі [12] Schwarz. Розрахунки дають повний магнітний момент, рівний  $2\mu_B/\text{CrO}_2$ . Цей результат узгоджується з експериментальним значенням на формульну одиницю, отриманим з вимірів намагніченості насичення  $\text{CrO}_2$ . Він майже повністю визначається внеском спинів. Дійсно, як показано в [12], розрахунковий орбітальний внесок становить лише кілька відсотків. Щільність станів зі спінами, спрямованими вгору, на рівні Фермі становить 0,69 станів/eV/ $\text{CrO}_2$ . На Рис.1.6 вузька зона, що розташована приблизно при -17 eV, відповідає  $2s$  станам кисню. Вона ідентична для обох напрямків спина, тому не дає вкладу в спінову щільність. Ненульова спінова густина виникає за рахунок розщеплення широких зон обмінною взаємодією приблизно на 1,8 eV поблизу і вище рівня Фермі. Ці зони включають головним чином  $3d$  стани хрому в конфігурації  $t_{2g}$  і розташовані трохи вище по енергії (приблизно на 2,5 eV) за рахунок розщеплення кристалічним полем  $e_g$  зони хрому (див. Рис.1.7). Обмінне розщеплення зрушує  $d$ -зони зі спінами вниз  $\downarrow$  вище рівня Фермі. Зона  $t_{2g}$  зі спінами вгору заповнена на 2/3. Рівень Фермі лежить всередині псевдощілини в різноманітних  $t_{2g}$  станах між  $d_{yz}\pm d_{zx}$  зонами хрому.

	
<p>Рис.1.7. Розщеплення <math>3d</math> станів Cr.</p>	<p>Рис.1.8. Спінова густина <math>\text{CrO}_2</math> в:          (а) екваторіальній площині кисневих октаедрів і (b) в площині октаедрів, що містять два екваторіальних і два апікальних атома кисню.</p>

Контурні графіки для спінової щільності  $s(\vec{r}) = n_{\uparrow}(\vec{r}) - n_{\downarrow}(\vec{r})$  показані на Рис.1.8 для двох поперечних перерізів кристала. На Рис.1.8а показана площина, утворена екваторіальними атомами О і атомом Cr. На Рис.1.8b показана перпендикулярна площина, що включає два екваторіальних і два апікальних атома О. Суміжні контурні рівні розділені на  $0,3 \mu_B$  на формульну одиницю. Области нульовий щільності відокремлені пунктирними лініями. Положення атомів Cr і О позначені квадратами і кружками відповідно. Апікальні і екваторіальні атоми О позначені індексами. Рис.1.8 показує, що спінова густина сильно локалізована навколо атомів Cr і, що вона визначається майже виключно  $3d$  станами Cr. На Рис.1.8а видно, що розподіл спінової щільності має форму листа конюшини для функції  $d_{xy}$ . Добре відомо, що кристалічне поле, створюване октаедром оточуючих атом  $d$ -металу негативних зарядів, розщеплює  $d$  стани іонів перехідних металів, на три  $t_{2g}$  стани ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ) що лежать нижче і два  $e_g$  стани ( $d_{x^2 - y^2}$ ), що лежать вище (Рис.1.7). З Рис.1.8b видно, що присутні також компоненти  $d_{xz}$  та  $d_{yz}$  спінової щільності. Щільність розподілу  $d_{xz}$  становить приблизно  $\frac{1}{2}$  щільності  $d_{yz}$ . Стани  $e_g$  не дають помітного внеску в загальну спінову щільність в  $CrO_2$ .

### 1.3. Магнітні властивості $CrO_2$ .

Згідно з літературними даними температура Кюрі діоксиду хрому  $T_C$  лежить в інтервалі  $392 \div 396$  К. При низьких температурах феромагнітний момент  $\sigma = 133 \text{ Ам}^2/\text{кг}$  (при  $B(J) = 0,824 \text{ Т}$ ) відповідає повному магнітному моменту  $2,0 \mu_B$  на формульну одиницю [13], очікуваному для половинних металів. В літературі є свідчення того, що в дійсності магнітний момент діоксиду хрому ближче до  $2,1 \mu_B$ . Але при цьому має місце компенсуючий момент кисню  $-0,1 \mu_B$  на формульну одиницю. Така компенсація є наслідком ковалентного зв'язку (змішування)  $t_{2g}$  станів хрому і  $2p$  станів кисню [14, 15].

Температурна залежність намагніченості при температурі істотно нижчою, ніж  $T_C$  слідує закону Блоха  $T^{3/2}$  [16] де  $B = 3,4 \times 10^{-5} \text{ К}^{-3/2}$

$$M(T) = M(0)(1 - BT^{3/2}) \quad (2)$$

Стала жорсткості спінової хвилі  $D$ , оцінена з величини параметра  $B$ , становить приблизно  $150 \text{ meV} \cdot \text{Å}^2$ , що вказує на збудження нормальних феромагнітних спінових хвиль. Ці збудження реєструються в експериментах зі

спостереження феромагнітного резонансу в тонких плівках [17]. Локалізовані стани  $d_{xy}$  іонного кістяку зі спіном  $S = 1/2$  пов'язані з електронами провідності ( $d_{yz} + d_{zx}$ ) обмінною взаємодією з енергією  $J_H \sim 1$  еВ на вузлі, згідно з правилом Хунда. В результаті формуються спини атома хрому  $S = 1$ , які потім зв'язуються подвійною обмінною взаємодією і феромагнітною суперобмінною взаємодією. Внутрішньо притаманна епітаксialним плівкам  $\text{CrO}_2$ , вирощеним на (100) площині підкладки  $\text{TiO}_2$ , магнітокрystalлічна анізотропія з легкої віссю  $c$  становить при кімнатній температурі  $K_1 = 2,7 \cdot 10^5$  ерг/см<sup>3</sup> [18].

#### 1.4. Резистивні властивості $\text{CrO}_2$ .

Залишковий питомий опір  $\text{CrO}_2$ , виміряний на монокристалічних зразках або на плівках високої якості, становить  $\rho_0 = \sim 10^{-8}$  Ом·м [13, 14, 19, 20, 21], а відношення питомих опорів  $\rho(300 \text{ K})/\rho_0 = 140$  [22]. Нижче 50 К  $\text{CrO}_2$  поводить себе як досить хороший метал з питомим опором, який слабо залежить від температури (Рис.1.9, 1.10).

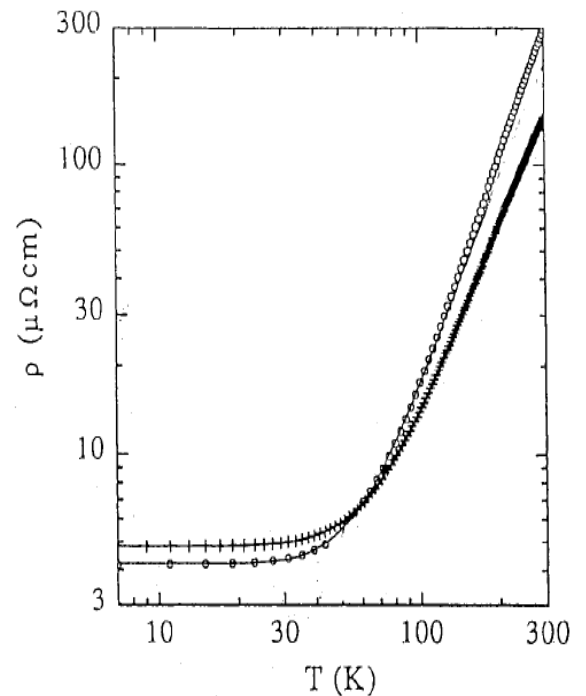
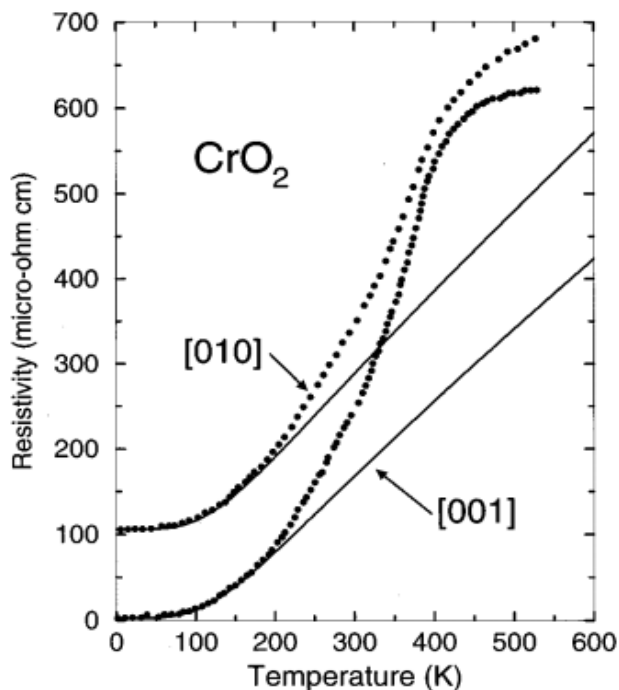


Рис.1.9. Температурна залежність питомого опору монокристалічного  $\text{CrO}_2$  [19]. Дані для залежності питомого опору тонких напрямку [010] зрушені вгору на 100 мкОм·см плівок  $\text{CrO}_2$  [20].

щоб уникнути накладення. Суцільні криві – припасування до функції Блоха-Грюнайзена.

Для зразка з залишковим питомим опором  $\rho_0 = 4 \cdot 10^{-8}$  Ом·м середня довжина вільного пробігу електронів становить  $l \approx 90$  нм. [0]. При низьких температурах  $\rho(T)$  добре описується законом Блоха-Грюнайзена (Рис.1.9) і при  $T \leq 30$  К опір  $\text{CrO}_2$  наближається до залишкового. Вище температури Кюрі ( $T_C$ ) величина нахилу  $d\rho/dT$  змінюється. При цьому досягається максимум питомого опору  $\rho = 6$  мкОм·м, який відповідає середній довжині вільного пробігу 0,1 нм, що характерно вже для поганого металу. В цьому випадку  $\text{CrO}_2$  можна назвати металом тільки в тому сенсі, що  $d\rho/dT > 0$ . Якщо припустити, що спінове розщеплення зберігається і вище  $T_C$ , середня довжина вільного пробігу складе  $\approx 0,5$  нм, що є трохи більше межатомної відстані.

Температурна залежність опору епітаксійних плівок  $\text{CrO}_2$  (100), осаджених на підкладку  $\text{TiO}_2$  (100), вивчалася також в роботі [21] де було встановлено, що при низьких температурах ( $T \leq 40$  К) виконується залежність  $\rho(T) \cong \rho_0 + A \cdot T^\alpha$ , де  $\alpha \approx 3$ . У звичайних слабких феромагнетиках при низьких температурах часто спостерігається залежність  $\rho(T) \propto T^2$  за рахунок процесів одномагнетонного розсіювання [24, 25]. Найбільш імовірною причиною квадратичного вкладу температури [26, 27] в збільшення питомого електроопору є одномагнетонні процеси розсіювання з перевертанням спину.

Для ідеального половинного металу одномагнетонне розсіювання в основний стан заборонено через неможливість перекидання спину електрона, тому в роботі [28] для низьких температур була запропонована залежність  $\rho(T) \propto T^{4,5}$  для двухмагнетонних процесів, яка заснована на моделі жорсткої зони і з огляду на поведінку нежорстких зон, була отримана залежність  $\rho(T) \propto T^3$ , яка узгоджується з експериментальними даними роботи [21] при  $T < 40$  К. Раніше в роботі [17] для описання експериментальних даних температурної залежності опору епітаксійних плівок  $\text{CrO}_2$ , вирощених шляхом термічного розкладання під високим тиском, також використовувалась феноменологічна формула:  $\rho(T) \cong \rho_0 + A \cdot T^\alpha \cdot \exp(-\Delta/T)$ , де  $A \approx 33$  Ом·м/К<sup>2</sup> і  $\Delta \approx 80$  К. В експерименті була отримана величина  $\Delta > \Delta_{sf}$  (де  $\Delta_{sf} \approx 0,3$  еВ – характерна енергія для спин-флор процесів). Використання цієї формули для  $\rho(T)$  в епітаксійних плівках  $\text{CrO}_2$  цілком зрозуміле, проте, як виявилось в роботі [21],  $\rho(T) \propto T^3$  підходить краще, особливо в області низьких температур.

Ефект Холла в  $\text{CrO}_2$  є сумою звичайного і аномального членів  $\rho_H = R_0 B + R_S \mu_0 M$ . Аномальний член переважає в Холловському опорі при  $T > 150$  К;  $R_S$  змінюється як  $T^4$  в інтервалі  $40 \div 300$  К. Це вказує на механізм бокового стрибка (side-jump) для якого  $R_S \propto \rho^2$  [21]. Нормальний ефект Холла переважає при  $T < 80$  К [21, 29]. Цікавою особливістю є зміна нахилу від позитивного до негативного при збільшенні магнітного поля до деякого критичного значення, яке дуже сильно залежить від технології обробки зразка. Якщо інтерпретувати таку поведінку в рамках простої двухзонної моделі, то позитивний нахил відображає наявність високорухливих дірок при низьких полях, які переходять в режим сильного поля  $\omega_c \tau = \mu B > 1$  вище критичного поля, де  $\mu$  - рухливість. Таким чином, в ефекті Холла переважають більш численні електрони. Двухзонний аналіз дає  $\mu_p = 0,25$  Тл<sup>-1</sup> і  $\mu_e = 0,01$  Тл<sup>-1</sup>. Обидві рухливості мають однакову температурну залежність:  $\mu(0)/\mu(T) = 1 + \Delta T^2 e^{-\Delta/T}$ , де  $\Delta = 80$  К [21]. Аналіз з використанням двухзонної моделі є спрощеним розглядом з урахуванням складної поверхні Фермі, але суттєвою особливістю є рухливі дірки  $O(2p)$  і важкі електрони  $Cr(t_{2g})$ .

### 1.5. Магніторезистивні властивості $\text{CrO}_2$

Зміна режиму провідності при низьких температурах чітко виявляється і в поведінці магнітоопору [21, 22]. Власні (intrinsic) властивості  $\text{CrO}_2$  краще спостерігати на ненапружених плівках з невеликим залишковим електроопором. Для таких плівок магнітоопір (МО) при  $T > 300$  К негативний, ізотропний, лінійно залежить від температури і складає менше 1%/Т [30]. Природа цього МО пов'язана зі зменшенням розсіювання на спиновій неупорядкованості в міру збільшення намагніченості, індукованої зовнішнім магнітним полем. При низьких температурах великий позитивний перпендикулярний МО (поле перпендикулярно плівці) і поперечний (поздовжний) МО (поле паралельно плівці) змінюється  $\propto B^2$ , що є наслідком високої рухливості і великої довжини вільного пробігу носіїв заряду [21, 22]. Найбільш повно магніторезистивні властивості  $\text{CrO}_2$  були досліджені на епітаксійних і полікристалічних плівках. В роботі [21]

досліджувалися плівки з температурою Кюрі  $390 \div 395$  К, вирощені епітаксійно на монокристалічних підкладках  $\text{TiO}_2$  (100). Плівки мали магнітну анізотропію.

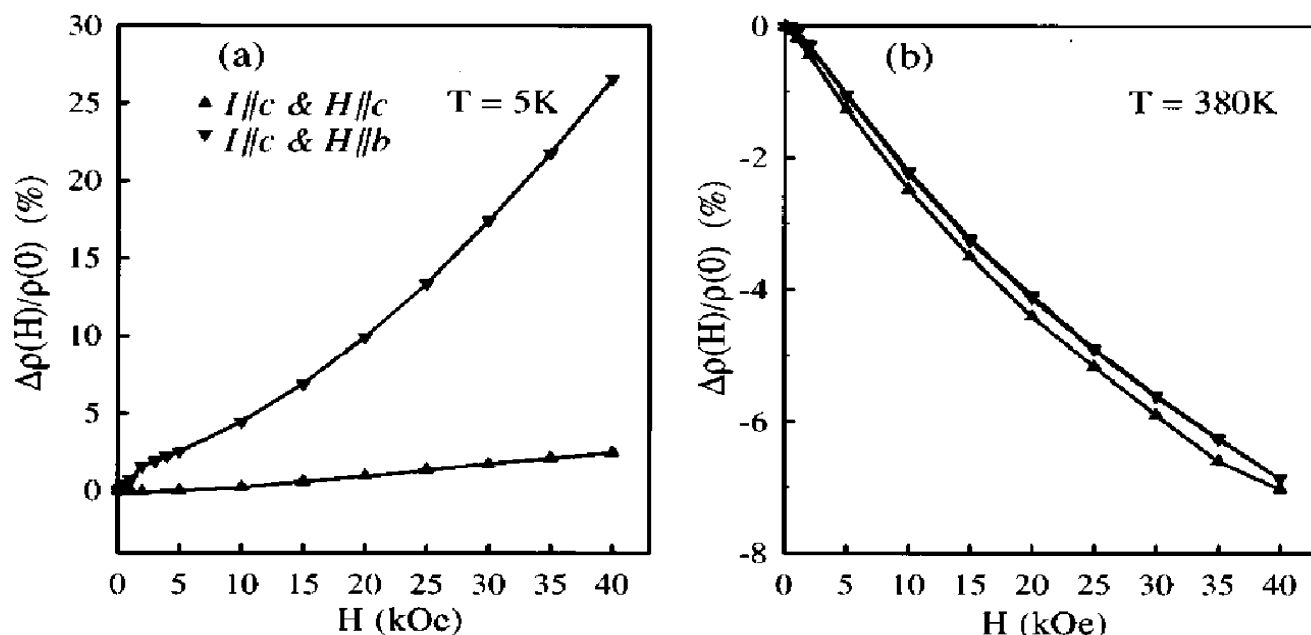


Рис.1.11. Поздовжній ( $H \parallel c$ ) і поперечний ( $H \parallel b$ ) МО плівок  $\text{CrO}_2$  з товщиною 4000 Å, вимірюваний при: (a)  $T = 5$  К, (b)  $T = 380$  К. Струм був спрямований уздовж осі  $\bar{c}$  [22].

Рис.1.11 демонструє МО плівок  $\text{CrO}_2$ . При  $T = 5$  К МО є позитивним,  $\propto B^2$ , і в поперечній геометрії сягає  $\approx 6\%/T$ . У поздовжньої геометрії МО становить  $\approx 0,5\%/T$ . При  $T = 380$  К негативний МО становить  $\approx 1,75\%/T$ .

Позитивний МО при низьких температурах ймовірно пов'язаний з ефектом Лоренца, що зазвичай спостерігається в металах при низьких температурах. Негативний МО при високих температурах пояснюється придушенням спинові невпорядкованості магнітним полем, яка досягає максимального значення поблизу температури Кюрі.

Магнітоопір текстурованих плівок  $\text{CrO}_2$ , отриманих шляхом хімічного осадження на підкладку, вивчався в роботах Сузукі і Тедроу [31, 32]. Струм був спрямований паралельно кристаллографічeskой площині (100). В роботі [31] вимірювався поздовжній і поперечний магнітоопір плівки товщиною 0,8 мкм, осадженої на підкладку з  $\text{ZrO}_2$ . Вимірювання проводилися в інтервалі температур  $0,55 \div 380$  К в магнітних полях до 10 Т.

При  $T > 200$  К для обох орієнтацій поля МО був негативним і лінійно залежав від поля до  $B = 3$  Т, зменшуючись з температурою (Рис.1.12а). При  $T < 200$  К поздовжній МО стає нелінійним (Рис.1.12б) до  $B = 3,5$  Т, а його

величина збільшується зі зниженням температури. Максимальні значення негативного МО становили  $\approx 1,4\%/T$  при  $T = 380$  К і  $\approx 4\%/T$  при  $T = 4,2$  К.

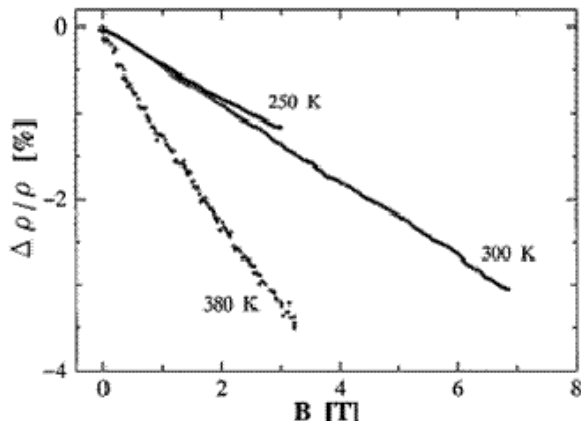


Рис.1.12а. Поздовжній МО при високих температурах [31].

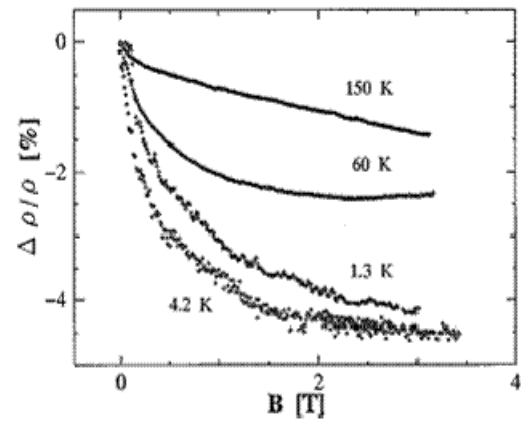


Рис.1.12б. Поздовжній МО при низьких температурах [31].

Рис.1.12б показує, що негативний поздовжній МО знову починає зменшуватися при  $T < 5$  К. Це область температур, в якій вимірювання питомого опору показують відсутність магнетонних збуджень і/або спінових флуктуацій. Аналогічна поведінка також спостерігалася в напівметалевих феромагнетиках  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,175, 0,2$ ) [31]. Зменшення величини магнітоопору при  $T < 5$  К узгоджується зі зникненням спін-фліп розсіювання.

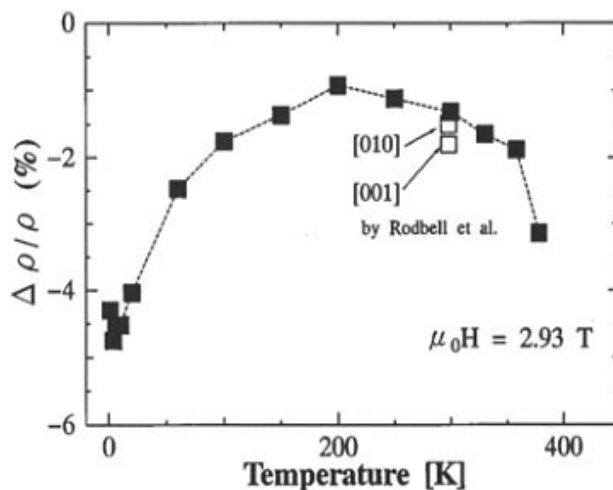


Рис.1.13а. Температурна залежність поздовжнього МО текстурованої плівки  $\text{CrO}_2$  на підкладці  $\text{ZrO}_2$  при  $B = 2,93$  Т [31].

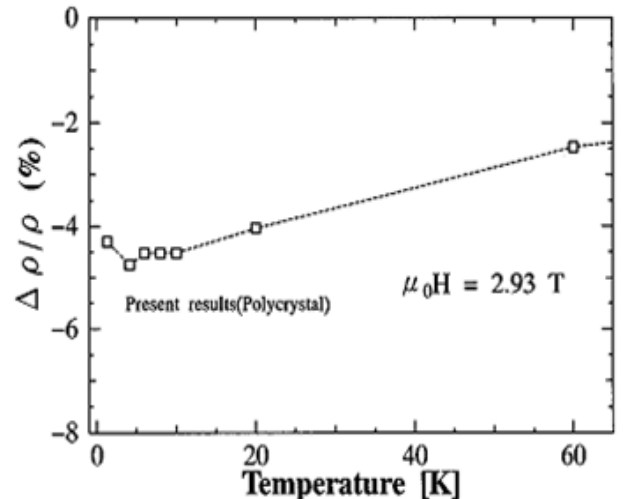


Рис.1.13б. Температурна залежність поздовжнього низькотемпературного МО при  $B = 2,93$  Т [31].

Температурна залежність поздовжнього МО в полі 2,93 Т демонструє збільшення при низьких температурах і максимум при  $T \sim 200$  К (Рис.1.13а).

Оскільки температура Кюрі дослідженої плівки була 390 К з Рис.1.13 важко зрозуміти, чому  $\text{CrO}_2$  має максимум МО не при  $T_C$ , як це можна було б очікувати при інтерпретації його як самодопованого феромагнетика з подвійним обміном [11]. Дані Rodbell від 1966 р. [20] були частково відтворені Suzuki і Tedrow в 1998 році [31] (Рис.1.13б).

У поперечної орієнтації магнітне поле було орієнтоване перпендикулярно току і площині плівки. На Рис.1.14а і Рис.1.14б показана магнітополева залежність поперечного МО при високих і низьких температурах. Виявилось, що польова і температурна залежності поперечного МО аналогічні залежностям в поздовжньому полі при  $B < 3$  Тл. Характер поведінки МО при низьких температурах в поперечному полі представлений на Рис.1.14б. Для високих полів величина МО зменшується при збільшенні поля  $\propto B^2$ , відображаючи циклотронний рух електронів провідності.

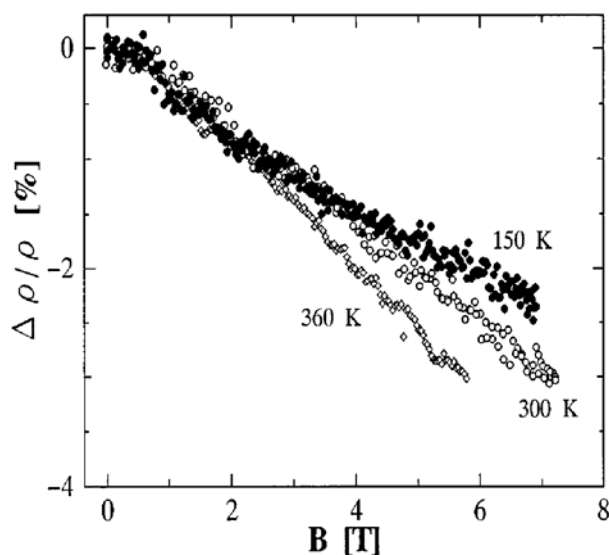


Рис.1.14а. Високотемпературний поперечний МО при ( $B \leq 7$  Т) [31].

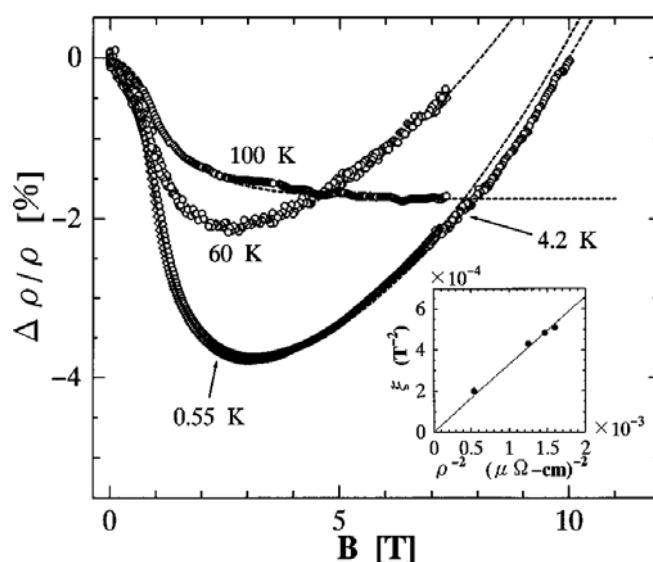


Рис.1.14б. Низькотемпературний поперечний МО при ( $B \leq 10$  Т) [31].

Пунктирні лінії – результат припасування. На вставці показаний коефіцієнт циклотронного орбітального руху в функції зворотнього квадрату питомого опору.

В роботі [32] при  $T = 1,3$  К вивчалася залежність поздовжнього МО плівок  $\text{CrO}_2$ , осаджених на підкладці  $\text{TiO}_2/\text{Sr}$  (111), від невеликої зміни кута між прикладеним полем і площиною підкладки. Плівки мали змішану текстуровану структуру типу рутилу з орієнтаціями кристалітів  $\langle 100 \rangle$  і  $\langle 110 \rangle$ , спрямованими перпендикулярно площині підкладки. Виявилось, що зміна орієнтації підкладки на  $10^\circ$  викликає зменшення величини поздовжнього МО на 25 % при  $B = 3$  Т



(Рис.1.15). Це означає, що саме орієнтація кристалітів  $\langle 110 \rangle$  сильно впливає на МО, оскільки зміна циклотронного орбітального руху електронів повинна бути малою при цих кутах. Збільшення МО в два рази в порівнянні з плівкою  $\text{CrO}_2$ , що має тільки одну текстуру (100), і кутова залежність МО означає сильний вплив орієнтації кристалітів на величину МО. Максимальна величина  $\text{МО} \approx 1,7\%/T$  при  $T = 1,3 \text{ K}$  в [32] була отримана для орієнтації поля вздовж площини плівки (100). Зміна знаку МО на негативний для текстурованих плівок  $\text{CrO}_2$  [30, 31] при низьких температурах, може бути пов'язана з впливом кордонів зерен, тоді як в монокристалічних плівках [20] діє тільки один механізм МО – спін-орбітальний рух електронів в поперечному магнітному полі.

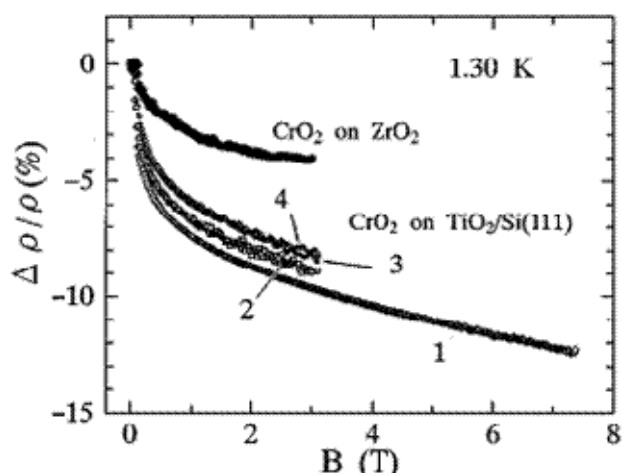


Рис.1.15. Малокутова зміна поздовжнього МО при 1,3 К. Криві 1, 3, 4 - поздовжній МО для нахилів  $0^\circ$ ,  $+10^\circ$  і  $-10^\circ$  щодо прикладеного поля відповідно. Крива 2 - результат для нахилів  $\pm 5^\circ$ . Для порівняння наводяться дані для текстурованої плівки  $\text{CrO}_2$  (100), осажденої на підкладку з  $\text{ZrO}_2$  (верхня крива) [32].

В роботі [33] досліджувався вплив конфігурації магнітних доменів на МО вузьких (шириною  $0,5 - 5 \text{ мкм}$ ) епітаксійних плівок  $\text{CrO}_2$  (100), вирощених на підкладці  $\text{TiO}_2$  (100), і орієнтованих уздовж різних кристалографічних напрямків. Конфігурація намагніченості при різних орієнтаціях плівки досліджувалася за допомогою магніто-силового мікроскопа (MFM). MFM дослідження показали формування однодоменного стану в разі легкої структури (плівка орієнтована уздовж осі легкого намагнічування), і формування страйпової доменної конфігурації для важкої структури (коли плівка була орієнтована уздовж осі важкого намагнічування). Щоб дослідити взаємодію між різними вкладками анізотропії в плівках  $\text{CrO}_2$ , були вивчені процеси перемагнічування як легких, так

і важких структур шляхом вимірювання МО для різних орієнтацій магнітного поля. Рис.1.16 показує МО при  $T = 4,2$  К для плівки шириною 2 мкм, орієнтованої уздовж осі легкого намагнічування. Магнітне поле було прикладено як паралельно (Рис.1.16а) так і перпендикулярно (Рис.1.16б) напрямку  $\langle 001 \rangle$ . На Рис.1.17

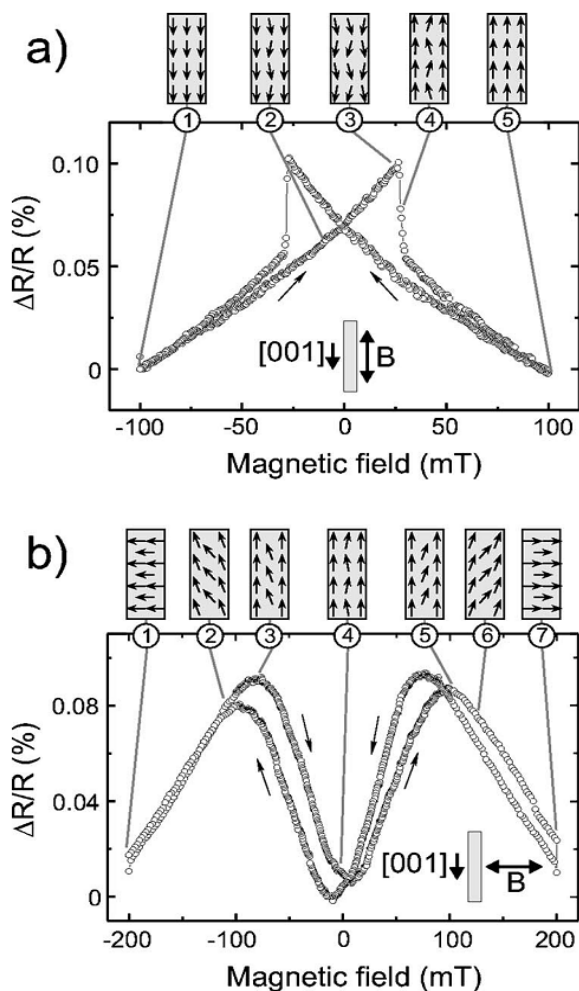


Рис.1.16. Польова залежність МО плівки шириною 2 мкм, орієнтованої уздовж легкої осі. Магнітне поле орієнтоване: (а)  $\parallel \langle 001 \rangle$ , (б)  $\perp \langle 001 \rangle$ .

$T = 4,2$  К. Схеми на верхній стороні кожного графіка показують різні конфігурації намагнічування в процесі перемагнічування.

та ж залежність показана для плівки, орієнтованої уздовж осі важкого намагнічування. Процеси перемагнічування для цих двох структур помітно відрізняються. Вимірювання МО для різних орієнтацій плівок  $\text{CrO}_2$  по відношенню до зовнішнього магнітного поля і напрямів магнітокрystalлічної анізотропії показали, що процес перемагнічування епітаксійних плівок  $\text{CrO}_2$  дуже

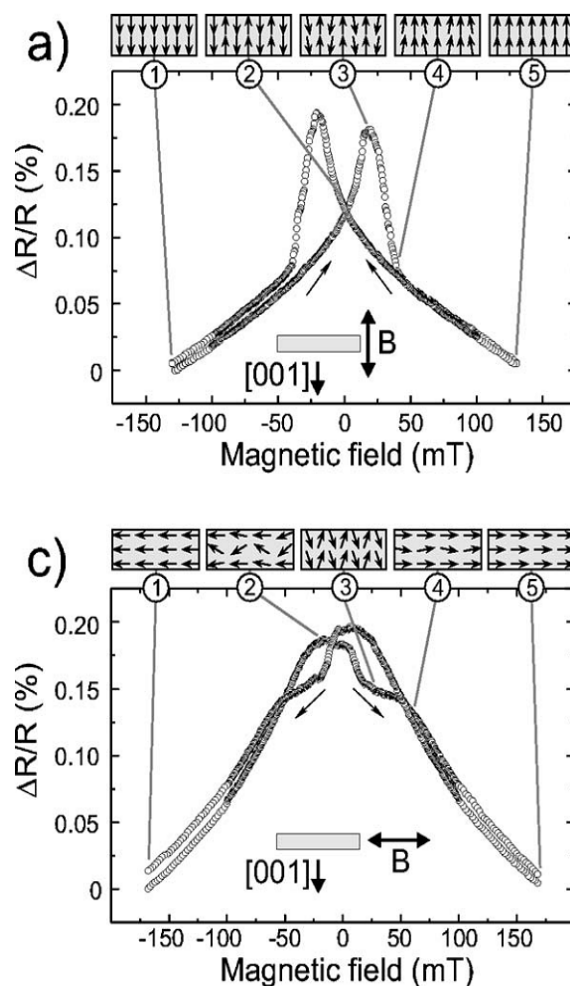


Рис.1.17. Польова залежність МО плівки шириною 2 мкм, орієнтованої уздовж важкої осі. Магнітне поле орієнтоване: (а)  $\parallel \langle 001 \rangle$ , (с)  $\perp \langle 001 \rangle$ .

чутливий до взаємодії між анізотропією форми, магнітокрісталічної анізотропії, і зєєманівської енергії магнітних моментів.

В [33] показано, що МО плівки  $\text{CrO}_2$  з магнітокрісталічною анізотропією, що діє перпендикулярно анізотропії форми і зовнішнього магнітного поля, не може бути пояснений без урахування того, що плівка  $\text{CrO}_2$  складається з різних кристалітів, кожен з яких має мікроскопічні магнітні легкі осі, злегка нахилені відносно макроскопічної легкої осі суцільний плівки  $\text{CrO}_2$ . Вимірювання температурної залежності МО як на легких, так і на важких структурах показали, що при низьких температурах переважає міжзеренний тунельний магнітоопір, а при підвищених температурах він замінюється анізотропним МО. Істотно, що при  $T = 4,2$  К, для плівки, орієнтованої уздовж легкої осі, як і в роботі [21], спостерігався позитивний МО при  $B \perp J$  і  $B \perp$  довгої осі плівки. У разі  $B \parallel J$  і  $B \parallel$  довгої осі плівки спостерігався позитивний МО в малих полях і негативний МО при збільшенні поля. Максимальне значення негативного МО в останньому випадку досягало  $\sim 0,75\%/T$ . При орієнтації плівки уздовж важкої осі від'ємний МО досягал  $\sim 0,96\%/T$  при  $B \parallel (001)$  і  $0,1\%/T$  при  $B \perp (001)$ .

Наведений огляд експериментальних досліджень транспортних властивостей діоксиду хрому показує, що він має металевий тип провідності з невеликим залишковим опором, притаманним для хороших металів. При цьому, незважаючи на високу спінову поляризацію, чистий  $\text{CrO}_2$  має дуже незначний магнітоопір, який залежить від магнітокрісталічної анізотропії, анізотропії форми зразка і напрямку зовнішнього магнітного поля. Виміряні транспортні властивості  $\text{CrO}_2$  відповідають розрахункам зонної структури.

Більш високі величини МО можна отримати, в магнітних тунельних структурах створених на основі ФМ матеріалів з 100% спіновою поляризацією.

### **1.6. Механізм ТМО магнітних тунельних контактів.**

Магнітний тунельний контакт є елементом різноманітних багат шарових магнітних структур, які активно вивчаються в останні роки з метою застосування в приладах наноелектроніки і спінтроніки. Це тришарова структура, що складається з двох металічних феромагнітних електродів розділених

діелектричним бар'єром. Для класичної частинки подолання бар'єру вимагає отримання додаткової енергії, але для квантово-механічної частинки існує відмінна від нуля ймовірність знаходження її по іншу сторону потенційного бар'єру. Це ілюструє Рис.1.18, на якому схематично показано тунелювання через плоский бар'єр товщиною  $d$ , електрона з енергією  $\varepsilon_F$  меншою, ніж висота бар'єру  $\varepsilon_B$ . На Рис.1.18б представлені можливі енергетичні діаграми тунельних контактів, а на Рис.1.18в – механізми тунелювання.

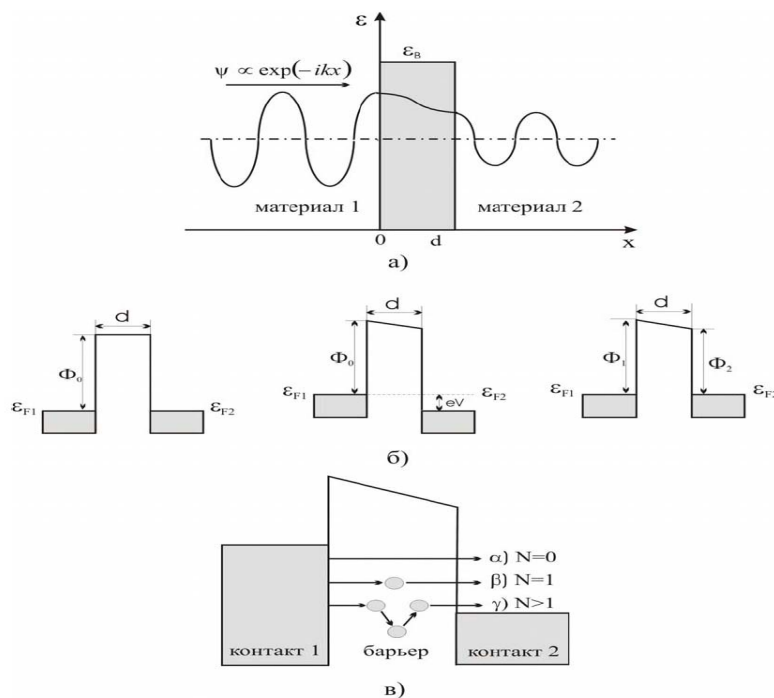


Рис.1.18. Схематичне зображення:

1. хвильової функції при тунелюванні (а),
2. енергетичних діаграм тунельних контактів (б),
3. процесу тунелювання (в):
  - $N = 0$  - просте тунелювання,
  - $N = 1$  - резонансне тунелювання через локалізований стан,
  - $N \geq 2$  - стрибки по локалізованим станам зі змінною довжиною стрибка.

Зміна опору такої структури при переорієнтації намагнічуваності у зовнішньому магнітному полі зоветься тунельним магнітоопором (ТМО):

$$TMO = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \quad (3)$$

де  $R_P$  і  $R_{AP}$  - опори контакту в разі паралельної (P) і антипаралельної (AP) орієнтації магнітних моментів відповідно. В ідеальному випадку ТМО пов'язаний зі спіноюю поляризацією [34]:

$$TMO = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \quad (4)$$

де  $P_1$  і  $P_2$  - величини спінової поляризації першого і другого електродів.

Важливу роль при тунелюванні грає якість кордонів розділу. На даний час відомо, що ступінь поляризації (і, отже, величина ТМО) визначається не стільки властивостями об'ємного феромагнетика, скільки властивостями поверхні матеріалу поблизу кордону розділу (або навіть інтерфейсу феромагнітний метал-діелектрик) шириною в декілька атомних шарів [35].

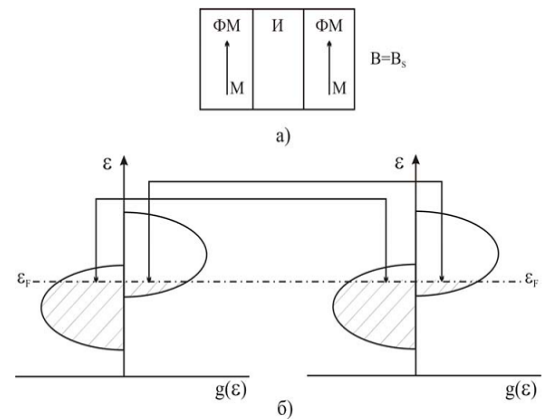
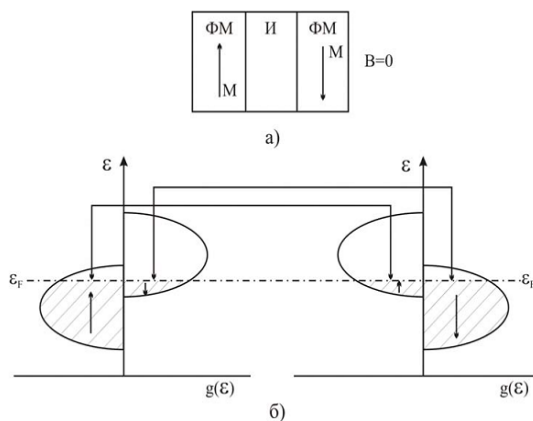


Рис.1.19. Тунельний контакт ФМ-І-ФМ (а) і енергетична структура його  $d$ -зони (б) при АФМ обмінній взаємодії ( $B = 0$ ).  
Рис.1.20. Тунельний контакт ФМ-І-ФМ (а) і енергетична структура його  $d$ -зони (б) при ФМ спарюванні ( $B = B_S$ ).

На Рис.1.19 показаний тунельний контакт (феромагнетик) - (немагнітний ізолятор) - (феромагнетик). Немагнітний ізолюючий прошарок може пропускати струм, який обумовлений квантовим тунелюванням крізь бар'єр. Цей струм дуже малий і експоненціально спадає з ростом товщини ізолюючого прошарку. За відсутності магнітного поля ФМ електроди мають протилежний напрям намагніченостей (Рис.1.19). Зона  $d$  - електронів в контактах розщеплена обмінною взаємодією, як показано на Рис.1.19б. У такій антипаралельній (АР) конфігурації намагнічених контактів можливо тунелювання електронів зі спіном вгору з великого числа станів в мале і навпаки (Рис.1.19б). Накладення магнітного поля призводить до паралельної орієнтації (Р) намагніченості ФМ електродів (Рис.1.20а). Зонна діаграма для цього випадку показана на Рис.1.20б. У паралельній конфігурації намагніченостей контактів електрони зі спіном вгору тунелюють з великого числа станів в більшу, а електрони зі спіном вниз, - з незначною кількістю станів в малу. Це призводить до того, що тунельний опір для

паралельної і антипаралельної конфігурацій намагніченості контактів різняться. Зміна опору такої структури при переорієнтації намагніченості в зовнішньому магнітному полі зветься тунельним магнітоопором (ТМО).

Вперше ефект ТМО був виявлений в 1975 році Жульєром при температурах кипіння рідкого гелію [34]. Інтерес до ефекту ТМО проявився тільки в 1995 році, коли двома групами вчених на чолі з Міядзакі і Мудерой були створені зразки, в яких ТМО проявлявся вже при кімнатних температурах. До початку двохтисячних років він становив максимум 30-50% [35, 36]. Надалі були створені плівки  $Fe \setminus MgO \setminus Fe$ , в яких при кімнатній температурі ефект ТМО досягав 200% [37, 38] і 600% [39].

### 1.7. Модель Жульєра. Модель Слончевського.

Розглянемо тунельний контакт, що складається з двох ФМ електродів, розділених тонким ізолюючим бар'єром. В ФМ металах, з яких виготовлені електроди,  $spd$  - електронні зони розщеплені обмінною взаємодією, і, отже, щільності станів для електронів з різним спіном не рівні один одному. У моделі Жульєра передбачається, що ймовірність тунелювання пропорційна добутку щільності станів електронів на правому і лівому електроді [34]. В цьому випадку провідність системи для паралельної орієнтації намагніченостей електродів буде

$$\sigma^P = A[\rho^\uparrow(\varepsilon_F)\rho^\uparrow(\varepsilon_F) + \rho^\downarrow(\varepsilon_F)\rho^\downarrow(\varepsilon_F)], \quad (5)$$

а для антипаралельної:

$$\sigma^{AP} = 2A\rho^\uparrow(\varepsilon_F)\rho^\downarrow(\varepsilon_F), \quad (6)$$

де  $A$  – константа, що експоненційно залежить від товщини бар'єру. Тоді відносний МО буде

$$\frac{\sigma^P - \sigma^{AP}}{\sigma^P} = \frac{2P^2}{1 + P^2}, \quad (7)$$

де

$$P = \frac{\rho^\uparrow(\varepsilon_F) - \rho^\downarrow(\varepsilon_F)}{\rho^\uparrow(\varepsilon_F) + \rho^\downarrow(\varepsilon_F)} \quad (8)$$

— спінова поляризація електронів в ФМ електроді.

Більш точний квантово-механічний розрахунок, виконаний Слончевським [40] в рамках моделі вільних електронів з урахуванням обмінного розщеплення,

дав таке ж вираження для відносного МО, проте з більш складною формулою для відносної спінової поляризації:

$$P = \frac{k_F^\uparrow - k_F^\downarrow}{k_F^\uparrow + k_F^\downarrow} \times \frac{\chi^2 - k_F^\uparrow k_F^\downarrow}{\chi^2 + k_F^\uparrow k_F^\downarrow}, \quad (9)$$

де  $k_F^\uparrow, k_F^\downarrow$  – хвильовий вектор електрона на поверхні Фермі для спина  $\uparrow(\downarrow)$ ; і  $\chi$  – уявний хвильовий вектор електрона всередині бар'єру, що відповідає зворотній довжині затухання хвильової функції електрона в бар'єрі.

### 1.8. ТМО в кооперативних системах магнітних тунельних контактів.

Ефекти спін-залежного тунелювання електронів проявляються не тільки в магнітних тунельних структурах, але і в кооперативних системах, - системах, що складаються з великої кількості однотипних магнітних тунельних контактів. Властивості таких систем принципово відрізняються від властивостей чистих половинних металів. Одна з переваг кооперативних систем - можливість посилення спін-залежних електронних ефектів. Перспективними матеріалами, для дослідження явищ, викликаних спін-залежним електронним транспортом в кооперативних магнітних системах є гранульовані магнітні матеріали, в яких ФМ гранули розділені тонкими діелектричними прошарками. Ці прошарки грають роль тунельних бар'єрів, формуючи розгалужену мережу магнітних тунельних контактів. Опір такої системи буде залежати від намагніченостей гранул поблизу контактів [41].

Найбільш повне теоретичне пояснення магніторезистивного ефекту, пов'язаного з міжгранульним тунелюванням, було дано в роботі Хельмана і Абельса [42]. Ці автори застосували свою теорію для пояснення особливостей магнітотранспортних властивостей гранульованої плівки феромагнітного Ni. У моделі цих авторів враховувалася додаткова обмінна енергія, що виникає в разі, коли магнітні моменти сусідніх гранул непаралельні, а також те, що спін електрона зберігається при тунелюванні між гранулами. При обліку тільки лінійних членів в розкладанні для магнітної енергії вираз для магнітоопору має вигляд:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = -\frac{PJ}{4k_B T} [M^2(H, T) - M^2(0, T)], \quad (10)$$

де  $J$  — обмінна константа,  $P$  — електронна поляризація металу,  $M$  — намагніченість. Запропонована модель дає можливість прогнозувати і температурні і польові залежності величини ТМО в гранульованих магнітних плівках, що являють собою кооперативні системи магнітних тунельних контактів.

Експериментально зовнішні (extrinsic) транспортні властивості були вивчені в тунельних контактах, полікристалічних плівках, пресованих порошках і точкових контактах. Виявилось, що ТМО точкового тунельного контакту зникаюче малий. Як приклад можна розглянути тунельний контакт  $\text{CrO}_2$ /діелектрик/ $\text{Co}$ . Для ФМ частки  $\text{CrO}_2$  природний діелектричний бар'єр утворюється в процесі синтезу. Він являє собою шар антиферомагнітного оксиду  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  з температурою Нееля  $T_N = 300$  К завтовшки  $\sim 2\text{-}3$  нм [43]. Тунельні контакти  $\text{CrO}_2$ /природний оксид/ $\text{Co}$  демонструють ТМО  $\sim 1\%$  при 77 К [44] і  $8\%$  при 4,2 К [42, 43]. У той же час гранульовані плівки [45, 46] і порошкові компаунди [47, 48, 49] мають значно більший ТМО.

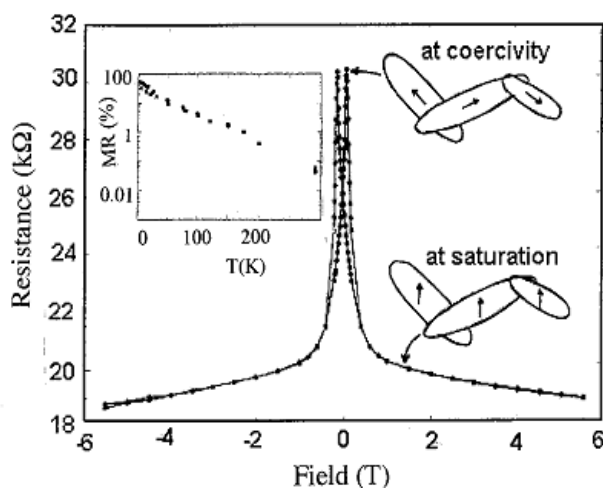


Рис.1.21. Магнітоопір пресованого порошку  $\text{CrO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . На вставці показана температурна залежність ТМО [50].

Це демонструє Рис.1.21 і графік залежності відносного ТМО від температури на вставці до Рис.1.21, на якому показані експериментальні значення ТМО пресованих порошків феромагнітного половинного металу  $\text{CrO}_2$ , розведеного діелектриком  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

### 1.9. Властивості порошкових систем половинних металів.

Перспективними матеріалами для дослідження явищ, викликаних спін-залежним електронним транспортом в кооперативних тунельних системах є порошкові системи, в яких ФМ частки з металевим типом провідності розділені



тонкими діелектричними прошарками [47]. Опір такої системи залежить від напрямку намагніченостей двох сусідніх частинок. В ідеальному випадку передача (трансмісія) електронів через тунельний бар'єр між двома напівметалевими ФМ частинками зі зміщеними зонами, змінюється як  $\cos^2(\theta_{ij}/2) = (1 + \cos \theta_{ij})/2$ , де  $\theta_{ij}$  — кут між напрямками магнітних осей двох ФМ частинок. Якщо напрямки намагніченостей частинок хаотичні ( $r$ ), то  $\langle \cos \theta_{ij} \rangle = 0$ , і максимальна величина МО, що може спостерігатися становить 50%.

$$MO = (\sigma_{\parallel} - \sigma_r) / \sigma_{\parallel} = (\rho_r - \rho_{\parallel}) / \rho_r \quad (11)$$

оскільки  $\langle \cos \theta_{ij} \rangle = \langle \cos \theta_i \rangle^2 = m^2$ , де  $m$  — відносна намагніченість системи, то, якщо моменти не повністю вишикувалися паралельно, вираз (11) зводиться до вираження  $m^2/(1+m^2)$ .

Пресовані порошки демонструють гістерезисний характер кривих МО у формі метелика. Залежність МО від поля  $H$  не насичується навіть в порівняно високих полях  $\sim 6$  Т (Рис.1.21).

Якщо припустити, що  $\rho_{\parallel}$  це екстрапольоване значення до поля  $1/H \rightarrow 0$  і прийняти  $\rho_r$  за максимальну величину опору, получимо значення МО 31% при 4,2 К [47, 48]. Для неповної поляризації трансмісія змінюється як  $P^2 \cos^2(\theta_i/2)$ . Це дає  $MO = P^2/(1+P^2)$ . Звідси випливає, що  $P = 67\%$ . Отримане значення є завищеним з двох причин: (i) в первісному (ненамагніченому) стані питомий опір вище, ніж в полі коерцитивності, тому що  $\langle \cos \theta_{ij} \rangle > 0$  при коерцитивності; (ii) має місце ненульова ймовірність тунелювання в тому випадку, якщо електроди намагнічені антипаралельно, що пов'язано зі спін-хвильовими збурдженнями. Магнітоопір повністю намагніченого порошку (aligned) перевищує 41 % [49] але це ще далеко від 100% поляризації, яку можна було б очікувати, якби в поле коерцитивності все голчасті частинки порошку  $\text{CrO}_2$  мали антипаралельно намагнічених сусідів. Однак експериментально було встановлено, що перколяційна частка таких частинок становить 0,23 [47], тому перколяційний шлях завжди буде проходити через суміш частинок 50 : 50 зі спинами  $\uparrow$  і  $\downarrow$ . Розведення  $\text{CrO}_2$  частинками  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  призводить до збільшення, як опору, так і МО (Рис.1.21). Поблизу порога перколяції МО, екстрапольований до  $T = 0$  і  $1/H = 0$  зростає до 40 %, що повинно було б відповідати значенням поляризації  $P = 82$  %.

Однак при низьких температурах за рахунок кулоновської блокади спостерігається більш повільне збільшення опору з температурою:  $\rho \propto \exp(\Delta'/T)^{1/2}$  [21, 43, 47]. Висота бар'єру  $\Delta'$  залежить від намагніченості. А в режимі намагнічування магнітоопір збільшується, оскільки в міру того, як магнітні моменти частинок шикуються паралельно, електрони знаходять більш підходящі для тунелювання частинки. Найбільш високі величини спінової поляризації були отримані в серії експериментів по Андріївському віддзеркаленню на точкових контактах  $\text{CrO}_2$  – надпровідник [50, 51, 52, 53]. У цих експериментах при низьких температурах (поблизу 1 К) для  $\text{CrO}_2$  були отримані значення спінової поляризації  $P \approx 80\% - 97\%$ .

### 1.10. Перколяційна провідність.

Перші роботи в галузі теорії протікання, - перколяції були присвячені процесам протікання рідин або газів через пористе середовище. Надалі її методи почали використовувати при моделюванні електропровідності в композитах, стрибкової провідності в напівпровідниках і так далі. На даний час теорія перколяції широко застосовується при аналізі властивостей наноматеріалів. Перколяційний струм виникає в неупорядкованих середовищах таких як гранульовані системи, що складаються з суміші декількох фаз з різною провідністю. Наприклад, гранульована система може представляти собою кооперативну систему магнітних тунельних контактів, в якій феромагнітні частинки (гранули) знаходяться в діелектричній матриці або в металевій немагнітній матриці. У першому випадку перколяційний струм виникає при зниженні температури в міру виморожування транспортних каналів. У другому випадку – при збільшенні магнітного поля в міру зменшення ймовірності тунелювання між сусідніми гранулами. Випадковим чином розподілені в нульовому полі, магнітні моменти гранул при додатку зовнішнього поля шикуються в одному напрямку (Рис.1.22). Якщо матеріал матриці відокремлює магнітні гранули одну від одної, це дозволяє уникнути металевої провідності. Але при досить тонкому діелектричному прошарку між ФМ гранулами виникає тунельний струм. На Рис.1.23 показана магнітопольова залежність опору гранульованої системи магнетик / ізолятор. Максимальний опір такої системи відповідає нульовому полю, в якому магнітні моменти гранул орієнтовані

безладно. Поступове вишикування магнітних моментів із зростанням поля збільшує ймовірність тунелювання електронів між гранулами і знижує тим самим опір системи.

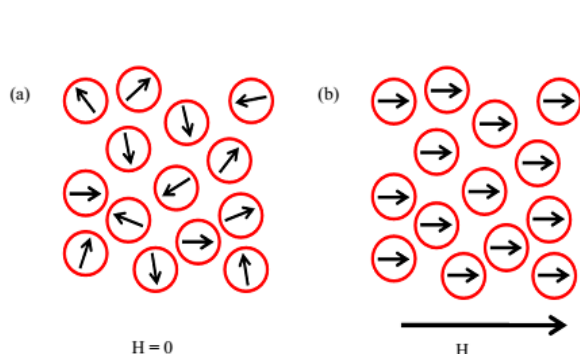


Рис.1.22. Схематичне зображення магнітних гранул (а) в нульовому полі і (б) в полі насичення.

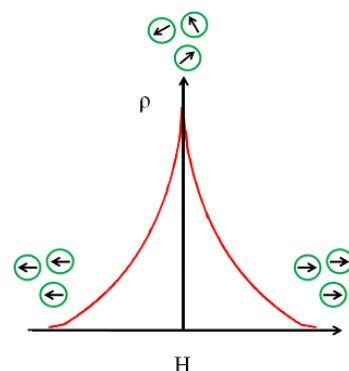


Рис.1.23. Опір гранульованої ФМ системи є максимальним в нульовому полі і зменшується з ростом поля.

В роботі [54] було проведено комп'ютерне моделювання магнітотранспортних властивостей 2D і 3D гранульованих феромагнетиків від орієнтації магнітного поля з використанням довільної сітки резисторів, де провідність  $\sigma$  між парами сусідніх гранул залежить від міжгранульної відстані  $\sigma \propto \exp(-kr)$  (тут  $k$  - міра просторового безладу, а  $r$  - довільне число  $0 \leq r \leq 1$ ). Було показано, що в режимі сильної неупорядкованості загальна провідність системи може управлятися єдиним слабким зв'язком з максимальним опором і система стає дуже чутливою до видалення довільного одиничного контакту.

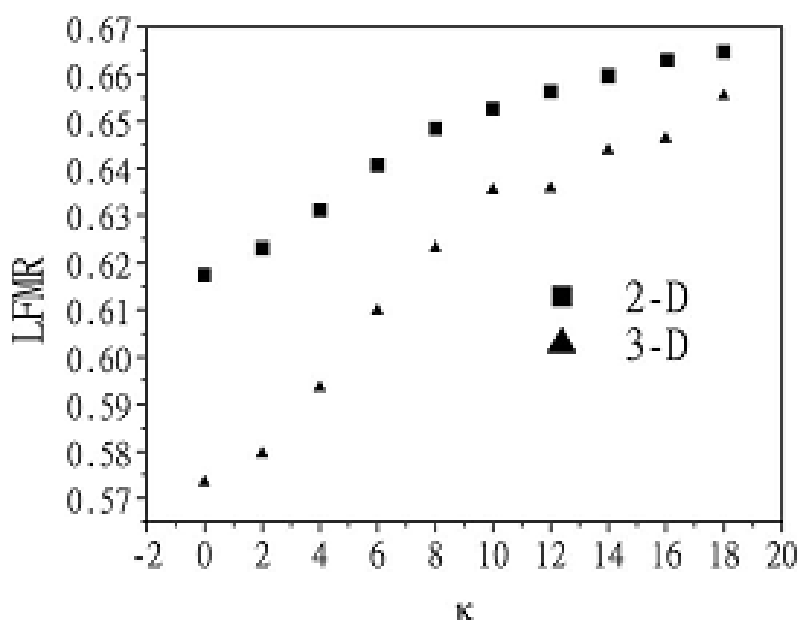


Рис.1.24. Залежність низькопольового магнітоопору (LFMR) від  $k$

для двовимірних ( $30^2$ ) і тривимірних ( $10^3$ ) систем [55].

Аналогічні результати було отримано в роботі [55]. Чисельне моделювання низькопольового магнітоопору (LFMR) і розподілу струму для ферромагнітних полуметалів випадковою сіткою резисторів показало, що існує тісний зв'язок між величиною LFMR і морфологією струму. Збільшення ступеня неупорядкованості призводить до збільшення локалізації струму. Цей процес супроводжується збільшенням LFMR. У межі сильної неупорядкованості утворюється квазіодномірний транспортний канал, а LFMR сягає максимуму.

Рис.1.24 [55] демонструє залежність LFMR гранульованих половинних металів від ступеня безладу  $k$ . LFMR зростає з ростом  $k$  і сягає максимуму при  $k \approx 18$ . Морфологія струму в системі при різних значеннях параметра безладу  $k$  показана на Рис.1.25 і Рис.1.26, де інтенсивність кольору зв'язків вказує на величину струму. Максимальному струму відповідають чорні лінії, мініимальному - зелені. Збільшення ступеню безладу веде до локалізації струму як в нульовому полі (Рис.1.25а-1.25с), так і в скінченному зовнішньому полі  $H = H_{\text{зовн}}$  (Рис.1.26а-1.26с).

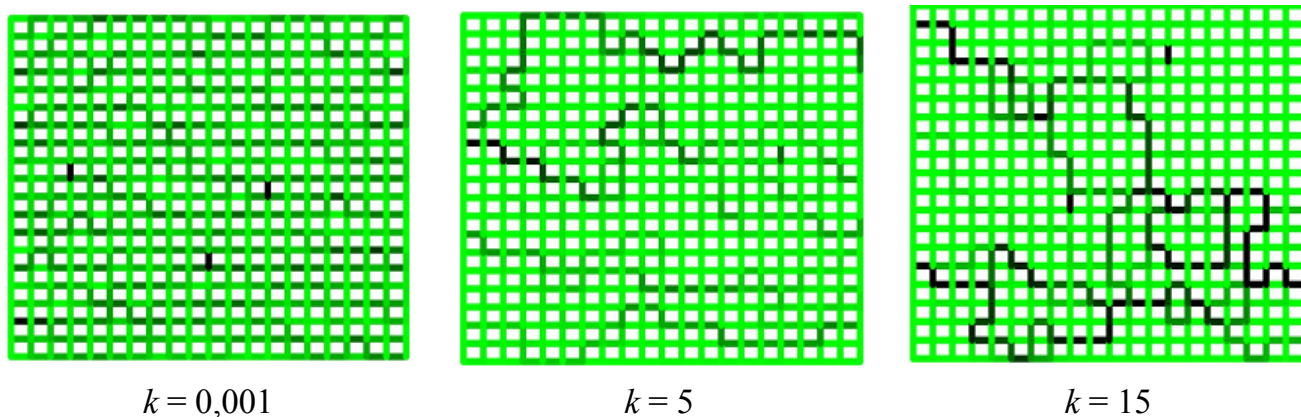
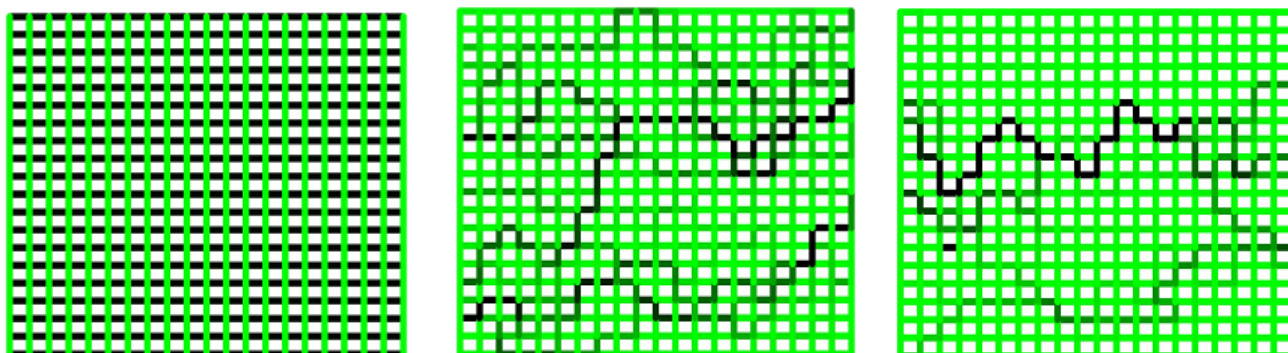


Рис.1.25. Морфологія струму в системі при  $H = 0$  і різних значеннях параметра  $k$ .



$$k = 0,001$$

$$k = 5$$

$$k = 15$$

Рис.1.26. Морфологія струму в системі при  $H = H_{\text{зовн}}$  і різних значеннях параметра  $k$ .

Електропровідність в системах, що представляють собою складне поєднання провідячої і непровідячої фази, визначається двома механізмами: перколяції в безперервних каналах непровідячої фази і/або тунелювання між ізольованими металічними гранулами (зернами). У піонерських роботах, присвячених дослідженню таких систем, ці два механізми розглядались окремо. Визнано, що гігантський магнітоопір (ГМО) виникає за першим сценарієм [56], тоді як ТМО є наслідком механізму тунелювання [40, 57, 58].

Оскільки теорії, запропоновані для пояснення електричної провідності в діелектричному режимі враховували тунелювання тільки між однією парою сусідніх частинок, зв'язок глобальної електропровідності сітки тунельних контактів з ТМО в цих роботах не обговорювалася, і ТМО в цих моделях [40, 57, 58] не залежить від повного опору системи. Такий результат не узгоджується зі спостереженнями посилення LFMR, а також з появою максимуму LFMR поблизу порогу перколяції. В роботі [55], ґрунтуючись на розрахунках залежності LFMR і морфології струму від ступеня безладу прийшли до висновку, що поява максимуму LFMR поблизу порогу перколяції в композитах половинних металів [45, 59, 60] є наслідком локалізації струму і прямо пов'язана з транспортом в квазіодномірному провідному каналі. Таким чином, моделювання магнітотранспортних властивостей неупорядкованих половинних металів випадковою сіткою резисторів виявило перколяційний механізм LFMR в цих системах. Показано, що посилення LFMR в композитних половинних металах відбувається за рахунок локалізації струму, а максимум LFMR поблизу порогу перколяції є наслідком переносу заряду по квазіодномірному шляху.

Нарешті, в роботі [61] виконані вимірювання МО гранульованих ферромагнетиків з розмірами менше 0,5 мкм, що містять невелику кількість зерен (приблизно до 100). У порівнянні з макроскопічними зразками такі гранульовані зразки демонструють незвично великі поля насичення і великі величини МО. Показано, що еволюція кривої МО при зменшенні відстані між зернами якісно

відрізняється від еволюції МО великих зразків. При аналізі результатів авторами було висловлено припущення, що така поведінка відображає перехід від перколяційної провідності до провідності з переважанням квазіодноканального транспорту (Рис.1.27).

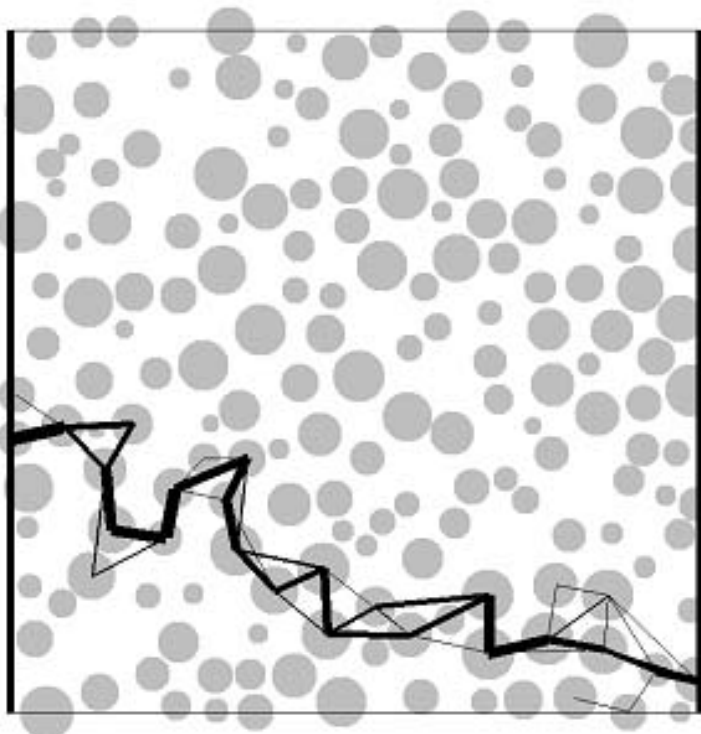


Рис.1.27. Моделювання траєкторій струму в мезоскопічному зразку з 180 зерен показує єдину домінуючу траєкторію. До двох проводів, підключених до зразка зліва і справа, прикладена невелика постійна напруга. На малюнку ширина ліній пропорційна величині струму, що протікає [61].

Автори відзначають, що зменшення розміру неупорядкованої системи до такої міри, що вона входить в мезоскопічний режим, завжди супроводжується великою кількістю незвичайних явищ. Очевидно, що потрібен більш детальний теоретичний аналіз властивостей таких систем.

Проведений аналіз літературних даних що описують електронні транспортні властивості двоокису хрому показав, що  $\text{CrO}_2$  є зручним матеріалом для вивчення особливостей спін-залежного тунелювання в пресованих порошкових композитах при низьких температурах. При цьому недостатньо дослідженими питаннями є вплив товщини і матеріалу діелектричних прошарків і

форми наночастинок на тунельні властивості перспективних функціональних матеріалів, що створюються на основі діоксиду хрому.

## РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТІВ

### 2.1. Синтез, тестування і методи дослідження зразків діоксиду хрому.

#### 2.1.1. Синтез діоксиду хрому.

Діоксид хрому ( $\text{CrO}_2$ ) є широко відомим феромагнетиком з температурою Кюрі  $T_C \approx 390$  ° К. Протягом тривалого часу цей матеріал (в дрібнозернистому вигляді) широко використовувався для магнітного запису інформації. В останні роки крім цього прикладного значення інтерес до діоксиду хрому значно підвищився завдяки тому, що він виявився ще й половинним металом [6, 48, 59] в якому не тільки величина, але і тип провідності залежать від спіну електронів. Тобто він є металом для електронів зі станами «спін вгору» і діелектриком для електронів зі станами «спін вниз». У промисловості порошки модифікованого діоксиду хрому синтезують гідротермальним методом із суміші  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  при температурі близько  $T = 350$  С° і тиску  $P = 40$  МПа в присутності сполук сурми і заліза.

У даній роботі синтез діоксиду хрому був також проведений гідротермальним методом. Синтез порошків проводився на кафедрі магнітохімії Санкт-Петербурзького університету. Особливості використаної технології описані в роботі [62]. В якості основної стадії діоксид хрому був синтезований з суміші  $\text{CrO}_3$ , води і спеціальних домішок, кількість і вид яких визначають зародкоутворення, зростання, розміри і форму наночастинок [62, 63]. Синтез проводили на кафедрі магнетохімії Санкт-Петербурзького Університету в автоклаві при тиску 32 МПа і температурі, що не перевищувала 330° С. Були приготовлені і досліджені 10 видів пресованих порошків діоксиду хрому з голчастими або призматичними частинками і один порошок з округленими частинками. Основні характеристики порошків що були досліджені в цій роботі приведені в Таблиці 1.



Таблиця 1

№ зразка	Поверхнева оболонка частинок	Товщина оболонки $d$ , нм	$S_{sp}$ , $m^2 \cdot g^{-1}$	$H_c$ , Тл $T=293K$	$H_c$ , Тл $T \approx 5 K$	$M_{sp}$ , $A \cdot m^2 / kg$	МО, % при 5К
1	Деградована (суміш хромової кислоти і $\beta$ -CrOOH)	–	~34	0,0429	–	78,6	– 20 (0,6 Тл)
2	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6	~34	0,0421		72,5	– 32 (0,4 Тл)
3	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,1	~34	0,0422	0,0615	66,24	– 36,6 (0,4 Тл)
4	Стабілізований шар $\beta$ -CrOOH	3,6	10,5	0,0149	0,033	62,5	– 18,6 (0,5 Тл)
5	$\beta$ -CrOOH	1,73 (1,3)		0,0432	0,0609		- 38.15 (0.4 Тл)
6	$\beta$ -CrOOH	1,8		0,0429		69,7	– 36 (0,15 Тл)
7	$\beta$ -CrOOH	1,3 (1,73)		0,0429	0,0730		– 29 (0,14 Тл)
8	$\beta$ -CrOOH	1,58 или 1,53		0,0429	0,0730		
9	$\beta$ -CrOOH	~ 0,8		0.0522	0,0848	83,9	– 36,4 (0,2 Тл)
10	$\beta$ -CrOOH	~ 1,2		0.0761	0,1138	75,3	– 26,1 (0,28Тл)

В цій таблиці:  $S_{sp}$  — питома поверхня;  $H_c$  — коерцитивна сила (що була виміряна при  $T = 295 K$  и  $T \approx 5 K$ ),  $M_{sp}$  — питома намагніченість при кімнатній температурі в поле 1 Тл,  $M_{max}$  — максимальна питома намагніченість при низьких температурах і високих магнітних полях ( $T \approx 5 K$ ,  $H = 5$  Тл), МО — магнітоопір,  $[R(H) - R(0)]/R(0)$ , при  $T \approx 5 K$  (в дужках зазначена величина магнітного поля). МО було записано при струмі  $I = 100$  мкА, швидкість введення магнітного поля становила  $dH/dt = 0.021$  Тл/с. Всі зразки склалися з наночастинок CrO<sub>2</sub> голчастої форми, крім зразка № 4, що склався з наночастинок CrO<sub>2</sub> округленої форми із середнім діаметром наночастинок  $\sim 320$  нм. (Рис.2.1). Зразок № 11 являв собою твердий розчин CrO<sub>2</sub> + Fe

Порошок №1 був отриманий після вищевказаного гидротермального синтезу і сушки при  $T = 150^\circ \text{C}$  з наступним просіюванням через сито і пресуванням. Зразок містив зародкову фазу  $\text{Cr}_2\text{MoO}_6$ , гетероепітаксійно вкриту  $\text{CrSbO}_4$ . Співвідношення елементів (атомне = мольне) в порошку молибден: сурма: хром становило 0,2:2,0:100. Отже, в порошку було близько 6 % за масою немагнітних зародкових фаз. Роль додатків при синтезі – створення зародкових часток абсолютно іншого складу, але зі структурою, як у діоксиду хрому, і з параметрами решітки, відмінними від діоксиду хрому до 5%. У присутності цих домішок із згаданого розчину безпосередньо (без домішки «проміжних» оксидів хрому) йде утворення діоксиду хрому на зародкових сторонніх частинках - гетероепітаксійний процес кристалізації. Створюються ці зародки за рахунок утворення змішаних оксидів зі структурою типу рутилу або трірутилу, які містять хром<sup>III</sup> або молибден<sup>VI</sup> і т.д.

Ці фази утворюються в області температур  $T = 140 \div 200^\circ \text{C}$ , і їх можна послідовно нарощувати одну на іншу, доводячи розмір зародка до оптимального розміру. Сам діоксид хрому починає утворюватися на зародках починаючи з  $T = 220 \div 230^\circ \text{C}$  і цей процес закінчується при  $T = 320 \div 350^\circ \text{C}$  в залежності від кількості води. У момент закінчення синтезу в автоклаві є діоксид хрому, в який включені частки зародків, а також вода у вигляді пари і рідини. Частинки діоксиду хрому в порошку №1 були покриті природним деградованим шаром, що складався з суміші аморфного  $\beta\text{-CrOON}$  і деякої кількості оклюдованої хромової кислоти. Обидві ці сполуки утворюються при взаємодії діоксиду хрому і парів води в ході охолодження препарату в автоклаві. Деградований шар, хоча і досить пухкий, забезпечує туннелювання електронів. Отриманий порошок №1 служив вихідним матеріалом для приготування за допомогою термічної і хімічної обробки інших порошоків (порошки № 2, 3, 5-9).

Подальшу обробку порошоків проводили наступним чином. Частину отриманого порошку №1 прогрівали на повітрі при  $T = 320^\circ \text{C}$ , в результаті чого вміст  $\beta\text{-CrOON}$  і хромової кислоти різко зменшувався за рахунок їх взаємодії один з одним з утворенням  $\text{CrO}_2$  і за рахунок окислення  $\beta\text{-CrOON}$  до  $\text{CrO}_2$

киснем повітря. В кінцевому підсумку поверхневий шар складався майже виключно з  $\text{CrO}_2$  (ця стадія обробки зветься збагаченням). Далі частина порошку оброблювалася розчином відновлювача [63], в результаті чого частинки були покриті стабілізованим щільним шаром кристалічного орторомбічного  $\beta\text{-CrOOH}$  (стадія стабілізації). Стадія стабілізації, за рахунок зміни складу поверхневого шару, призводить до утворення на поверхні частинок  $\text{CrO}_2$  щільної діелектричної оболонки, що добре захищає отримані наночастинки від зовнішнього середовища.

Діелектрична оболонка, що утворюється в процесі стабілізації не має пір. Прожарювання при  $T = 270^\circ \text{C}$  в потоці газообразного гелію перетворює оксигідроксидну оболонку ( $\beta\text{-CrOOH}$ ) на оксидну ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

Ця процедура була застосована для порошку №1 після стадій збагачення і стабілізації. Отриманий в результаті матеріал був названий порошком № 2. Така сама обробка була застосована і до порошку № 1 при отриманні порошку № 3. Відмінністю від отримання порошку № 2 було використання розчину відновника з більшою концентрацією компонентів, що забезпечувало утворення на поверхні більш товстого відновленого шару для порошку № 3. Обидва порошка (№ 2 та № 3) мали поверхневий шар з  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , але у порошку № 2 він був тонким.

Оксид хрому  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  має ромбоєдричну кристалічну ґратку. Він є антиферомагнетиком з температурою Нееля  $T_N = 309 \text{ K}$  і проявляє слабкий магнітоелектричний ефект.

Найтонший діелектричний поверхневий шар був у порошку № 1. З отриманих порошків за допомогою методу холодного пресування були сформовані таблетки, які мали форму паралелепіпедів з розмірами  $3 \times 5 \times 12 \text{ мм}$ . Щільність пресованих таблеток становила приблизно 40% від рентгенівської щільності матеріалу.

В роботі [63] пресування порошків  $\text{CrO}_2$ , що склалися з округлених наночастинок, здійснювалося до щільності 60%. Таке сильне пресування було можливим в разі, коли кристаліти мали слабо виражену анізотропію форми. У нашій роботі порошок № 4 складався з частинок округленої форми і пресування цього порошку також здійснювалося до щільності 60%.

Середній діаметр голчастих частинок в зразках № 1-3, 5-9 становив 22,9 нм, а середня довжина — 302 нм. Частинки порошків № 10 і 11 мали призматичну форму з ефективним діаметром 24 нм (порошок № 10) і 34 нм (порошок № 11). Співвідношення діаметрів до довжини частинок в цих двох порошках становило  $\approx 1:10$ . Середні розміри частинок визначали по електронним мікрофотографіям. Зазвичай це робилося для 30 частинок. Потім розраховували середнє арифметичне з отриманих розмірів. Розбіжність показників становила не більше 4–5%. Наприклад, для середнього діаметра голчастих частинок було отримано значення  $22,9 \pm 0,8$  нм. Іноді вимірювання проводили для більшої кількості частинок (до 400). Різниця даних в порівнянні з використанням 30 частинок становила не більше 5%. Округлені частинки порошку № 4 мали діаметр, близько 120 нм. Діелектричні прошарки цих частинок склалися з стабілізованого оксигідроксида  $\beta$ -CrOOH. Методика приготування порошку № 4 описана в роботі [63]. Середні товщини діелектричних прошарків для досліджених зразків були різними (наприклад, для серії зразків № 1-3 з голчастими частинками товщина прошарків підвищувалася з номером зразка). Для всіх зразків товщини прошарків були близько 1 нм. Зазначені відмінності достатні для істотного впливу на тунельний опір. Товщина діелектричних прошарків визначалася як безпосередньо (за допомогою просвічує електронного мікроскопа з високою роздільною здатністю), так і непрямим чином, наприклад по витраті реагентів при утворенні діелектричних шарів або за величиною питомої намагніченості. Зазначеними методами була визначена товщина діелектричного прошарку для зразків № 2, № 3 та № 4 (1,6; 2,1 і 3,6 нм відповідно).

Зразки № 9 і 10 склалися з призматичних частинок  $\text{CrO}_2$  (№ 9) або частинок твердого розчину  $\text{CrO}_2\text{-Fe}$  (№ 10). Вміст заліза в зразку № 10 становил 75 ммоль заліза / (1 моль хрому). Порошки № 9 і 10 були приготовлені в однакових умовах.

У цих двох порошках частки не містять спеціально сконструйованої діелектричної оболонки. Частинки цих порошків мали природну деградовану аморфну оболонку  $\beta$ -CrOOH. Додавання заліза проводилося з метою суттєвого

збільшення коерцитивної сили, що повинно було помітно вплинути на все магнітні властивості.

В роботі [64] при дослідженні порошку № 10 методом месбауерівської спектроскопії на атомах  $^{57}\text{Fe}$  було встановлено, що іони  $\text{Fe}^{3+}$  в порошках діоксиду хрому розподіляються між трьома магнітними твердими розчинами. Крім твердих розчинів  $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  (Це масивна речовина і збагачений залізом поверхневий шар) і включень частинок  $\text{Cr}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$  залізо присутнє в оксигідроксиде хрому  $\beta\text{-CrOOH}$ , який входить до складу діелектричної оболонки. Таким чином, ми вважаємо, що в зразку № 10 залізо присутнє в двох формах: у вигляді твердого розчину  $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  та у вигляді  $\text{Cr}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$ . Перша фаза забезпечує високу коерцитивну силу. Друга фаза є баластною і присутня у вигляді окремих малих частинок. Ці частинки є антиферромагнітними або мають намагніченість на два порядки нижче, ніж у  $\text{CrO}_2$ . Фаза  $\text{Cr}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$  є діелектричною і не дає вкладу в провідність. Концентрація заліза змінюється по товщині частинки. На поверхні вона істотно вище, тому перемагнічування контролюється складом поверхні.

Слід також зазначити, що частинки, що мають игольчасту форму, повинні орієнтуватися при пресуванні таблеток в площинах перпендикулярних навантаженню що прикладається, хоча орієнтація в самих площинах може бути досить безладною. Таким чином, можна передбачити відмінність транспортних властивостей для вимірювальних струмів і магнітних полів паралельних і перпендикулярних до площин пресування зразків.

### **2.1.2. Методи і результати попереднього тестування синтезованих порошків $\text{CrO}_2$**

Приготовлені порошки були протестовані методами електронної мікроскопії, рентгенівськими і магнітними методами.

На Рис.2.1 і 2.2 показані приклади мікрофотографій, отриманих в електронному мікроскопі JEOL JEM-107, що знаходився в режимі просвічування. Знімки зроблені для порошків, розсипаних на плоскій поверхні.

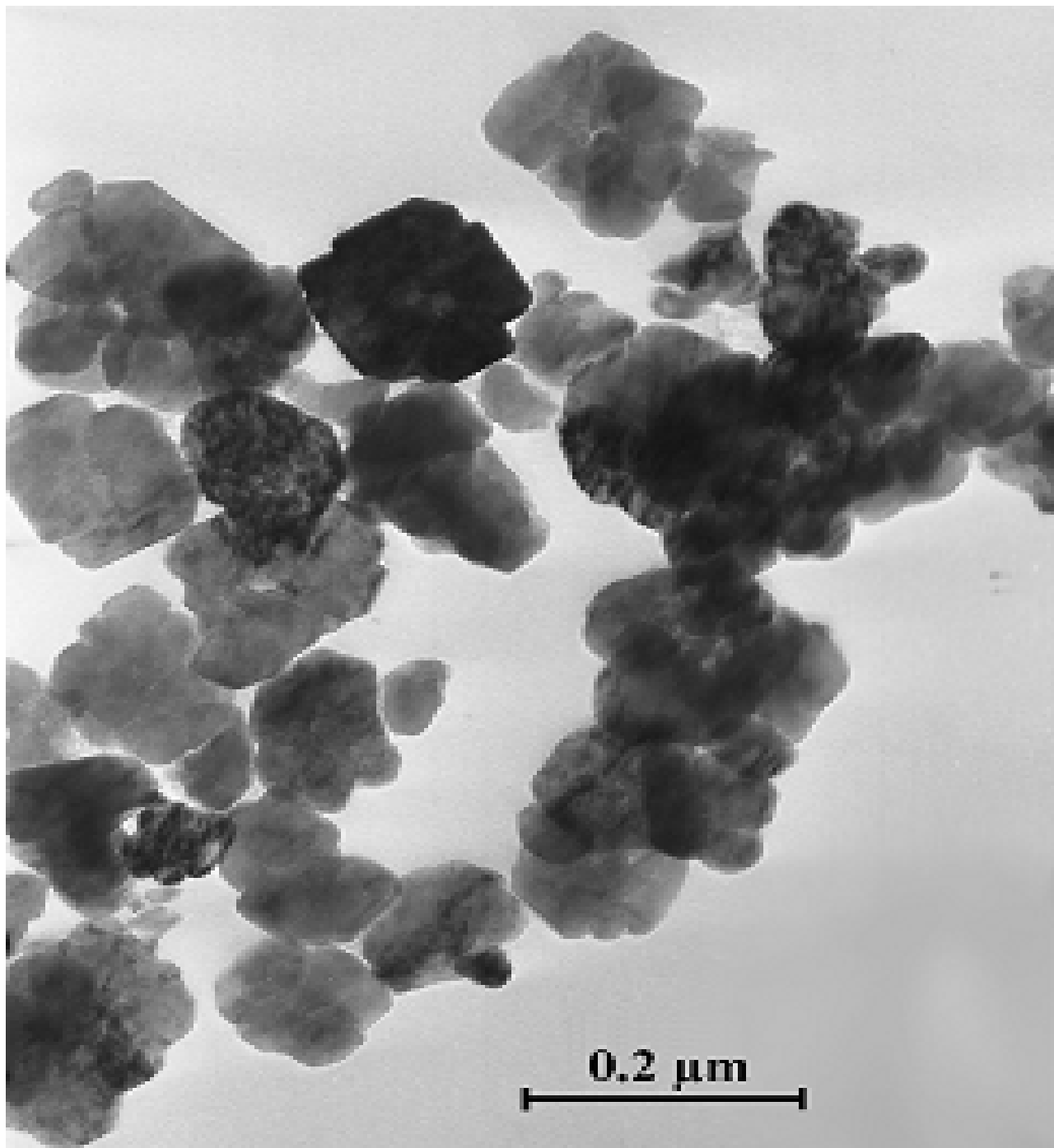


Рис.2.1. Мікрознімок порошку № 4, отриманий в електронному мікроскопі JEM-100С, що знаходився в режимі просвічування.

З рентгенівських вимірювань були визначені параметри решітки типу рутилу, які склали  $a = 0,4419$  нм і  $c = 0,2914$  нм для порошку № 4. Параметри решітки голчастих частинок склали:  $a = 0,4424$  нм,  $c = 0,2916$  нм, що відповідає відомим даним для чистого  $\text{CrO}_2$  [9]. Фази-додатки і оксигідроксид хрому

призводили тільки до появи невеликого плеча рентгенівських ліній з боку малих кутів, так як кристалічна решітка оксигідроксида (типу рутилу) лише незначно відрізняється від решітки  $\text{CrO}_2$ .

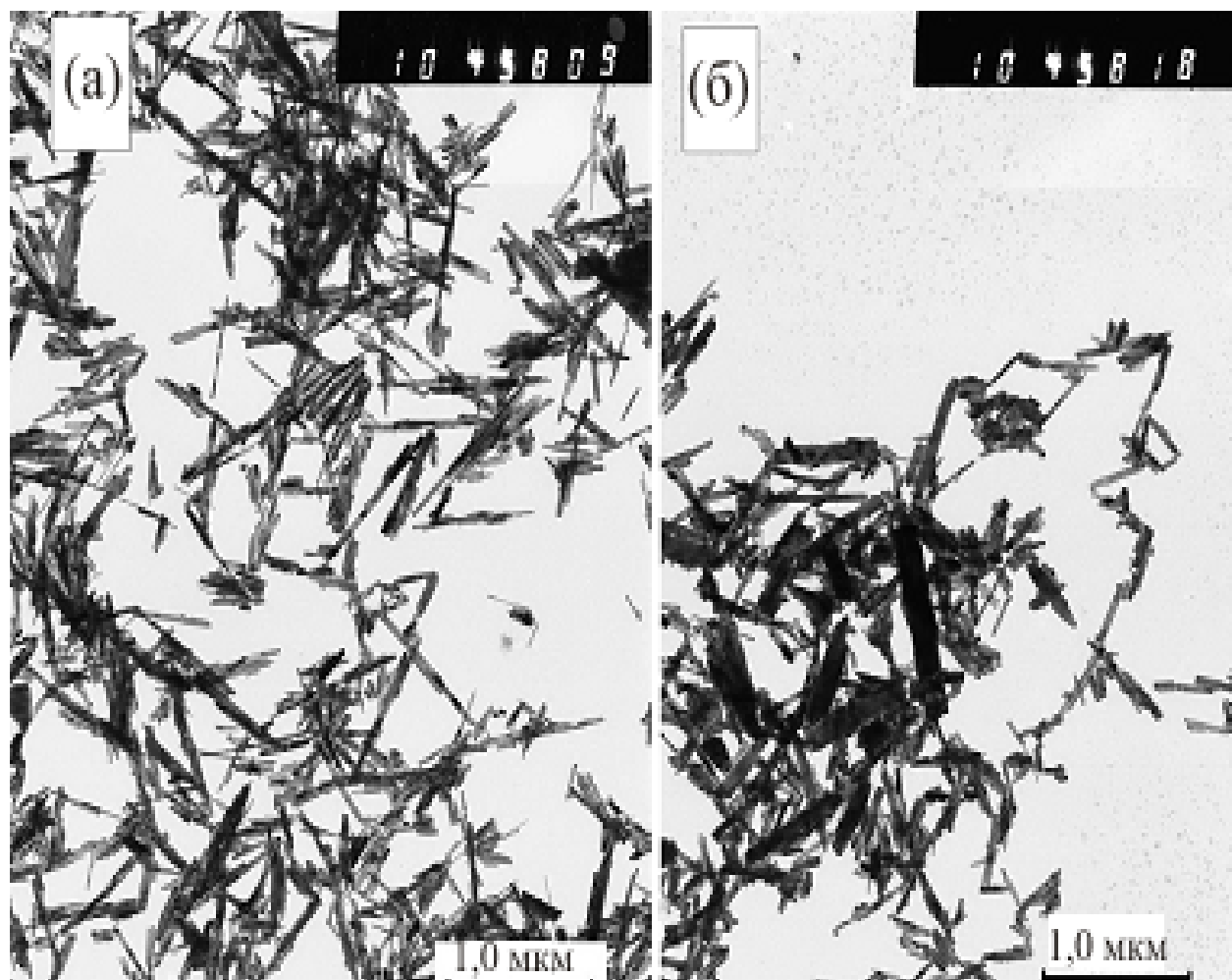


Рис.2.2. Мікронімки порошоків № 10 ( $\text{CrO}_2$ ) (а) и №11 ( $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ) (б), що були отримані в електронному мікроскопі JEM-100С, який знаходився в режимі просвічування.

Середні розміри частинок порошоків і товщини діелектричних прошарків також уточнювалися по електронним мікросвітлинам, отриманим в просвічуючому електронному мікроскопі JEM-100С з високою роздільною здатністю (Рис.2.3).

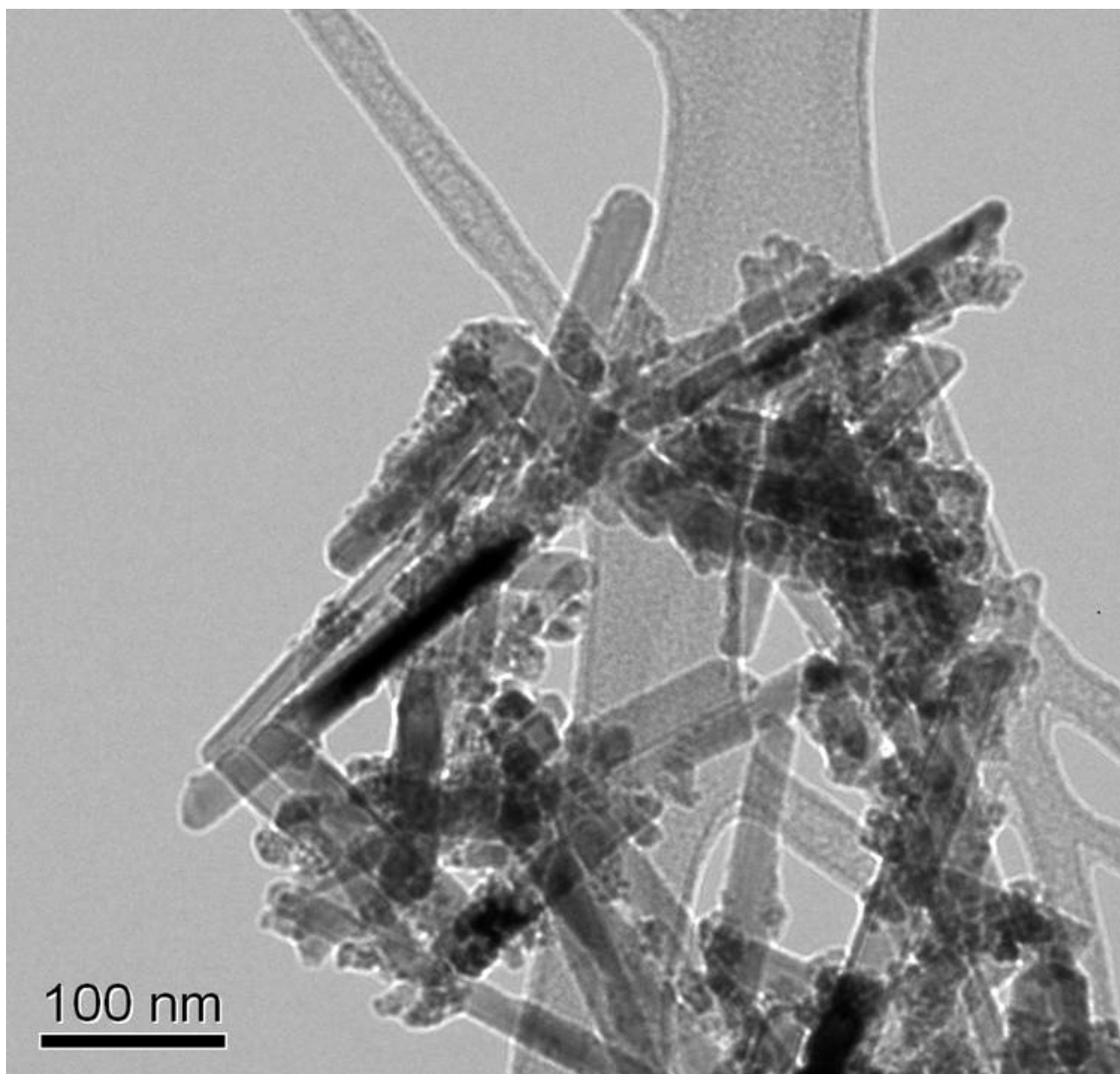


Рис.2.3. ПЭМ з високою роздільною здатністю

Магнітні властивості порошків що досліджувалися були попередньо виміряні у харківському Фізико-технічному Інституті Низьких Температур імені Б.І. Веркіна НАН України на вібраційному магнітометрі (при частоті 77 Гц). Приклад отриманої температурної залежності намагніченості для порошку № 4 показаний на Рис.2.4.

З цих даних була визначена температура Кюрі  $T_C \approx 112^\circ \text{C}$  ( $T_C \approx 385 \text{ K}$ ) для порошку № 4. Аналогічні вимірювання були проведені для всіх інших досліджених нами порошків.



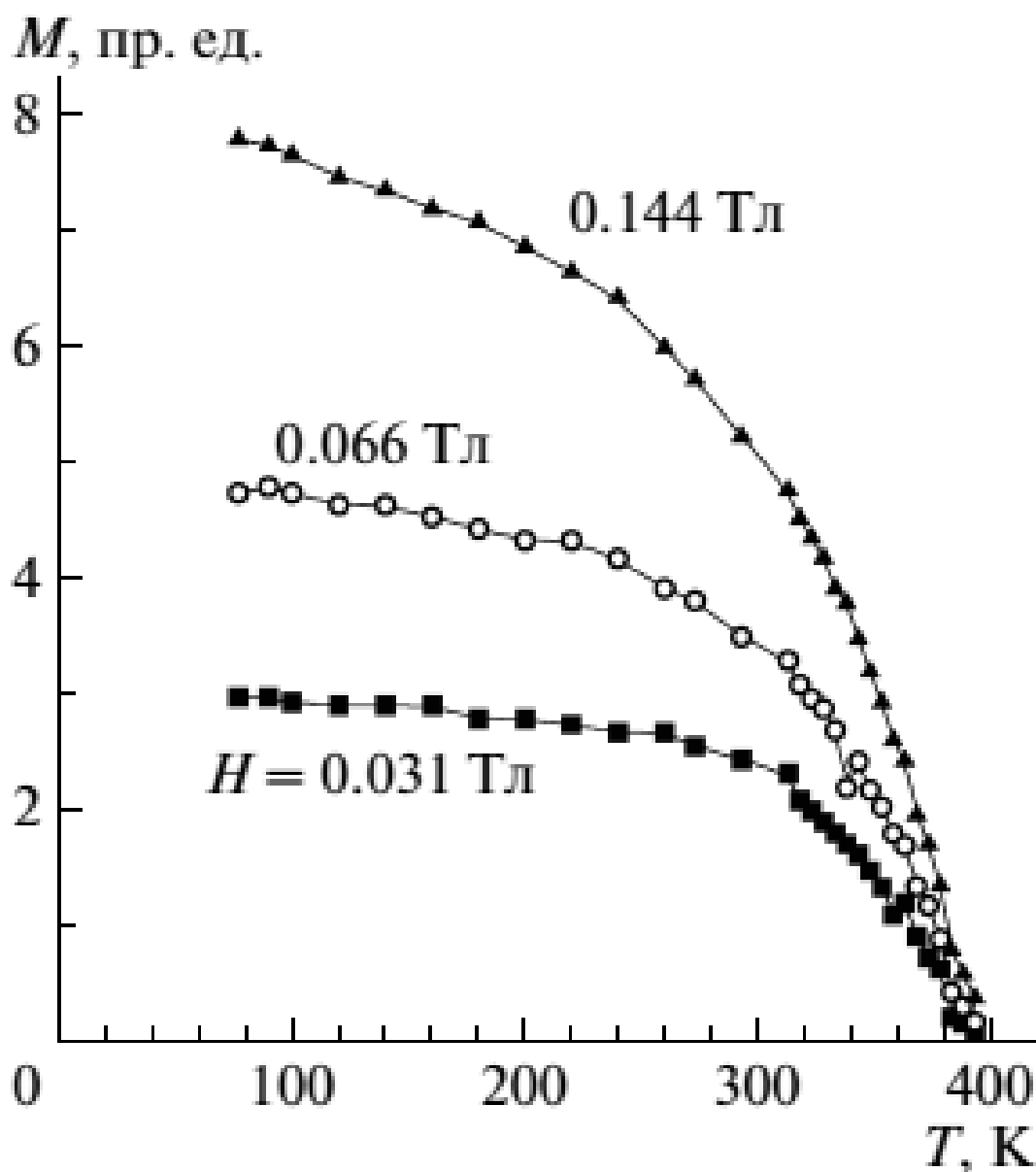


Рис.2.4. Температурні залежності намагніченості порошку № 4 в різних магнітних полях, що були отримані з використанням вібраційного магнітометра у ФТІНТ НАН України.

Типові приклади температурної залежності намагнічуваності для трьох зразків, що були отримані з використанням СКВІД – магнітометра MPMS-XL5, що є прибором загального користування у харківському Фізико-технічному Інституті Низьких Температур імені Б.І Веркіна НАН України, в режимах охолодження в нульовому полі (ZFC) і охолодження в ненульовому магнітному полі (FC)  $H = 100$  Е показані на Рис.2.5.

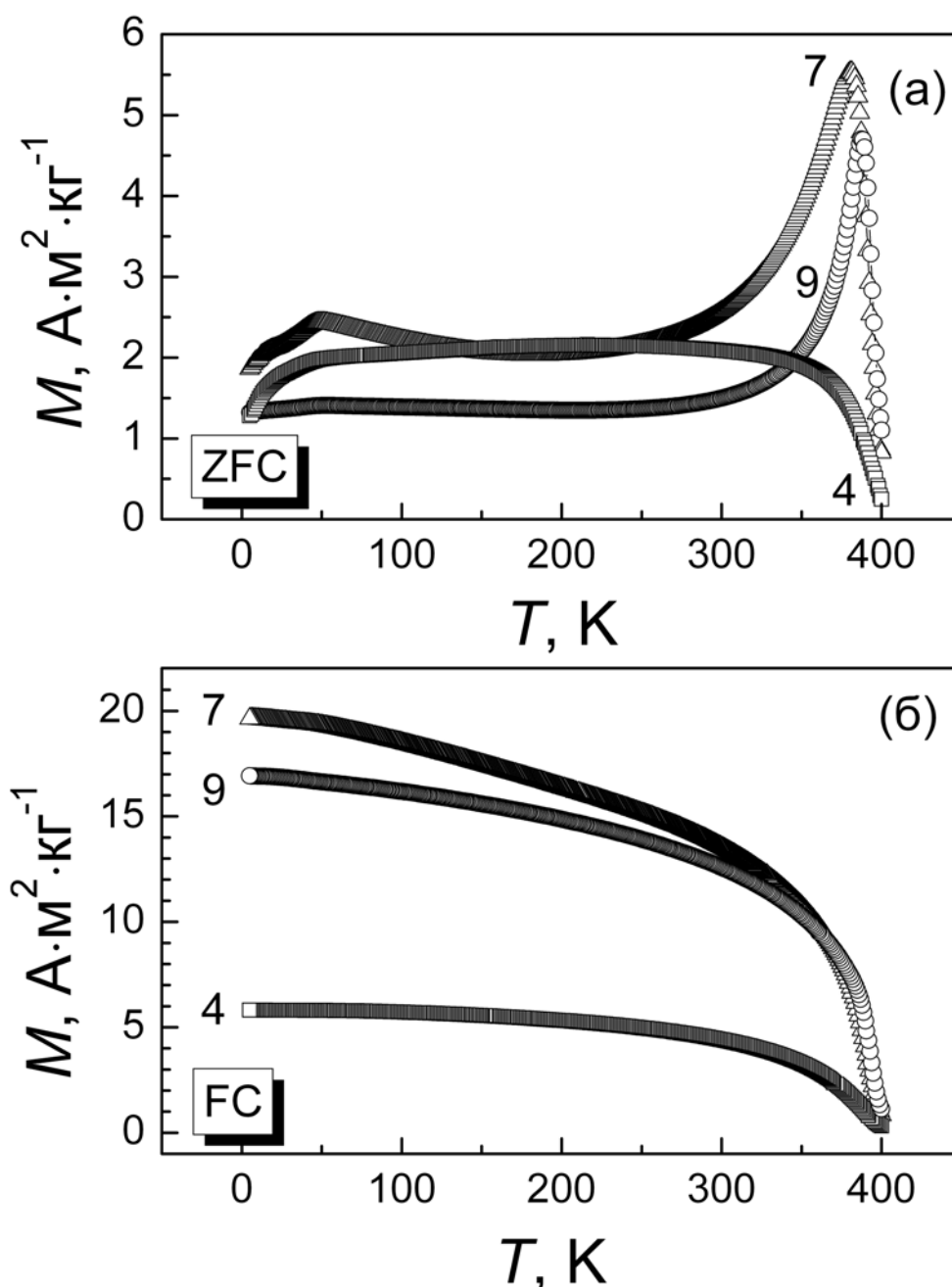


Рис.2.5. Типові приклади температурної залежності намагніченості, що записани в режимах ZFC и FC в полі  $H = 100$  Е. Номери кривих  $M(T)$  відповідають номерам зразків в Таблиці 1.

Варто зазначити, що пористість досліджуваних зразків визначає внутрішнє поле розмагнічування [62], що призводить до досить низького відношення залишкової намагніченості до намагніченості насичення ( $M_r/M_{\max}$ ) в досліджуваних зразках. Наприклад, для порошку № 4 це відношення становить

близько 0,23 при кімнатній температурі, якщо прийняти величину намагніченості при  $H = 1$  Тл за  $M_{\max} = 62,5 \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$  (виміряне значення  $M_r = 14,2 \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ ). З цієї ж причини величина намагніченості порошку № 4 аж ніяк не насичується в поле 1 Т і при  $T = 77$  К, тому вказане вище значення  $M_{\max}$ , виміряне при кімнатній температурі в поле 1 Т, є безумовно заниженим в порівнянні з дійсною величиною.

### 2.1.3. Методи дослідження порошків діоксиду хрому (магнітні, резистивні, магніторезистивні)

Магнітні, резистивні та магніторезистивні вимірювання порошкових зразків були проведені в Фізико-технічному інституті Низьких Температур імені Б.І. Веркіна НАН України.

Вимірювання магнітної сприйнятливості і намагніченості зразків діоксиду хрому проводилися на СКВІД-магнітометрі колективного користування MPPMS-5XL (виробництва фірми Quantum Design, USA). Устаткування дозволяло проводити вимірювання магнітного моменту монокристалів, полікристалів, тонких плівок і порошків в температурному діапазоні  $1,9 \text{ К} < T < 400 \text{ К}$  ( $\pm 0,5\%$ ) і в магнітних полях до  $\pm 5$  Тл з точністю встановлення до  $10^{-4}$  Т. Прилад забезпечує чутливість вимірювань до  $2 \cdot 10^{-7}$  EMU. При цьому діапазон вимірюваних величин магнітного моменту зразка не повинен перевищувати  $\pm 5$  EMU.

При дослідженні магнітних властивостей вимірюваною величиною є макроскопічний магнітний момент  $M(T, H)$ . У слабких магнітних полях зручніше користуватися магнітною сприйнятливістю  $\chi(T)$ , що розраховується як  $\chi(T, H) = M(T, H) / H$ ,  $\chi(T) |_{H = \text{const}}$ .

Устаткування також має додаткову вставку, що дозволяє повертати зразок в горизонтальній і вертикальній площині, для вивчення магнітної анізотропії. Максимально допустимі розміри зразка  $5 \times 5 \times 5$  мм.

Магнітні вимірювання порошоків  $\text{CrO}_2$  проводилися в полях до 5 Т в інтервалі температур 5 – 300 К. Вимірювання температурної залежності намагніченості проводилися в режимі охолодження в магнітному полі (FC) і охолодження в нульовому полі (ZFC). Для вимірювань використовувалися невеликі частинки пресованих порошоків з розмірами  $\sim 1 \times 1 \times 1$  мм.

У дисертаційній роботі був проведений аналіз отриманих температурних залежностей магнітної сприйнятливості пресованих порошоків  $\text{CrO}_2$  з метою порівняння їх з температурними залежностями опору і магнітоопору для досліджуваних зразків. Вимірювання електричного опору проводилися в діапазоні температур  $3,5 \div 350$  К чотирьохконтактним методом на постійному струмі  $J = 100$  мкА в області виконання закону Ома.

Для магніторезистивних досліджень зразки встановлювалися на мідному тримачі для зразків у вакуумній камері гелієвого криостату. Для поліпшення теплового контакту із зразком використовувався теплопровідний клей. Температура в криостаті контролювалася за допомогою системи автоматичної стабілізації з точністю від  $10^{-4}$  К при гелієвих температурах до  $10^{-1}$  К при максимально досяжній температурі  $T = 350$  К. Оцінена похибка вимірювань в усьому температурному інтервалі не перевищувала 2%.

У вимірювальному устаткуванні використовувалося стабілізоване джерело постійного струму зі зміною полярності для компенсації термо-ЕРС, градуйовані Pt і  $\text{RuO}_2$  термометри, мультиметри Keithley 2000 і нановольтметр Keithley 2128.

Для вимірювань використовувалися зразки у формі пресованих таблеток призматичної форми з розмірами  $3 \times 5 \times 12$  мм. На таблетки наносилися потенційні і струмові контакти за допомогою вакуумного осадження срібла. До отриманих контактних площадок з використанням провідного срібного клею приклеювалися мідні дротики діаметром 0,05 мм. Відстань між потенційними контактами зазвичай становила близько 8 мм.

Вимірювання МО були виконані з використанням магніту Капиці, що обертався. Магнітопольові залежності опору були записані в області температур  $T = 4,4 \div 200$  К в магнітних полях з індукцією до 1,5 Т. Магніторезистивні ефекти вивчали в магнітному полі, направленому перпендикулярно до вимірювального струму. Окремі вимірювання були виконані в магнітному полі, паралельному вимірювальному струму. Протокол вимірювань магнітопольової залежності МО  $\{\Delta R(H)/R(0) = [R(H)-R(0)]/R(0)\}$  відповідав звичайному протоколу вимірювання гістерезисних кривих намагніченості. Вимірювання МО здійснювали після введення поля до максимального значення 1,5 Т в послідовності  $+ H_{\max} \rightarrow 0 \rightarrow - H_{\max} \rightarrow 0 \rightarrow + H_{\max} \rightarrow 0$ . Стандартна швидкість введення магнітного поля становила 0,021 Т / сек.

## 2.2. Експериментальне устаткування для вивчення анізотропії магнітоопору.

Устаткування (Рис.2.6.) для проведення експериментальних досліджень анізотропії гальваномагнітних властивостей монокристалів було створене на дослідному виробництві ФТІНТ НАН України. Воно являє собою комбінацію гелієвого кріостату, що висить, закріплений на стіні лабораторії і дозволяє отримувати і підтримувати температури в діапазоні  $T = 4.2 \div 450$  К і соленоїда Капиці встановленого на платформу що може обертатися. Він може генерувати магнітні поля з індукцією в діапазоні до  $B = \pm 2$  Т.

Гелієвий кріостат зроблений з неіржавіючої сталі марки 12Х18Н9Т і являє собою посудину із загальним вакуумом, в якій розташовані три концентричні ємності з криогенними холодоагентами, – одна посудина з рідким азотом і дві посудини з рідким гелієм. Загальна конструкція кріостату дотримується принципу «матрьошки», а доступ до вимірювальної комірки кріостату здійснюється з нижньої частини, яка закривається послідовно радіаційними екранами, що кріпляться до концентричних ємностей з рідким гелієм, рідким азотом і наприкінці – вакуумним ковпаком.

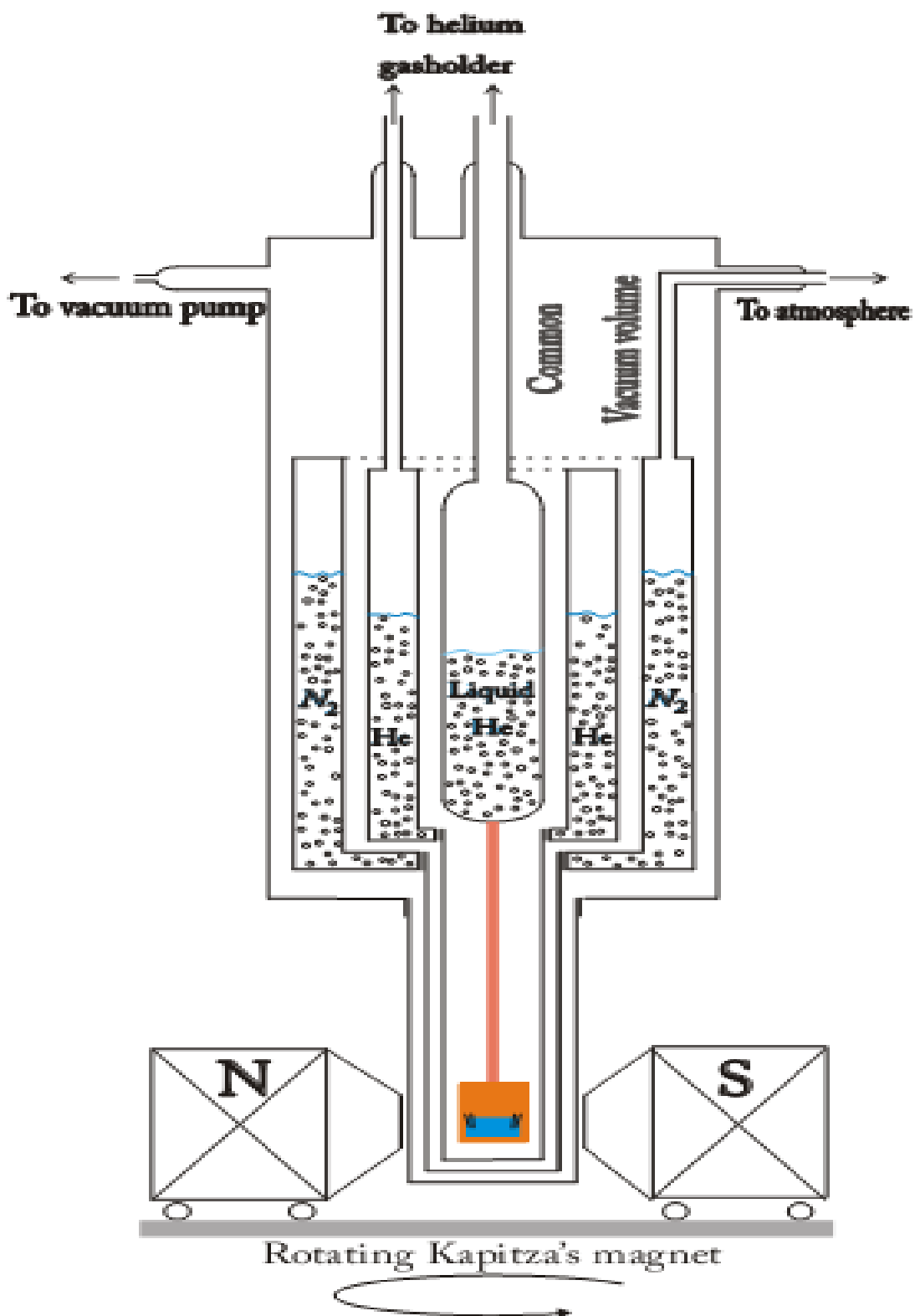


Рис.2.6. Схема експериментальної установки.

Вимірювальна комірка розташовується на мідному хладопроводі, що прикріплений припоєм ПОС-60 до самої внутрішньої посудини Дьюара з рідким гелієм.

На кінці мідного тримача для зразка, що вивчається, є потовщення, на якому за допомогою клею БФ–4 наклеєні бифілярно два нагрівача з манганінового дроту діаметром 0.07 мм. з опором 80 Ом кожен. Також в отворах цього потовщення розташовуються вимірювальні термометри. В установці застосовуються термометри двох типів. Один з них - платиновий термометр опору з номіналом 100 Ом. Його градуировочна крива в діапазоні  $T = 78 - 450$  К з достатньою для проведених нами експериментів точністю описується лінійною залежністю

$$T [\text{K}] = 28,81877 + 2,45109 * R [\Omega] \quad (2.1)$$

Для вимірювань при температурах нижче точки кипіння рідкого азоту використовується градуирований термометр, виготовлений з тонкоплівкового резистора на основі  $\text{RuO}_2$  з номінальним опором при кімнатній температурі 50 к $\Omega$ . Його градуировочна залежність, описується рівнянням

$$T [\text{K}] = 1,045 / (-0,071779223 + 8,0684707 * 10^{-12} * R^2 [\Omega]) \quad (2.2)$$

Обидва термометра були проградуировані на установці PPMS в лабораторії Техаського Університету Сільськогосподарського Машинобудування (Texas A & M University) в діапазоні температур  $T = 1,2 \div 300$  К. Градуировальні криві періодично уточнюються в реперних точках шляхом занурення в киплячі при нормальних умовах криогенні рідини – рідкий гелій і рідкий азот, а також киплячу дистильовану воду. При цьому враховуються поправки на зміну температури кипіння відповідних рідин, з урахуванням атмосферного тиску.

На початку експерименту температура встановлюється грубо шляхом пропускання електричного струму через один з нагрівачів (той, який намотаний далі від зразка). Потім включається схема автоматичної стабілізації температури,

що створена на основі компаратора Р-3003 і саморобного пропорційно-інтегрально-диференційного (ПІД) регулятора температури. Сигнал, що надходить з вимірювального термометра подається на вхід компаратора Р-3003 і порівнюється з опорним сигналом, розрахованим на основі градуировочной кривої. Різницевий сигнал посилюється і подається на вхід пропорційно-інтегрально-диференціального (ПІД) регулятора, який дозволяє шляхом підбору коефіцієнта посилення, коефіцієнта диференціювання  $RC$  ланцюжків і часів інтегрування в ланцюгах зворотного зв'язку операційних підсилювачів виробити керуючий сигнал, що подається на другий нагрівач, розташований в безпосередній близькості до зразка. В результаті, налаштована схема дозволяє досягти рівня стабілізації температури  $10^{-4}$  від встановленої на компараторі Р-3003 величини опорного сигналу.

Для мінімізації впливу зовнішнього радіаційного та конвективного нагріву на температуру вимірювальної комірки вона закривається мідним радіаційним екраном, який кріпиться до додаткової ємності з рідким гелієм, що дозволяє створити майже «адиабатичні» умови для проведення точних вимірювань. А для запобігання швидкого википання рідкого гелію використовується додатковий мідний екран, що навинчується на зовнішню посудину з киплячим рідким азотом.

Зразок під час вимірювань знаходиться в вакуумі і з рідким гелієм безпосередньо не контактує. Вакуум в криостаті є загальним для всіх посудин з холодоагентами і зразка. Перед проведенням вимірювань повітря з криостату відсмоктується масляним пластинчастим ротаційним насосом з використанням азотної пастки до залишкового тиску газів  $10^{-2}$  мм.рт.ст.

Після заливки рідкого азоту в зовнішню азотну ємність вакуум поліпшується до  $10^{-6}$  мм.рт.ст. за рахунок охолоджуваного рідким азотом адсорбційного насоса з палладірованим силікагелем. Подальше поліпшення вакууму до  $10^{-8}$  мм.рт.ст. відбувається за рахунок виморожування атомів



залишкових газів на стінках кріогенних посудин після заливки рідкого гелію в ємність пов'язану зі зразком і окрему гелієву ємність, пов'язану з екраном.

Для заохолодження кріостату необхідно не менш ніж  $\sim 10$  літрів рідкого азоту і  $\sim 5$  літрів рідкого гелію. При відсутності додаткового теплового навантаження, пов'язаного з встановленням температури вимірювань, кріостат може зберігати температуру 4.2 К до 14 годин. Реальний час роботи залежить від встановленої температури вимірювальної комірки та кількості циклів введення-виведення магнітного поля.

Магнітне поле генерується магнітом, конструкції Капіци. Витки електромагніту виготовлені з мідної шини з перетином  $10 \text{ мм}^2$ . Секції витків розділені мідними дисками, охолоджуваними циркулюючою технічною водою. Охолодження необхідно при тривалій роботі в максимальних магнітних полях, коли витки соленоїда сильно розігріваються струмом, що протікає.

Струм для живлення соленоїда забезпечують два спарених стабілізованих джерела живлення СИП-35. Максимальний сумарний струм, який вдається отримати від двох джерел у форсованому режимі дорівнює 45 Ампер. Це дозволяє створювати магнітне поле з індукцією до  $B = 1.7 \text{ Тл}$ . Недостатня потужність джерела живлення не дозволяла досягти максимального поля насичення соленоїда  $\sim 2,2 \text{ Т}$ .

У стандартні використовувані джерела живлення СИП-35 була вмонтована саморобна керуюча схема розгортки струму – генератор пилоподібної напруги, що дозволяє генерувати магнітні поля від  $-0.03$  до  $+1.7 \text{ Т}$  з плавним переходом через нуль магнітного поля. Часи розгортання магнітного поля можуть регулюватися в широкому діапазоні, в тому числі шляхом додавання додаткових гігаомних магазинів опорів в керуючий  $RC$  ланцюжок. А обертання магніту на кут  $180^\circ$  дозволяє перекидати діапазон магнітних полів від  $-1.7 \text{ Тл}$  до  $+1.7 \text{ Тл}$  шляхом зшивання двох одержуваних експериментальних кривих  $R(H)$  і  $R(-H)$ .

Слід зазначити, що обертання магнітного поля в установці виключно одновісне – навколо осі криостата. Гнучкі дроти з великим перерізом, що підводять струм, дозволяють виконувати до 4 обертів соленоїда Капіци в будь-яку сторону.

## **Висновки до розділу 2.**

Таким чином, в даній роботі були досліджені магнітні резистивні та магніторезистивні властивості 10 різних видів пресованих порошків діоксиду хрому, отриманих методом гідротермального синтезу. Порошки відрізнялися формою і розміром наночастинок  $\text{CrO}_2$ , а також типом і товщиною діелектричного покриття частинок. Ще один порошок, що досліджувався в цей роботі, складався з наночастинок твердого розчину  $\text{CrO}_2\text{-Fe}$ . Всі порошки були попередньо всебічно протестовані. Параметри решітки, отримані з рентгенівських вимірів відповідали відомим даним для чистого  $\text{CrO}_2$ . Середні розміри частинок і товщини діелектричних прошарків визначалися по електронним мікросвітлинам, отриманим в просвічуючому електронному мікроскопі з високою роздільною здатністю.

З магнітних вимірювань була визначена температура Кюрі, яка відповідала відомим даними для чистого  $\text{CrO}_2$ , а також були отримані петлі гистерезиса намагніченості зразків. Використана апаратура дозволяла проводити вимірювання магнітного моменту порошків в температурному діапазоні  $1,9 \text{ K} < T < 400 \text{ K}$  ( $\pm 0,5\%$ ) і в магнітних полях до  $\pm 5 \text{ Тл}$  з точністю до  $10^{-4} \text{ Тл}$ .

Вимірювання електричного опору проводилися в діапазоні температур  $3,5 \div 350 \text{ K}$ . В процесі вимірювання використовувалося стабілізоване джерело постійного струму зі зміною полярності для компенсації термо-ЕРС, градуйовані Pt і  $\text{RuO}_2$  термометри, та прецизійні прибори – мультиметри Keithley 2000 і нановольтметр Keithley 2128. Оцінена похибка вимірювань в усьому температурному інтервалі не перевищувала 2%. Стабілізація температури здійснювалася за допомогою системи автоматичної стабілізації з точністю від  $10^{-4}$

К при температурах рідкого He і з точністю до  $10^{-1}$  К при максимально досяжній температурі  $T = 350$  К.

Магнітопольові залежності електричного опору були записані в області температур  $T = 4,4 \div 200$  К в магнітних полях до  $H = 1,5$  Тл. Використання магніту Капіци, що мав можливість обертатися навколо осі кріостату, дозволяло досліджувати анізотропію магнітоопору пресованих зразків.

### РОЗДІЛ 3. ПРОВІДНІСТЬ ПРЕСОВАНИХ ПОРОШКІВ $\text{CrO}_2$ З СПИН-ЗАЛЕЖНИМ ТУНЕЛЮВАННЯМ ЕЛЕКТРОНІВ У ВІДСУТНІСТІ МАГНІТНОГО ПОЛЯ.

#### 3.1. Вплив товщини і типу діелектричних прошарків на тунельний опір пресованих порошків діоксиду хрому.

Вплив властивостей діелектричного бар'єра між двома ферромагнетиками, в тому числі властивостей поверхонь розділу ферромагнетик-діелектрик (включаючи роль структурного безладу в бар'єрі) на тунельний опір і МО є одною з важливих і недостатньо досліджених проблем тунельних ферромагнітних переходів [59, 65-66]. В рамках цієї проблеми нами було досліджено вплив властивостей і товщини міжгранульних діелектричних прошарків, а також форми частинок на величину тунельного опору пресованих порошків  $\text{CrO}_2$  [67, 68, 0]. Крім того, з технологічної точки зору існують два альтернативних методи покриття частинок двоокису хрому шаром діелектрика. За першим способом, діелектрична оболонка може бути сформована шляхом часткового поверхневого відновлення оксиду  $\text{Cr}^{\text{IV}}$  до  $\text{Cr}^{\text{III}}$  з утворенням сесквіоксиду хрому  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (У природі це мінерал есколаїт - нерозчинна у воді речовина зеленого кольору з температурою плавлення  $2435^\circ\text{C}$  і твердістю як у корунда, – основний компонент широко відомої полірувальної пасти ГОІ). Другий спосіб пов'язаний з формуванням на поверхні гранул шару орторомбічного оксигідроксиду хрому  $\beta\text{-CrOOH}$ .

Метою проведеного в цієї роботі дослідження було встановити, шляхом аналізу температурних залежностей тунельного опору, як форма наночастинок з яких створюється зразок, якість діелектричного покриття наночастинок, а також вибір матеріалу і товщини діелектричної оболонки можуть впливати на процеси тунелювання електронів в досліджуваних нанопорошкових композитах.

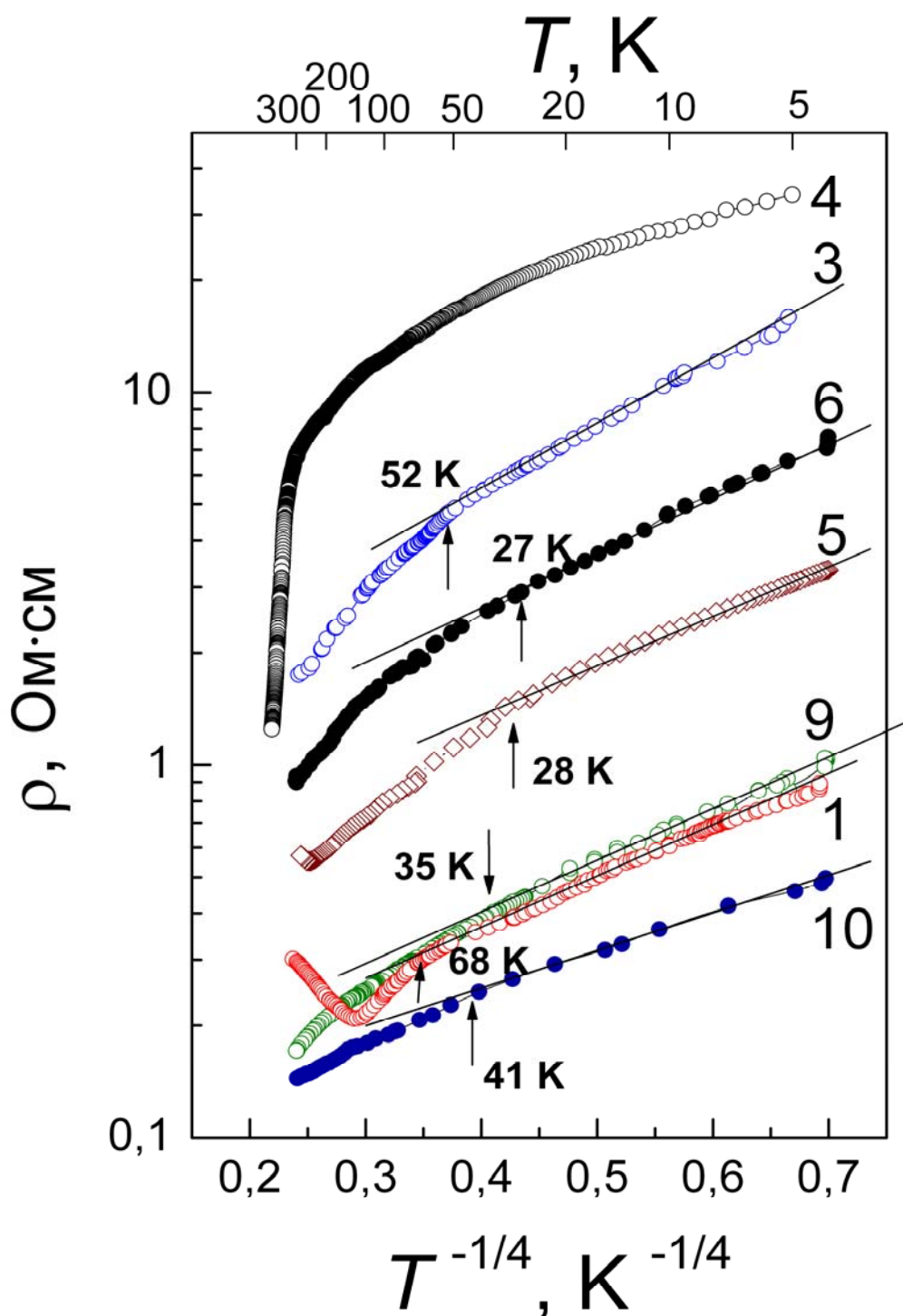


Рис.3.1 Температурні залежності питомого опору досліджених зразків пресованих порошків  $\text{CrO}_2$ . Номери кривих відповідають номеру зразка, зазначеного в Таблиці 1. Стрілками відзначена температура початку відхилення від закону Мотта.

На Рис.3.1 демонструються температурні залежності питомого опору досліджених зразків. Номери кривих на цьому малюнку відповідають номерам зразків в Таблиці 1.

Найбільший опір мав зразок № 4 з щільною стабілізованою оксигідроксидною оболонкою частинок  $\text{CrO}_2$  округлої форми. Цей зразок має найбільшу товщину міжгранульних прошарків (3,6 нм). Температурна залежність опору цього зразка близька до експоненційної  $\rho(T) \propto \exp(1/T)$  при  $T < 20$  К. Вище 20 К залежність  $\rho(T)$  є не настільки крутою.

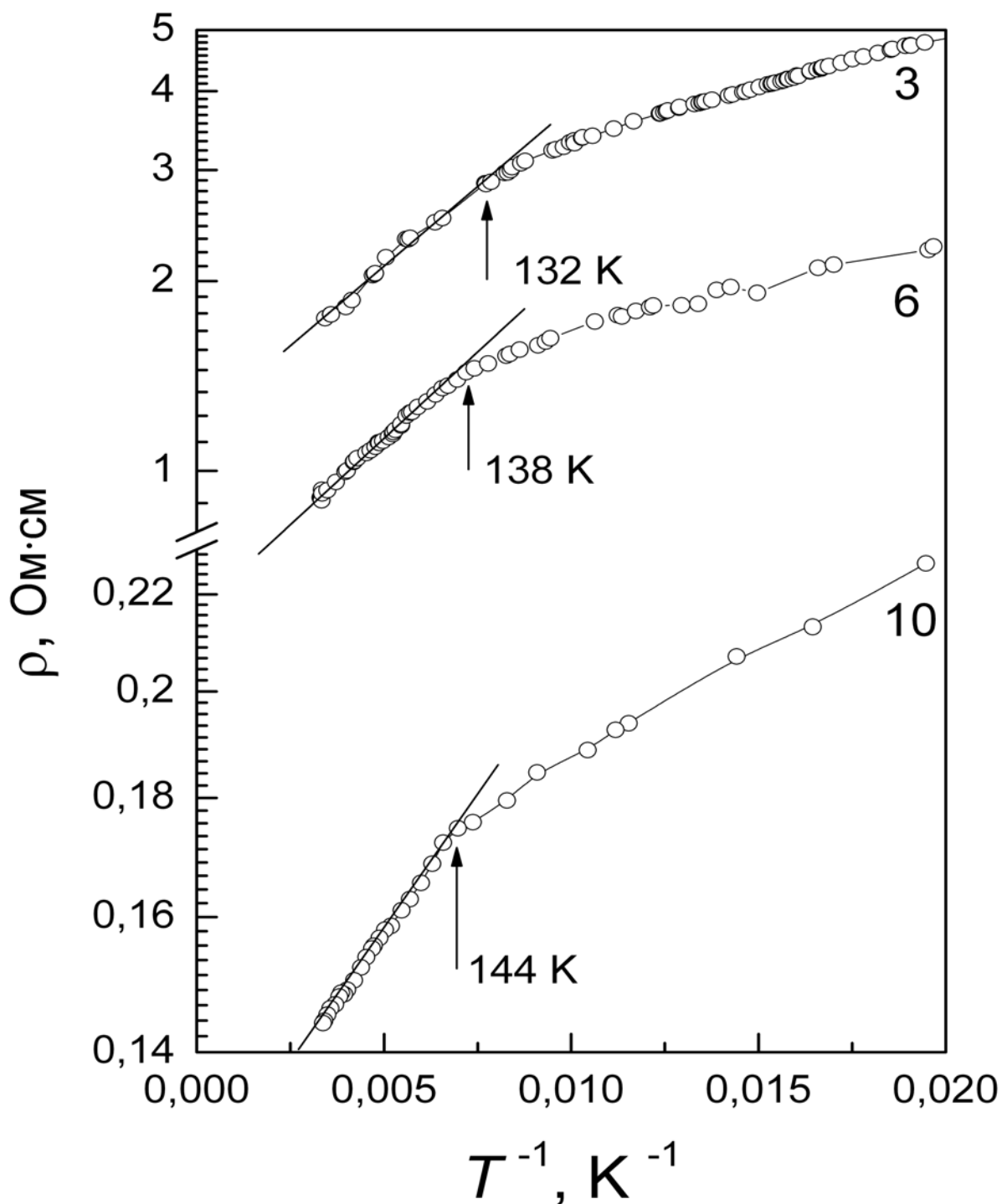


Рис.3.2. Приклади температурних залежностей питомого опору  $\rho(T)$  для трьох зразків в області високих температур.

Для зразків з голкоподібними частинками  $\text{CrO}_2$  залежність  $\rho(T)$  при  $T \leq 68$  К відповідає закону Мотта стрибкової провідності зі змінною довжиною стрибка для 3D систем:  $\rho(T) \propto \exp(1/T)^{1/4}$ . При  $T > 68$  К спостерігається відхилення від закону Мотта, і при подальшому підвищенні температури (при  $T \geq 144$  К) відбувається перехід до термічно активованого механізму провідності: починає виконуватися закон Аррениуса  $\rho(T) \approx \rho_0 \times \exp(T_0/T)$  (Рис.3.2).

Серед зразків з голчастими частинками найбільше питомий опір має зразок № 3 з товщою діелектричної прошарком  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (2,1 нм), а найменше – зразок № 10 з тонкими ( $\sim 1,2$  нм) діелектричними покриттями частинок  $\text{CrO}_2$  оксигідроксидом хрому  $\beta\text{-CrOОН}$ . При підвищенні температури до  $T_{\min} \approx 140$  К у зразка № 1 спостерігається мінімум опору і перехід до металевому температурному ходу опору ( $d\rho / dT > 0$ ).

У таких випадках іноді говорять про перехід діелектрик-метал при підвищенні температури. Нижчі (ніж у зразків № 3, № 5 та № 6) величини питомого опору цього зразка можуть бути пов'язані з неоднорідністю товщини і можливою локальною несплошністю нестабілізованих діелектричних оболонок наночастинок. Такого роду мінімум опору – досить типове явище в полікристалічних або гранульованих оксидах перехідних металів з неоднорідними по товщині діелектричними прошарками.

При низьких температурах ( $T < 68$  К) близькі (по відношенню до зразка № 1) значення  $\rho(T)$  має зразок № 9 з найменшою товщиною діелектричних прошарків  $\beta\text{-CrOОН}$  (0,8 нм). Обидва зразки (№ 1 і № 9) мають найменшу товщину діелектричного покриття  $\beta\text{-CrOОН}$ , чим і обумовлена близькість значень  $\rho(T)$ . Принципові відмінності в поведінці  $\rho(T)$  цих двох зразків виявляються в області високих температур ( $T > 140$  К). Опір зразка № 9 при подальшому підвищенні температури продовжує зменшуватися, в той час як для зразка № 1 відбувається перехід до металевому типу провідності. Цей перехід найвірогідніше може бути пов'язаний з деградацією нестабілізованої діелектричної оболонки зразка № 1 при підвищенні температури. Основною

причиною формування мінімуму опору є перехід від активованого до неактивованого тунелювання електронів за рахунок часткового руйнування оболонок частинок  $\text{CrO}_2$  при підвищенні температури і утворенню вище  $T_{\min} \approx 140$  К перколяційного каналу, що складається з послідовності металевих гранул зі слабкими бар'єрами з неактивованим тунелюванням носіїв заряду або просто металевими «закоротками». Більш детально цей механізм мінімуму опору гранульованих магнітних металів описаний в роботі [70]. Відомі також деякі моделі такого роду мінімуму опору (наприклад, робота [71]).

Нижчі, ніж у зразка № 9, значення  $\rho(T)$  для зразка № 10, можуть бути пов'язані з утворенням в тунельному бар'єрі додаткових локалізованих станів на домішках заліза. Таким чином, дані, наведені на Рис.3.1 показують, що величина тунельного опору контролюється як складом діелектричної оболонки частинок, так і товщиною оболонки. Дійсно, як відомо коефіцієнт прозорості  $D$  прямокутного тунельного бар'єру шириною  $d$  визначається як

$$D \approx \exp\left\{-\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{V_0 - E} \int_{x_1}^{x_2} dx\right\} = \exp\left\{-\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} d \sqrt{V_0 - E}\right\}, \quad (3.1)$$

де  $(V_0 - E)$  — висота бар'єру.

У разі бар'єру більш складної форми загального аналітичного рішення обчислення коефіцієнта  $D$  не існує. Тому експериментальні дані про вплив типу діелектричної оболонки частинок на ймовірність тунелювання електронів (і тунельний опір) представляють особливий інтерес. Обидва параметри (товщина оболонки і її склад) є технологічними параметрами, якими можна керувати в процесі синтезу і, отже, керувати величиною тунельного опору. Цікавим є з'ясувати, який тип оболонки краще. З цією метою на Рис.3.3, в різних координатах побудовано результати вимірювання температурної залежності опору трьох зразків.



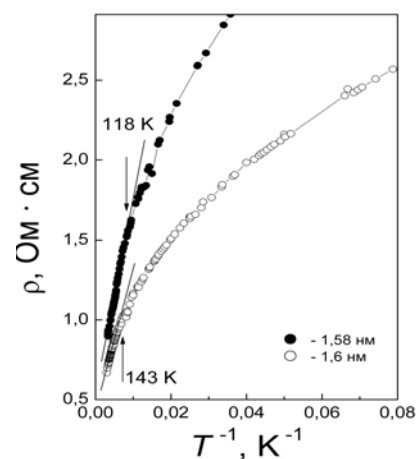
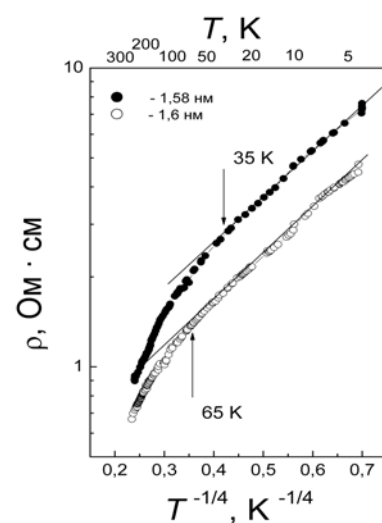
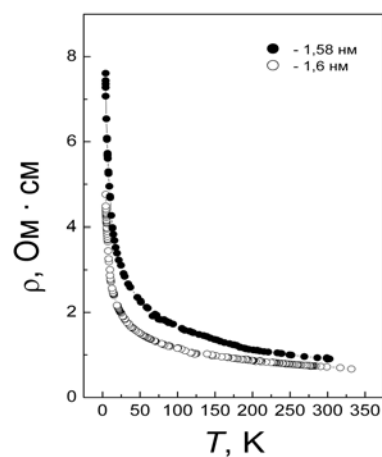
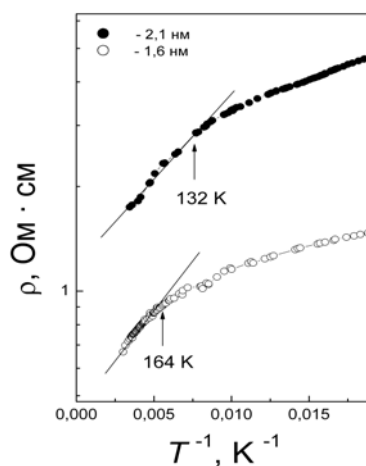
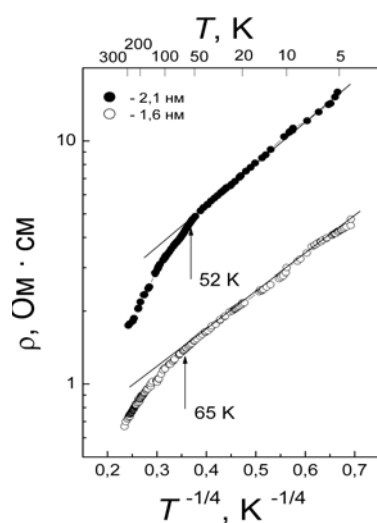
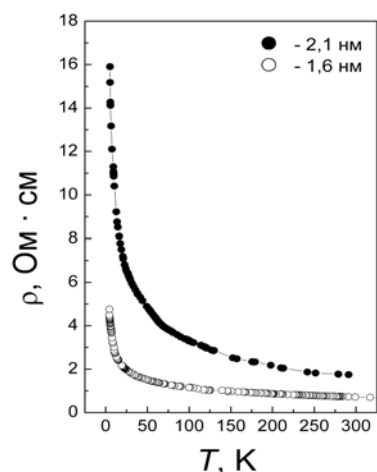


Рис.3.3а. Температурні залежності опору двох зразків з діелектричними оболонками наночастинок з однакового матеріалу ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) різної товщини, побудовані в різних координатах: 2,1 нм (зраз. № 3) і 1,6 нм (зраз. № 2).

Рис.3.3б. Температурні залежності опору двох зразків з різними діелектричними оболонками приблизно однакової товщини, в різних координатах: 1,6 нм (зраз. № 2 оболонка  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), 1,58 нм (зраз. № 8, оболонка  $\beta\text{-CrOOH}$ ).

На Рис.3.3а показані температурні залежності  $\rho(T)$  зразків № 2 та № 3 з однаковими діелектричними оболонками частинок ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) різної товщини. Видно, що зразок з більш товстими діелектричними прошарками демонструє більш високий опір, що пов'язано з подоланням більш широкого потенційного бар'єру між ФМ гранулами  $\text{CrO}_2$ . З іншого боку, зразкі, що складаються з наночастинок, покритих АФМ діелектричними оболонками різного типу ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  і  $\beta\text{-CrOON}$ ), але приблизно однакової товщини, теж значно відрізняються по опору (Рис.3.3б). При цьому більш високий опір має зразок з діелектричною оболонкою  $\beta\text{-CrOON}$ . Це може бути пов'язане, як зі збільшенням висоти потенційного бар'єру для цього типу оболонки (тобто більшою діелектричною константою  $\epsilon$ ), так і з більш значними спотвореннями кордонів розділу в системі наночастинок  $\text{CrO}_2$  —  $\beta\text{-CrOON}$ , в порівнянні з системою  $\text{CrO}_2$  —  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Таким чином можна зробити висновок, що товщина оболонки надає більш помітний вплив на величину тунельного опору (див. Рис.3.3).

Наприклад, зразки № 2 і № 3, мають діелектричні оболонки частинок з однакового матеріалу (оболонки  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) різної товщини. При низьких температурах значення  $\rho$  цих зразків відрізняються приблизно в 4 рази:  $[\rho_{T=4,2\text{ К}}(\text{зразок №3}) / \rho_{T=4,2\text{ К}}(\text{зразок №2}) \approx 4]$  (Рис.3.3а).

Зразки №2 і №8 мають оболонки з різних матеріалів ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  і  $\beta\text{-CrOON}$ ) приблизно однакової товщини, внаслідок чого значення опору цих зразків в тій же області температур відрізняються тільки в  $\sim 1,5$  рази  $[\rho_{T=4,2\text{ К}}(\text{зразок №8}) / \rho_{T=4,2\text{ К}}(\text{зразок №2}) \approx 1,5]$  (Рис.3.3б).

Більш наочно вплив товщини і типу діелектричної оболонки демонструє Рис.3.4, на якому представлені температурні залежності відносної різниці тунельних опорів для зразків № 3 і № 2 (Рис.3.4а) і для зразків № 8 та № 2 (Рис.3.4б). Видно, що зміна товщини оболонки  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на  $\sim 30\%$  більш помітно впливає на величину тунельного опору порошкових композитів, створених на

основі половинного металу  $\text{CrO}_2$  (Рис.3.4а) а ніж заміна діелектричного матеріалу оболонки  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на  $\beta\text{-CrOOH}$  при тій же товщині.

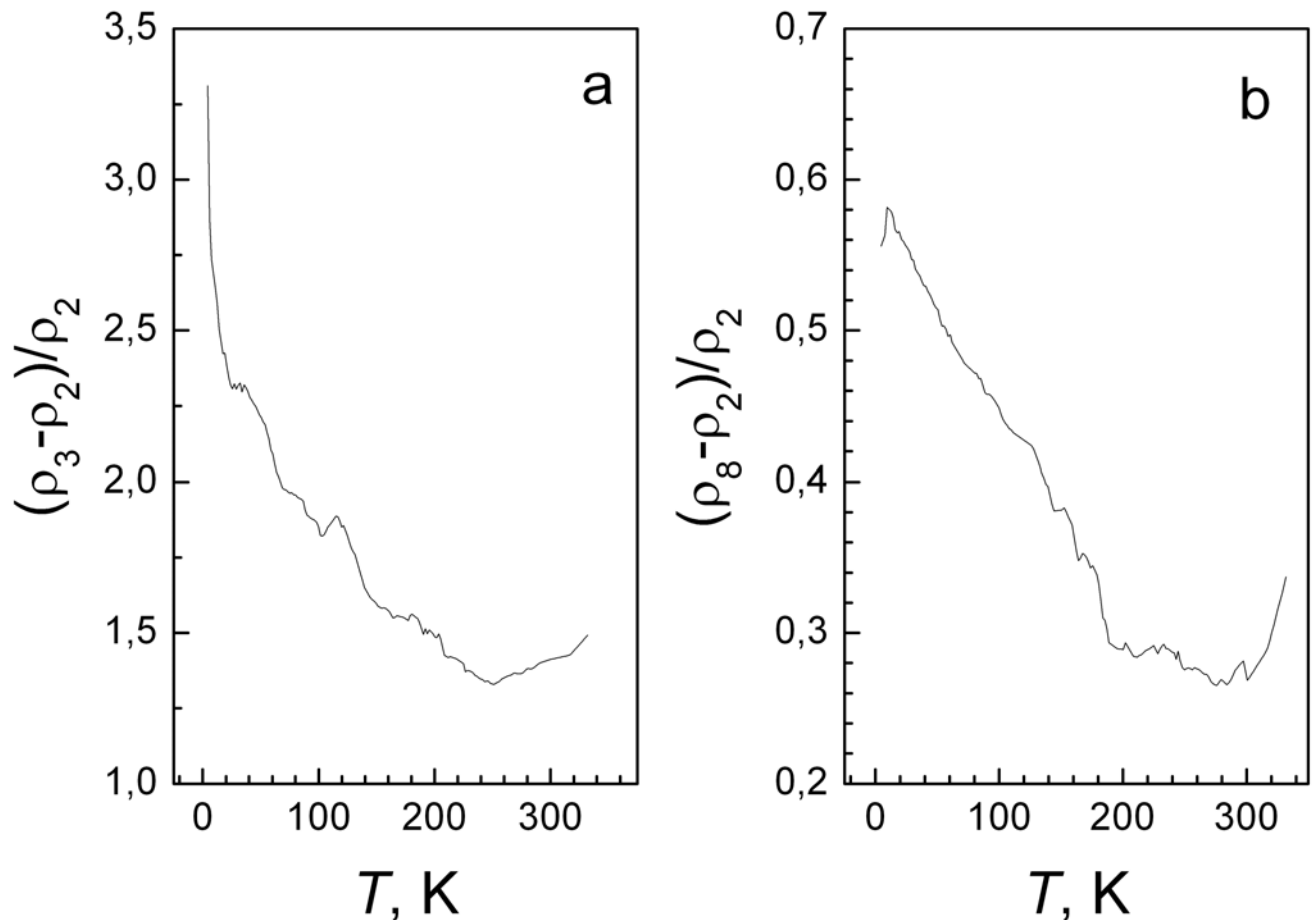


Рис.3.4. а) Температурна залежність відносної зміни тунельного опору зі зміною товщини діелектричної оболонки  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (1,6 нм на 2,1 нм.).

б) Температурна залежність відносної зміни тунельного опору зі зміною типу діелектричної оболонки  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на  $\beta\text{-CrOOH}$  при незмінній товщині ( $\sim 1,6$  нм.).

Підрядкові індекси при символах питомого опору зразків на шкалі абсцис відповідають номерам зразків в Таблиці 1.

Однак отримані нами дані показують, що тип і товщина діелектричної оболонки – не є єдиними факторами, що впливають на величину тунельного опору. Наприклад, звертає на себе увагу велика різниця в величині питомого

опору  $\rho(T)$  для зразків № 5 і № 6 (Рис.3.1), які мають однакову оболонку  $\beta$ - $\text{CrOON}$  з близькими за величиною товщинами.

Таким чином, незважаючи на удавану очевидність результатів порівняння  $\rho(T)$  для зразків з різною товщиною діелектричної оболонки  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (зразки № 2 і № 3), вплив властивостей поверхонь розділу ферромагнетик-діелектрик вимагає подальшого дослідження.

З'ясувати вплив форми наночастинок на величину опору в рамках даної роботи не представлялося можливим через відсутність зразків з голчастими частинками і товщиною діелектричної оболонки частинок  $\sim 3.6$  нм. Необхідно, однак, відзначити, що щільність зразка, що складався з округлених частинок  $\text{CrO}_2$  істотно вище, ніж у зразків з голчастими частинками (60% рентгенівської щільності проти 40%). Можна було б очікувати, що більш висока щільність пресування сприятиме зниженню тунельного опору за рахунок зменшення відстані між наночастинками  $\text{CrO}_2$ . Однак опір цього зразка (№ 4) виявилось значно більше, ніж у зразків з голчастими частинками (Рис.3.1). Це означає, що основний фактор, що визначає величину тунельного опору – склад і товщина діелектричної оболонки частинок.

Для всіх трьох зразків на Рис.3.2 спостерігається експоненційна температурна залежність  $\rho(T)$  неметалічного типу, що свідчить про тунельний механізм електропровідності. При  $T < 70$  К виконується закон Мотта. При високих температурах ( $T > 100$  К) відбувається перехід до термічно активованого механізму провідності: починає виконуватися закон Аррениуса  $\rho(T) \approx \rho_0 \times \exp(T_0/T)$ , где  $T_0 \approx 190$  К – енергія термічної активації надбар'єрної стрибкової провідності.

### 3.2. Перколяційні ефекти в провідності пресованих порошків $\text{CrO}_2$ .

Температурні залежності  $\rho(T)$  (Рис.3.1) показують, що деякі з досліджених зразків при підвищенні температури демонструють перехід від неметалічного

типу провідності, обумовленого тунельними і активаційними процесами руху носіїв заряду, до температурної поведінки провідності притаманної металам.

Цей перехід чітко проявляється для зразка № 1. Як зазначалося вище, на кривій температурної залежності  $\rho(T)$  цього зразка спостерігається мінімум опору при  $T_{\min} = 140$  К. Аналогічний мінімум можна спостерігати для зразка № 5 при  $T_{\min} = 250$  К. Вище  $T_{\min}$  ці два зразка демонструють металевий температурний хід опору, нижче  $T_{\min}$  – температурний хід властивий діелектрикам або напівпровідникам. Це підтверджує зміна знаку похідної  $d\rho/dT$  при підвищенні температури (див. Рис.3.5).

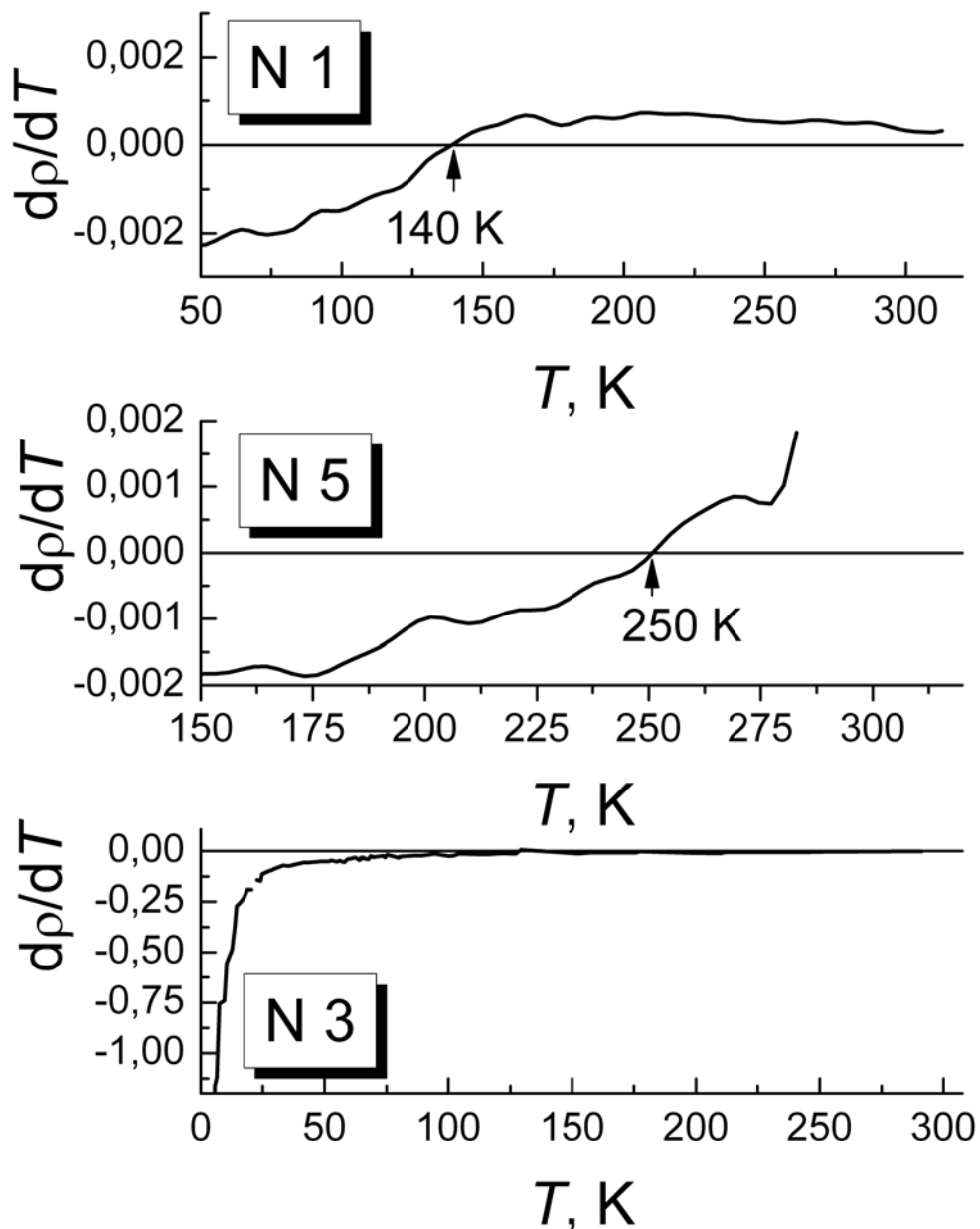


Рис.3.5. Похідна питомого опору по температурі для трьох зразків. Номери на графіках відповідають номерам зразків в Таблиці 1.

Крім того, потрібно відзначити, що і зразок № 3 також проявляє тенденцію до зміни знака похідної:  $dp / dT$ , яка прагне до нуля при підвищенні температури. У той же час, відомо, що досліджені зразки не мають об'ємної металевої фази. Вони складаються з металевих ФМ гранул, розділених діелектричними оболонками. Це означає, що перехід від напівпровідникового до металевого типу провідності має перколяційний характер.

При достатньо високих температурах міжгранульна провідність обумовлена двома процесами: квантовим тунелюванням і термічною активацією. Якщо енергія активація  $E_t$  достатньо низька, то тунелювання при досить високій температурі,  $kT > E_t$  стає неактивованим. В цьому випадку система веде себе як метал ( $dp / dT > 0$ ). Більш низька температура переходу до металевого типу провідності для зразка № 1 пояснюється якістю його діелектричної оболонки. Цей зразок має нестабілізовану оболонку, яка обумовлена природною деградацією поверхні діоксиду хрому під впливом зовнішнього середовища, що складається з суміші  $\beta$ -CrOОН і хромової кислоти (див. Таблицю 1). При підвищенні температури суцільність цієї оболонки може частково руйнуватися, що призводить до утворення випадкових металевих закороток між ФМ гранулами. Друга причина - неминуча технологічна неоднорідність товщини діелектричних прошарків, що створює передумови для електричного пробоя ізолятора і формування більш вигідних каналів протікання струму.

Таким чином, на підставі проведених вимірювань і спостереження зміни нахилу залежностей питомого опору від температури для деяких з вивчених нами зразків, ми приходимо до висновку про важливість врахування перколяційних ефектів в провідності тунельних композитів у випадках поганої якості

(Зразок №1) або неоднорідної товщини (Зразки № 3 і № 5) діелектричних оболонок, що покривають частинки  $\text{CrO}_2$ .

### **Висновки до розділу 3.**

1. Проведені вимірювання показали, що величина тунельного опору залежить як від якості діелектричної оболонки наночастинок  $\text{CrO}_2$ , так і від її товщини. Показано, що більш помітний вплив на величину тунельного опору у порівнянні зі зміною матеріалу покриття здійснює зміна товщини діелектричної оболонки наночастинок.
2. Показано, що ймовірне часткове руйнування нестабільних діелектричних оболонок при підвищенні температури і неминуча технологічна неоднорідність товщини діелектричних оболонок можуть призводити до переходу від неметалевого до металевого типу температурної залежності провідності. Цей перехід відбувається за рахунок формування більш вигідних каналів протікання струму.
3. На межі переходу метал-діелектрик провідність порошкового композиту може проявляти перкаляційний характер.

## ГЛАВА 4. ОСОБЛИВОСТІ ГІСТЕРЕЗИСУ ТУНЕЛЬНОГО МАГНІТООПОРУ ПРЕСОВАНОИХ ПОРОШКІВ ДІОКСИДУ ХРОМУ.

### 4.1. Вплив форми наночастинок $\text{CrO}_2$ і температури на вигляд гістерезиса тунельного магнітоопору.

На Рис.4.1, Рис.4.2 і Рис.4.3 показані магнітопольові залежності тунельного МО, розрахованого як  $\Delta R(H)/R(0) = [R(H) - R(0)]/R(0)$  для зразка № 4 (Рис.4.1), з

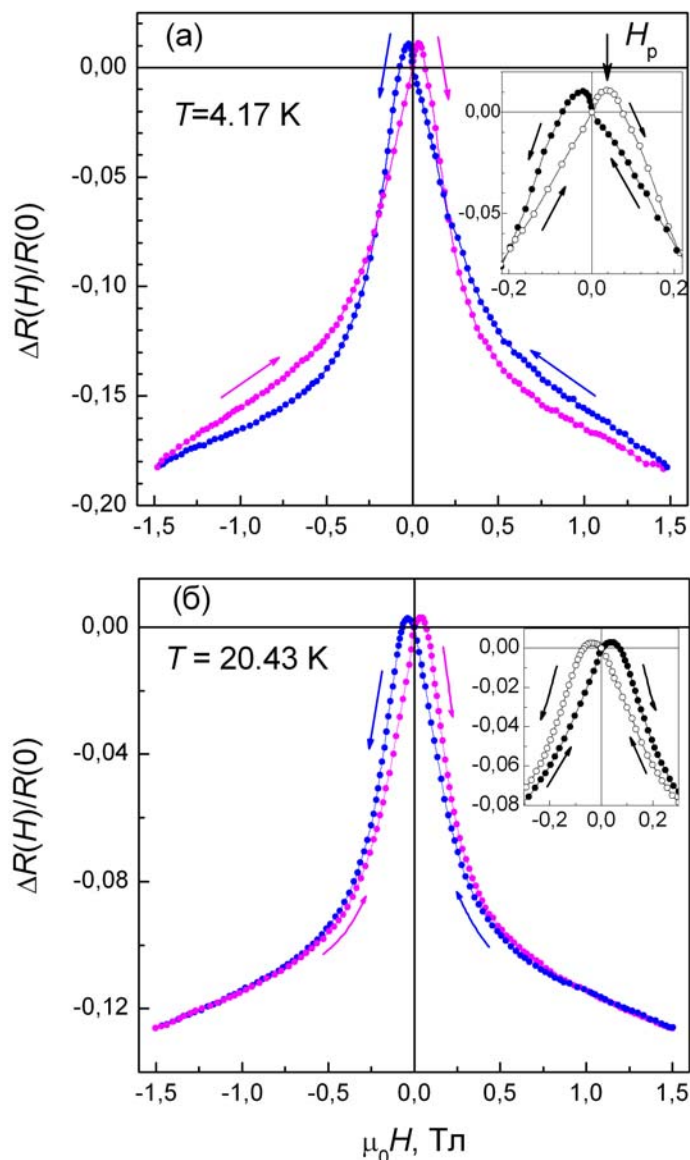


Рис.4.1. Гістерезисні криві МО зразка № 4 при  $T = 4,17$  К (а) і  $T = 20,43$  (б). На вставках показаний поведінок МО в малих полях. Стрілки вказують напрямок зміни магнітного поля при запису кривих. На вставці при  $T = 4,17$  К відзначено поле  $H_p$ , при якому досягається максимальне значення опору в магнітному полі.



наночастинками  $\text{CrO}_2$  округленої форми, вкритими шаром стабілізованого оксигідроксиду  $\beta\text{-CrOOH}$  з товщиною покриття 3,6 нм.; зразка № 2 (Рис.4.2) з голчастими наночастинками, вкритими шаром діелектрика  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  товщиною 1,6 нм.;

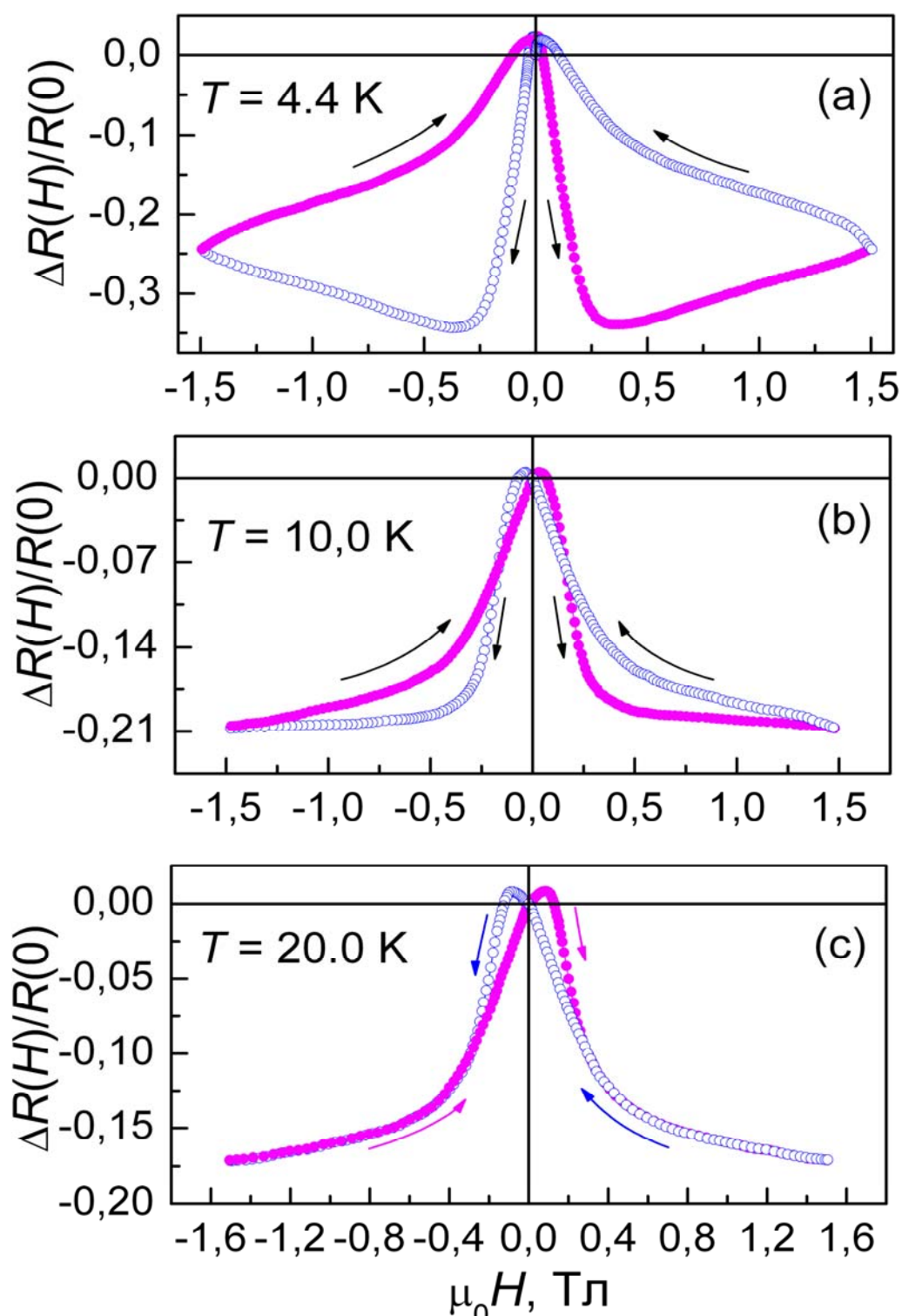


Рис.4.2. Гістерезисні криві МО зразка № 2 при трьох значеннях  $T$ : 4,4 К (а), 10,0 К (б), 20,0 К (с). Стрілки вказують напрямок зміни магнітного поля при запису кривих МО.

і зразка № 10 (Рис.4.3), створеного з наночастинок голчастої форми з діелектричним покриттям завтовшки  $\sim 1,2$  нм.

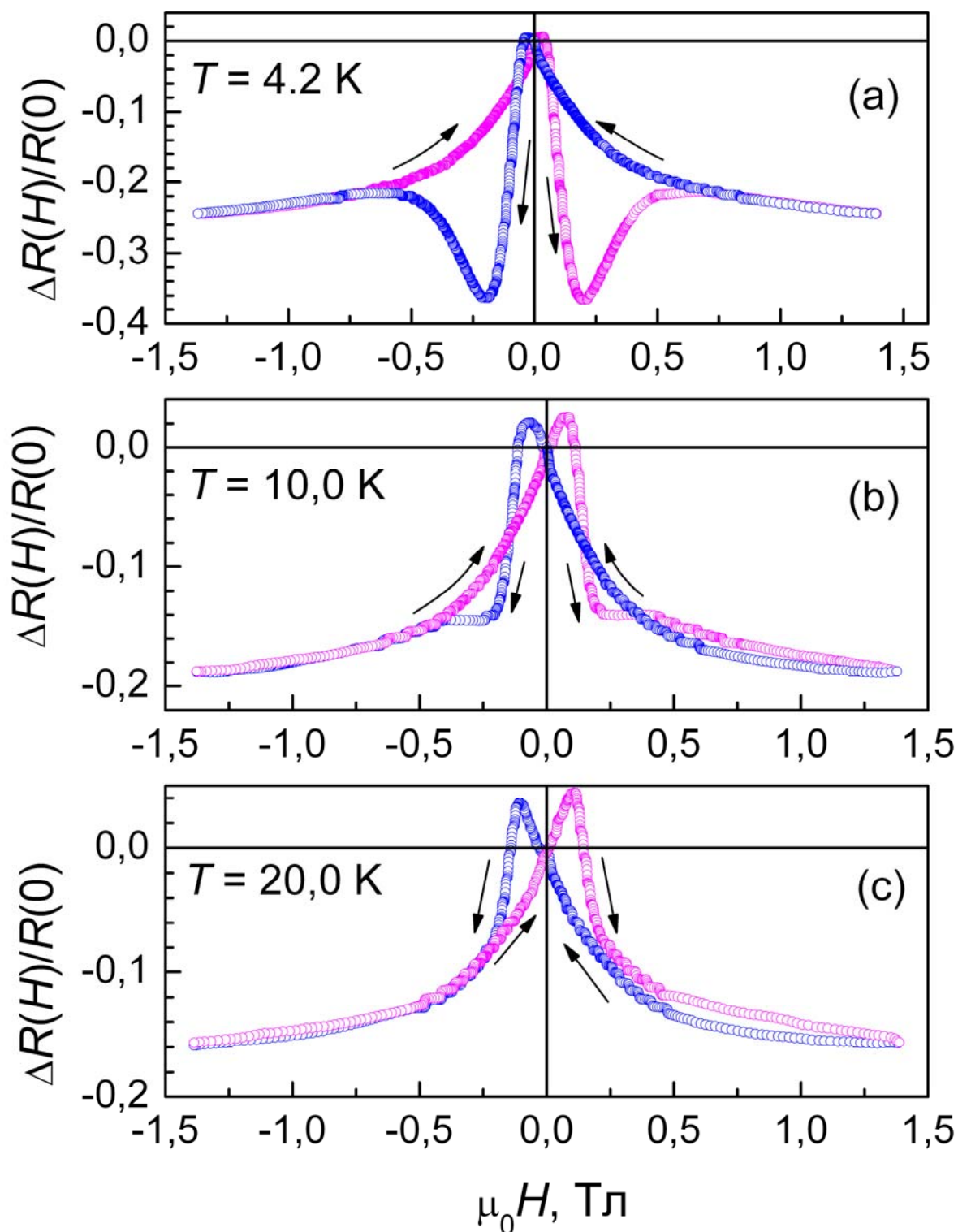


Рис.4.3. Гістерезисні криві МО зразка № 10 при трьох значеннях  $T$ : 4,2 К (а), 10,0 К (б), 20,0 К (в). Стрілки вказують напрямок зміни магнітного поля при запису графіків залежності ТМО.

Графіки магнітоопору для зразків № 2 і № 10 були записані при трьох температурах: ~ 4,2 К (4,4 К), 10 К і 20 К. Стрілки вказують напрямок зміни магнітного поля при запису кривих МО. В області низьких полів на Рис.39 видно два не надто високі піку позитивного МО при характерних полях  $H$ , позначених  $+H_p$  і  $-H_p$ , де величина  $H_p$  відповідає коерцитивній силі  $H_c$  [63], отриманої з магнітних вимірювань. Ці піки чітко видно на вставці до Рис.39, на якій залежності  $\Delta R(H)/R(0)$  побудовані в збільшеному масштабі. Поля  $+H_p$  і  $-H_p$  зазвичай розташовані симетрично щодо  $H = 0$ . Величини  $\Delta R(H)/R(0)$  в полях  $\pm H_p$  відповідають максимуму опору зразків.

Рис.4.2б, Рис.4.2с і Рис.4.3с демонструють типову для полікристалічних оксидів перехідних магнітних металів гістерезисну поведінку тунельного МО, яка повністю відповідає гістерезису намагніченості зразка. Приклад такої відповідності показаний також на Рис.4.4с для зразка № 3. Однак цей звичайний вид гістерезису МО виявлявся тільки при достатньо високих температурах ( $T \geq 15$  К).

При більш низьких температурах вид гістерезису ускладнювався (див. Рис.4.1б, 4.2б, 4.3б). У цьому випадку поряд з двома піками позитивного МО спостерігається додатковий перетин кривих  $\Delta R(H)$  для прямого і зворотнього ходу розгортки магнітного поля в полях трохи вище  $H_p$ . Можлива причина такого гістерезиса обговорювалася в роботі [63] де вона була пов'язана з перколяційним характером тунельної провідності гранульованої системи при низьких температурах, коли провідність всієї системи може визначатися небагатьма перколяційними струмовими каналами. В цьому випадку гістерезис в області полів вище  $H_p$  може бути пов'язаний з перемиканням невеликої кількості перколяційних струмових каналів під час введення і виведення поля при низьких температурах.

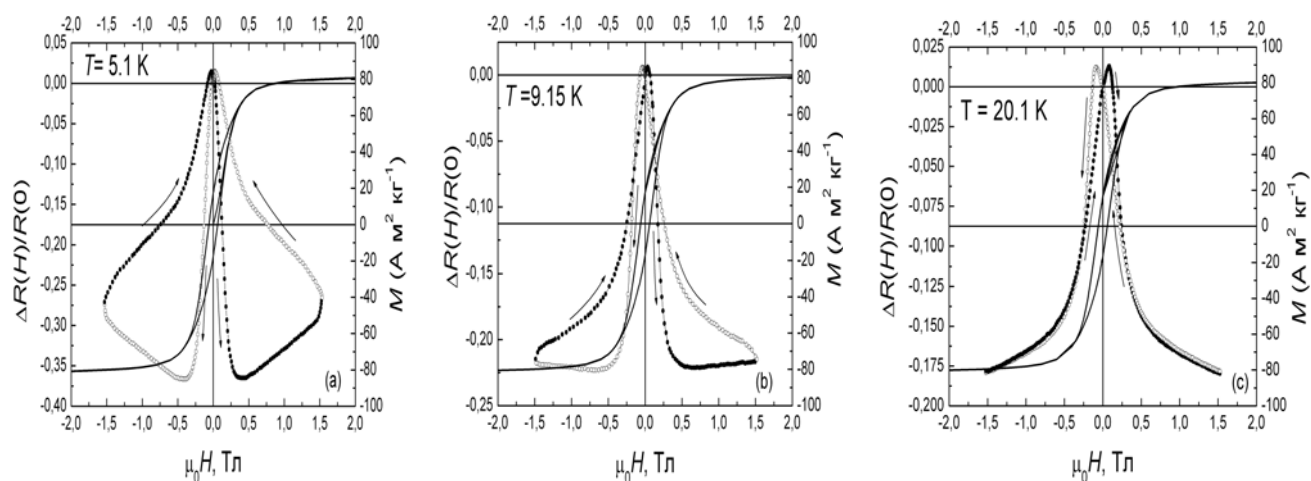


Рис.4.4. Гістерезиси тунельного МО (ліва вісь ординат) і накладені на них гістерезиси намагніченості (права вісь ординат), записані для зразка № 3 при температурах  $T = 5,1$  К;  $T = 9,15$  К і  $T = 20,1$  К;

У поведінці гістерезису МО для зразків з голчастими наночастинками  $\text{CrO}_2$  були виявлені істотні відмінності від гістерезису зразка № 4 з округленою формою частинок. Ці відмінності можна бачити на прикладі зразка № 2 (Рис.4.2). На Рис.4.2 видно, що петля гістерезису збільшується при зниженні температури.

Для зразків, що складаються з голчастих наночастинок, гістерезис МО при температурах  $T = 20$  К і  $10$  К (Рис.4.2b, c і Рис.4.3b, Рис.4.4c) повністю відповідає типам гістерезису, описаним вище для зразка № 4 (Рис.4.1a, Рис.4.1б).

Гістерезис при  $T \leq 5$  К, однак, має ряд особливостей, не зазначених раніше у відомій нам літературі не тільки для пресованих порошків  $\text{CrO}_2$ , але і для інших гранульованих магнітних металів. Такий (третій) вид гістерезису показаний на Рис.4.2a при  $T = 4,4$  К, Рис.4.3a при  $T = 4,2$  К, і Рис.4.4a при  $T = 5,1$  К.

В в цих випадках в малих магнітних полях замість двох піків позитивного МО при  $H = H_p$  спостерігається більш складна структура кривих  $R(H)$ . Ця структура добре видна на Рис.4.5 для зразка № 2 при  $T = 4,4$  К.

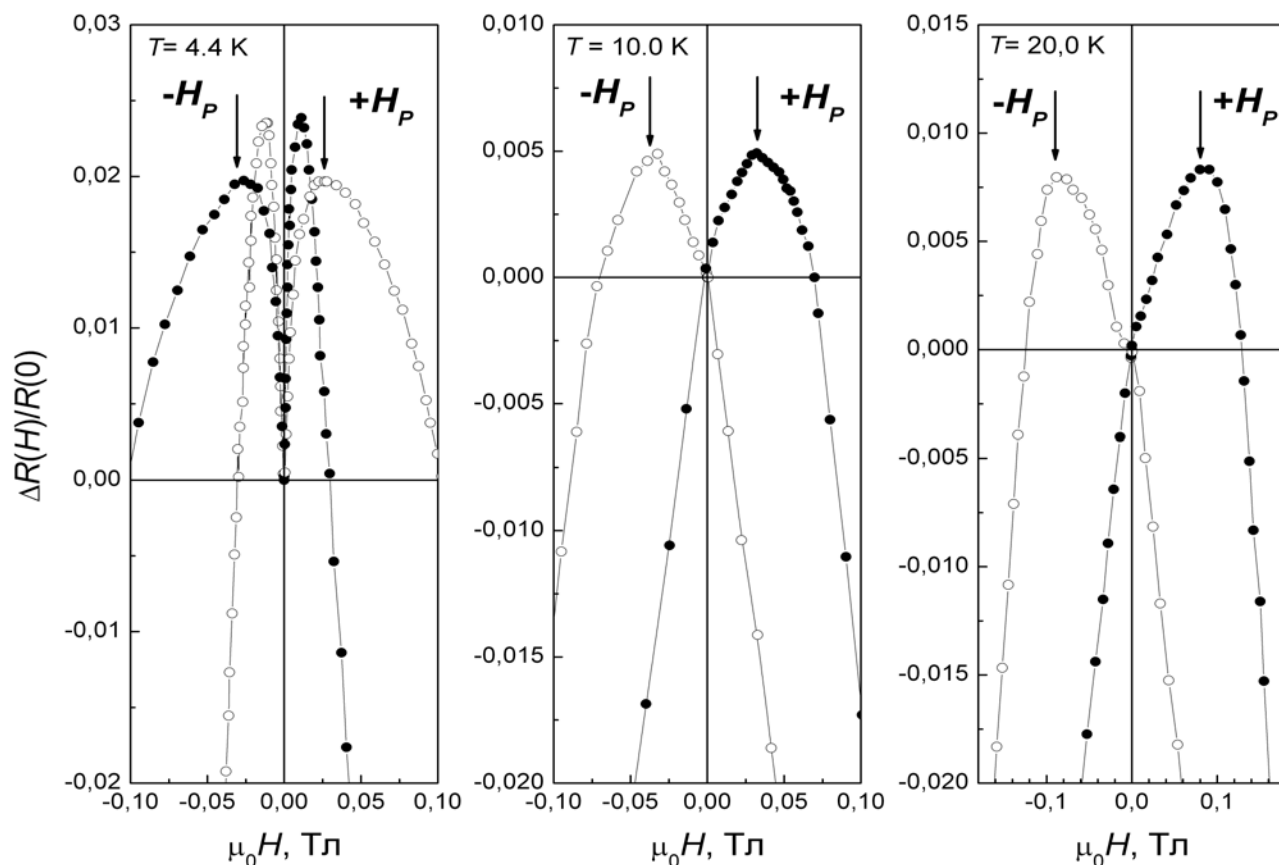


Рис.4.5. Гістерезисні криві МО зразка № 2 при трьох значеннях  $T$  (4,4 К; 10,0; 20,0 К) в області малих магнітних полів. Стрілки показують положення максимуму опору.

Крім того, при  $T \leq 5$  К в полях  $H > H_P$  спостерігається зменшення  $\Delta R(H) / R(0)$  при збільшенні магнітного поля. Дані особливості спостерігалися тільки для зразків з голчастими наночастинками.

#### 4.2. Низькотемпературна аномалія тунельного МО.

Для всіх зразків, що складаються з голчастих наночастинок  $\text{CrO}_2$  при  $T \leq 9$  К спостерігалася немонотонна залежність магнітоопору при підвищенні магнітного поля. Цю немонотонність чітко демонструють Рис.4.1а, Рис.4.2а і Рис.4.3а. Абсолютна величина МО спочатку досить швидко зростає з полем, а потім починає помітно спадати, утворюючи максимум. Для зразка №3 при  $T = 9,15$  К (Рис.4.4б) ця немонотонність проявляється вже слабо.

Виявлена поведінка при низьких температурах характерна тільки для зразків з голчастими частинками. Для зразків з округленими частинками вона не проявляється (див. Рис.4.1 для заокруглених наночастинок).

Така поведінка магнітоопору суперечить гістерезису який зазвичай спостерігається для магнітних оксидів перехідних металів. Для цих матеріалів при підвищенні поля зазвичай спостерігається монотонне збільшення негативного МО: спочатку досить різке зростання в малих полях з подальшим набагато більш повільним підвищенням при більш високих полях. Вважається [59], що монотонне підвищення МО відображає польову залежність намагніченості (див., наприклад, Рис.4.4с при  $T = 20,1$  К). При  $T > 10$  К цей малюнок демонструє сильне зростання в області малих полів з подальшим слабким збільшенням в досить високих полях.

### **4.3 Прояв перколяційних ефектів у тунельному МО.**

Можлива причина невідповідності гістерезисів намагніченості і МО в неоднорідних гранульованих магнітних системах вказувалася раніше в роботі [63]. Намагніченість, яка вимірюється магнітометром, визначається внеском всіх гранул системи. У той же час в перколяційній тунельній системі з неоднаковими міжгранульними тунельними бар'єрами провідність при низьких температурах визначається наявністю «оптимальних» ланцюжків гранул з максимальною ймовірністю тунелювання [72]. В умовах активованої провідності, яка має місце для досліджених зразків (Рис.3.2), число проводячих ланцюжків безперервно зменшується зі зниженням температури [72] і збільшенням магнітного поля [55], так що при досить низьких температурах і високих магнітних полях перколяційна провідна сітка може звестися до єдиного провідного каналу [55, 72, 73]. В таких умовах провідність при низьких температурах може визначатися малою об'ємною часткою гранул, і локальні магнітні властивості цього ансамблю гранул можуть відрізнятися від поведінки глобальної намагніченості всього зразка, вимірюваної магнітометром.

Слід зазначити, що, незважаючи на досить велику товщину міжгранульних прошарків у зразку № 4 (3,6 нм), найбільшу серед вимірних зразків, негативний МО цього зразка при низьких температурах є досить високим (більше 18 %). Згідно з відомими літературними даними, залежність МО від товщини прошарків практично не досліджена, але можна висловити деякі міркування з цього приводу. Можна досить впевнено вважати, що МО зростає з підвищенням товщини діелектричних прошарків, але до певної межі. При досить товстих міжгранульних діелектричних прошарках гранульовані зразки перетворюються на систему повністю ізольованих гранул, в якій тунелювання і, відповідно, тунельний МО будуть повністю відсутні.

#### **Висновки до розділу 4.**

1. Встановлено, що при  $T < 15$  К зміна МО з магнітним полем не відповідає поведінці намагніченості. Виявлено два нових типи гістерезису тунельного МО. Показано, що низькотемпературна поведінка МО залежить від форми наночастинок.
2. При  $5 \text{ К} < T < 15 \text{ К}$  виявлений додатковий гістерезис в полях  $H > H_p$ . Передбачається, що гістерезис в області полів вище  $H_p$  пов'язаний з перемиканням невеликої кількості перколяційних струмових каналів при введенні і виведенні поля. при низьких температурах.
3. Виявлена низькотемпературна аномалія тунельного магнітоопору при  $T \leq 5$  К для зразків, що складаються з голчастих частинок, яка полягає у відсутності кореляції між поведінкою намагніченості і поведінкою тунельного магнітоопору. При збільшенні магнітного поля і намагніченості в полях  $H > H_p$  магнітоопір починає зменшуватися.
4. Низькотемпературна аномальна поведінка магнітоопору пояснюється перколяційним характером провідності.

## **РОЗДІЛ 5. АНІЗОТРОПНИЙ ТУНЕЛЬНИЙ МАГНІТООПІР ПРЕСОВАНИХ ПОРОШКІВ ДІОКСИДУ ХРОМУ.**

Пошук нових магнітних матеріалів, створення магнітних тунельних структур з ефектом тунельного магнітоопору (МО) і спін-вентильних структур з ефектом гігантського МО - одна з актуальних задач сучасної нанотехнології. Відкриття ефекту гігантського МО послужило поштовхом у розвитку нової галузі електроніки - спінтроніки. Оскільки функціональність і ефективність роботи пристроїв спінтроніки в значній мірі залежить від максимально досяжної величини тунельного МО, вивченню проблеми підвищення тунельного магнітоопору магнітних тунельних структур і композиційних феромагнітних матеріалів необхідно приділяти значну увагу.

У зв'язку з цим становить інтерес всебічне дослідження впливу технологічних факторів на магніторезистивні властивості вже відомих магнітних матеріалів. Крім різного роду багат шарових тунельних структур ефект тунельного МО спостерігається в гранульованих матеріалах, таких як керамічні системи, що складаються з феромагнітних зерен, або дрібнодисперсні порошки феромагнітного металу з наночастинками, розділеними діелектричними прошарками.

### **5.1. Формування магнітної текстури. Наведена магнітна анізотропія. Вплив магнітної текстури на тунельний МО.**

При дослідженні резистивних і магніторезистивних властивостей декількох видів пресованих нанопорошків діоксиду хрому  $\text{CrO}_2$  нами було встановлено, що опір в значній мірі визначаються формою наночастинок (голчаста або округлена), а також товщиною і типом діелектричного покриття частинок. В цій главі ми розглянемо можливий вплив на величину спінзалежного тунельного МО



щільності упаковки і форми частинок. Також буде розглянутий вплив магнітної текстури, що формується в процесі приготування зразків і вплив домішок, що знаходяться в тунельному бар'єрі.

Голчасті наночастинки  $\text{CrO}_2$  являють собою монокристалічні утворення, які в більшості своїй складаються з двох доменів, разорієнтованих на невеликий кут  $\alpha$ . Вектор, спрямований уздовж довжини голчастої частинки, приблизно збігається з напрямком тетрагональної осі  $c$ , що є віссю легкого намагнічування. При пресуванні таблеток частинки, що мають голчасту форму, переважно орієнтуються в площинах, перпендикулярних прикладеному навантаженню. При цьому орієнтація частинок в самих площинах може бути досить хаотичною. Таким чином, для порошоків з голчастими частинками є виділений напрям (паралельний вектору прикладеного навантаження або осі пресування), в якому середня відстань між частинками істотно менше, ніж між частинками, що лежать в площині пресування. В останньому випадку проекція магнітного моменту гранули  $\text{CrO}_2$  на площину пресування істотно більше, ніж проекція на вісь пресування. Це має полегшувати намагнічування зразка в площині (в напрямку перпендикулярному осі пресування) тому що для деяких частинок вона збігається з віссю легкого намагнічування. В результаті очікується, що МО в поле паралельному площині зразка повинен бути більше, ніж при орієнтації магнітного поля уздовж осі пресування.

Магніторезистивні вимірювання, що були виконані в цій роботі з використанням магніту Капіци що обертався навколо осі кріостату, дійсно виявили сильну залежність величини МО від орієнтації магнітного поля відносно площини зразка або площині пресування. Приклад такої залежності демонструють гістерезисна криві тунельного МО порошку № 6, що були записані при температурі  $T = 4,3 \text{ K}$  для різних напрямків магнітного поля (див. Рис.5.1). Найбільших величин негативний магнітоопір  $\Delta R(H)$  досягає в малих полях  $H \leq 0,2 \text{ T}$  при поздовжньої орієнтації магнітного поля відносно площини зразка

( $H_{\parallel}$ , угол  $\varphi = 0^{\circ}, 180^{\circ}$ ). В цьому випадку максимальна величина  $\Delta R(H_{\parallel})/R(0)$  в полі 0,16 Т складає 36%.

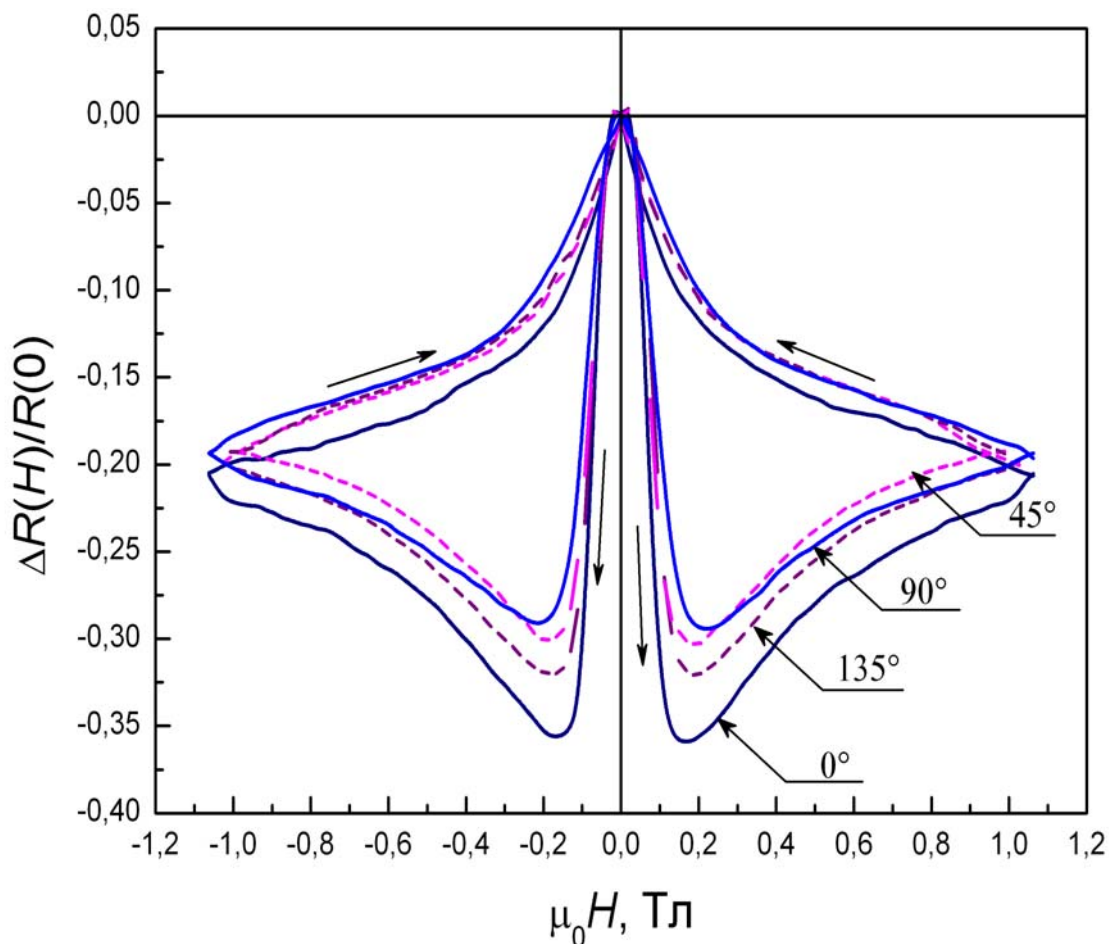


Рис.5.1. Гістерезисні криві тунельного МО порошку № 6 при різних напрямках магнітного поля відносно площини зразка і струму. Струм  $I = 100$  мкА спрямований в площині зразка уздовж довгої його осі. Температура вимірювань  $T = 4,3$  К. Напрямок магнітного поля щодо напрямку струму вказано на малюнку. Стрілки демонструють процес введення і виведення магнітного поля.

Найменші значення  $\Delta R(H)/R(0)$  відповідають поперечної орієнтації поля щодо площини зразка ( $H_{\perp}$ ,  $\varphi = 90^{\circ}, 270^{\circ}$ ). В цьому випадку максимальна величина  $\Delta R(H_{\perp})/R(0)$  в полі 0,2 Т становить лише 29%.

Ця закономірність також чітко простежується на графіках залежності  $\Delta R(H_i, \varphi)/R(0)$  (Рис.5.2).

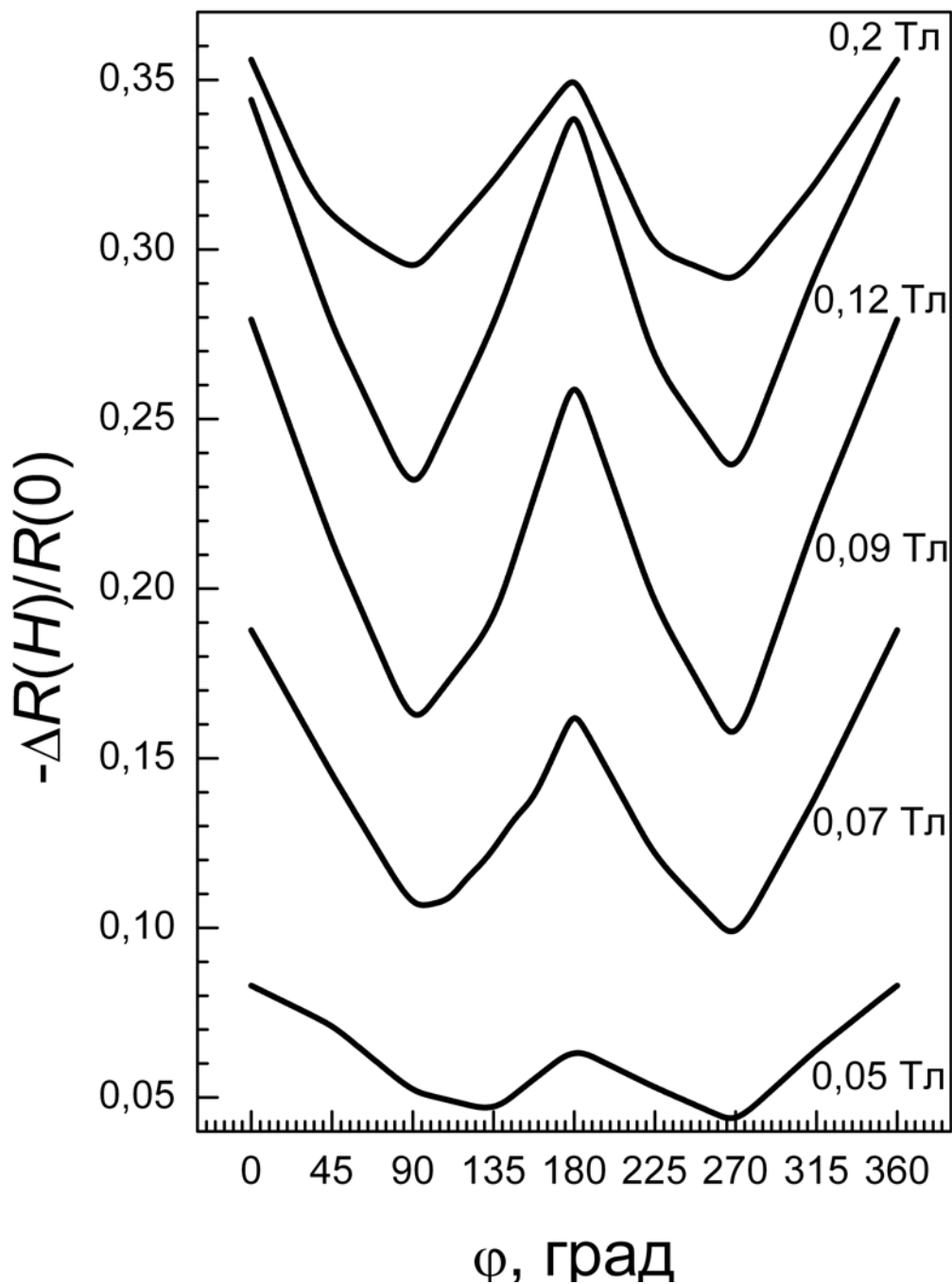


Рис.5.2. Залежність тунельного МО порошкового зразка № 6 від кута між напрямком магнітного поля і площиною зразка в різних магнітних полях.  $T = 4,3$  К. Вимірювальний струм  $I = 100$  мкА спрямований в площини зразка в напрямку його довгої осі.

Таким чином, на прикладі зразка № 6 нами показано, що пресовані порошки  $\text{CrO}_2$  демонструють анізотропний негативний тунельний МО. Згідно з даними, представленим на Рис.5.2, максимальна ймовірність тунелювання носіїв для цього

зразка досягається при поздовжньої орієнтації магнітного поля за рахунок того, що витрати на намагнічування уздовж площини зразка мінімальні. Немонотонна залежність  $\Delta R(H)/R(0)$  на Рис.5.2 в зростаючому магнітному полі пов'язана з перколяційним характером низькотемпературної провідності [72, 73]. Збільшення зовнішнього магнітного поля знижує потенційні бар'єри між ФМ гранулами і призводить до подовження проводячих електричних струм ланцюжків-кластерів зі зниженою енергією активації [72]. В результаті ми спостерігаємо різке зростання негативного МО в малих полях. Однак процес збільшення довжини кластерів поступово змінює співвідношення між зовнішнім магнітним полем, полем анізотропії зразка і полем диполь-дипольної взаємодії [73]. При  $H = H(\Delta R_{\max})$  внутрішній розмагнічуючий фактор стає сильнішим ніж дія зовнішнього магнітного поля і МО починає зменшуватися. При температурах  $T \geq 9$  К ефект зменшення МО з ростом поля зникає. Такий механізм досить докладно розглянутий в роботах [74] на прикладі гранульованих плівок  $\text{Co} - \text{SiO}_2$  і [75] на прикладі наногранульованих композиційних матеріалів  $\text{Co} - \text{Al}_2\text{O}_n$ .

Анізотропія МО пресованих порошків  $\text{CrO}_2$  була виявлена раніше в роботі [73]. Величина анізотропії  $A = [R(H_{\parallel}) - R(H_{\perp})]/R(0)$  в [73] істотно перевищувала характерну величину анізотропії об'ємних феромагнетиків ( $\sim 1\%$ ), обумовлену спіно-орбітальною взаємодією [50]. Це давало авторам підставу припустити існування й інших вкладів в анізотропію МО порошків  $\text{CrO}_2$ . Зокрема, зазначалося, що, незважаючи на те, що гранульовані пресовані порошки ізотропні, на мікрорівні може мати місце анізотропія властивостей, яка пов'язана з формуванням магнітної текстури. Відомо, що магнітна текстура часто є наслідком кристалографічної текстури. У полікристалах кристалографічна текстура виникає при кристалізації або пластичної деформації. У порошкових матеріалах текстура може виникати в результаті пресування в магнітному полі. Щоб з'ясувати природу виявленої в [73] анізотропії МО, ми виміряли тунельний МО декількох зразків  $\text{CrO}_2$  з наночастинками різної форми і різного розміру. Вимірювання МО проводилися при поздовжньої і поперечної орієнтації магнітного поля відносно площини зразка (або осі пресування).

Результати низькотемпературних вимірювань гистерезиса МО порошоків  $\text{CrO}_2$  з наночастинками округленої і голчастої або призматичної форми [69] представлені на Рис.5.3 и 5.4.

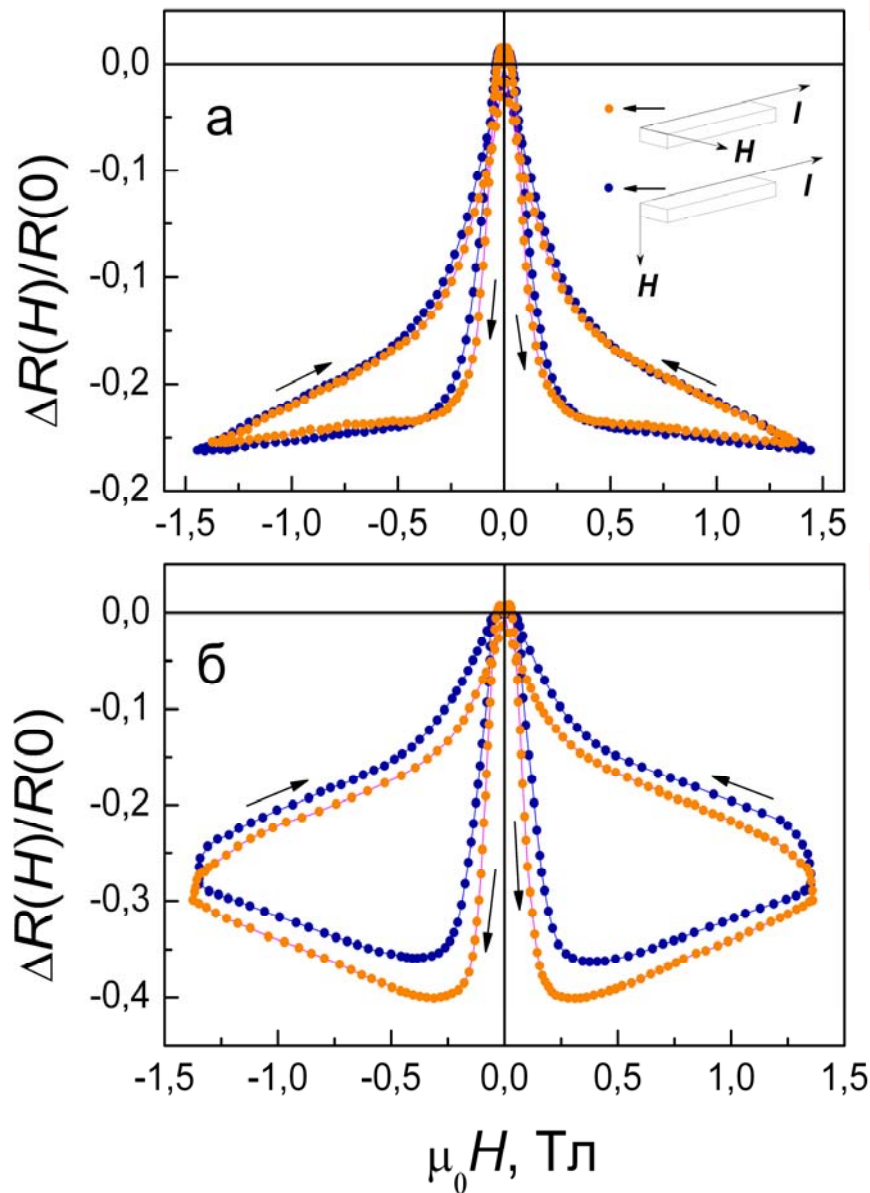


Рис.5.3. Гістерезис тунельного МО пресованих порошоків  $\text{CrO}_2$  в полі  $H \perp I$  при  $T = 5,21$  К і  $I = 100$  мкА.:

(а) порошок № 4 з округленими частинками,

(б) порошок № 3 з голчастими частинками.

Орієнтація струму і магнітного поля показана на вставці до Рис.5.3а.

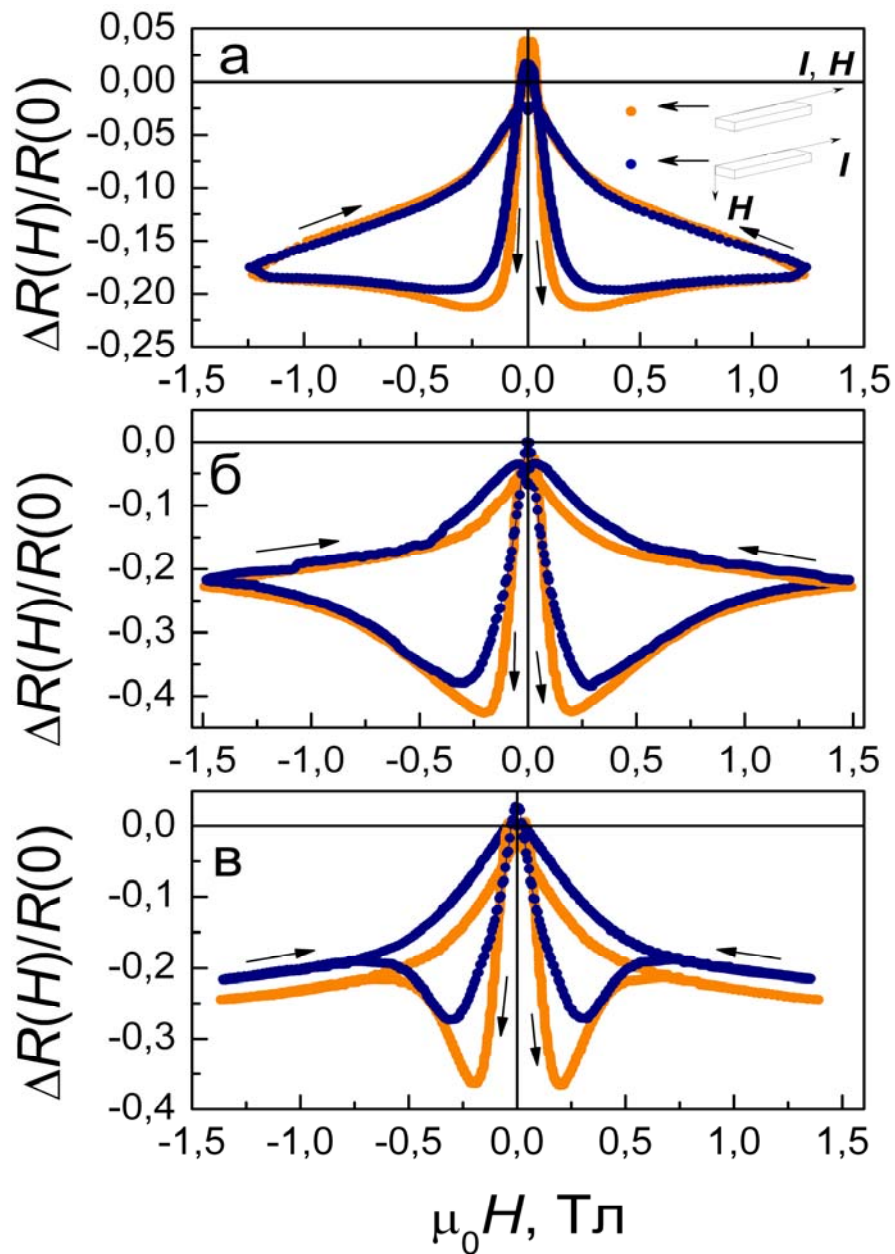


Рис.5.4. Гістерезиси тунельного МО пресованих порошків  $\text{CrO}_2$ , записані при  $T = 4,2 \text{ К}$  і  $I = 100 \text{ мкА}$ .

- порошок № 4 с округленими частицами (а),
- порошок № 9 (б),
- порошок № 10 (в).

Орієнтація струму і магнітного поля показана на вставці до Рис.5.4а.

Геометрія вимірювань показана на вставці до Рис.5.4. Добре видно, що для кривих введення магнітного поля в полях  $|H| < 1,5 \text{ Т}$  виконується нерівність  $|\Delta R(H_{\parallel})| > |\Delta R(H_{\perp})|$ . Ця нерівність порушується тільки для порошку

№ 4 при  $|H| > 0,25$  Т (Рис.5.3). В останньому випадку різниця  $|\Delta R(H_{\parallel})| - |\Delta R(H_{\perp})|$  знаходиться в межах помилки експерименту. Найбільш помітні відмінності між  $|\Delta R(H_{\parallel})|$  і  $|\Delta R(H_{\perp})|$  спостерігаються для порошоків з голчастими або призматичними наночастинками в досить малих полях  $H < 0,2$  Т (Рис.5.3б, Рис.5.4б, Рис.5.4в).

Для порошку №4 різниця  $|\Delta R(H_{\parallel})| - |\Delta R(H_{\perp})|$  є мінімальною (Рис.5.3а). В силу довільної орієнтації магнітних моментів гранул для цього порошку магнітна текстура при пресуванні не формується.

Таким чином, нами показано, що наведена в процесі приготування зразків магнітна текстура відіграє визначальну роль в появі анізотропії тунельного магнітоопору.

## **5.2. Вплив форми наночастинок на величину анізотропії тунельного магнітоопору.**

Експериментальні результати показали, що максимальна величина анізотропії МО ( $A_{\max}$ ) порошоків № 3, 6, 7, 9, 10 в кілька разів перевищує анізотропію МО порошку № 4 з округленими частинками (див. Табл.2 і Рис.5.5, Рис.5.6). Це може бути пов'язано з тим, що зразок № 4 не має переважної орієнтації магнітних моментів гранул. Тобто не має магнітної текстури. Спостережувані малі величини анізотропії МО цього зразка ( $\sim 4\%$ ) можуть бути пов'язані з різницею тензора щільності уздовж і поперек осі пресування зразка. Тобто відстань між наночастинками в площині може бути більше, ніж уздовж осі пресування. Характерно, що залежність анізотропії  $A(H)$  від магнітного поля є немонотонною і корелює з магнітопольовою поведінкою намагніченості  $M(H)$ . Збільшення анізотропії  $A(H)$  з ростом поля в малих полях змінюється її зменшенням, і при подальшому збільшенні магнітного поля анізотропія прагне до невеликої постійної величини (дивись Рис.5.5 і Рис.5.6).

Таблиця 2.

Номер зразка	Форма нано частинок	Матеріал оболонки	Товщина оболонки $d$ , нм	$H_P$ , Тл	$H_C$ , Тл	$M_{\max}$ $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$	$A_{\max}$ , % $T = 4,2$ К	$A_{\max}$ , % $T = 5,21$ К
3	голчасті	$Cr_2O_3$	2,1	0,021	0,0422	82,2		-13,4
4	сферичні	$\beta-CrOOH$	3,6	0,0169	0,0149	88,8	-6,4	-2,7
6	голчасті	$\beta-CrOOH$	1,8	0,0195	0,0429	91,2	-13,03	-9,97
7	голчасті	$\beta-CrOOH$	$\sim 1,3$	0,0220	0,0429	93,6	-15,7	-13,5
9	призматичні	$\beta-CrOOH$	0,8	$0,025 H_{\parallel}$ $0,0076 H_{\perp}$	0,0522	99,97	-12,2	
10	призматичні	$\beta-CrOOH$	1,2	$0,0484 H_{\parallel}$ $0,0142 H_{\perp}$	0,0761	76,2	-15,9	

**Примітка.**  $d$  — товщина діелектричної оболонки,  $H_P$  — поле коерцитивності при  $T = 5$  К, знайдене з магніторезистивних вимірювань в полі  $H_{\parallel}$ ,  $H_C$  — коерцитивна сила при  $T = 293$  К,  $M_{\max}$  — максимальна намагніченість зразка при  $T = 5$  К в поле  $H = 5$  Тл,  $A_{\max}$  — максимальна величина анізотропії МО.

Намагніченість  $CrO_2$ , як відомо, різко зростає з ростом поля в результаті посилення спінової поляризації в порівняно слабких полях ( $B < 0,2$  Тл), а потім швидко досягає насичення. Зміна похідної  $dM(H)/dH$  на Рис.5.5 і Рис.5.6 відображає поведінку намагніченості. Узгоджена зміна функцій  $A(H)$ ,  $M(H)$  і  $dM(H)/dH$  вказує на те, що анізотропія тунельного МО порошоків  $CrO_2$  може бути наслідком магнітної анізотропії. Вважається, що в ізотропних матеріалах магнітна анізотропія в макромасштабі не проявляється. Однак магнітні вимірювання зразка № 7, виконані в поздовжньому і поперечному полі, показали, що при низьких температурах питома намагніченість  $M(T)$  і швидкість намагнічування ( $dM(H)/dH$ ) (швидкість зміни магнітної сприйнятливості зі зміною магнітного поля) в малих полях є більшою в поздовжньому полі (Рис.5.5 і Рис.5.6).



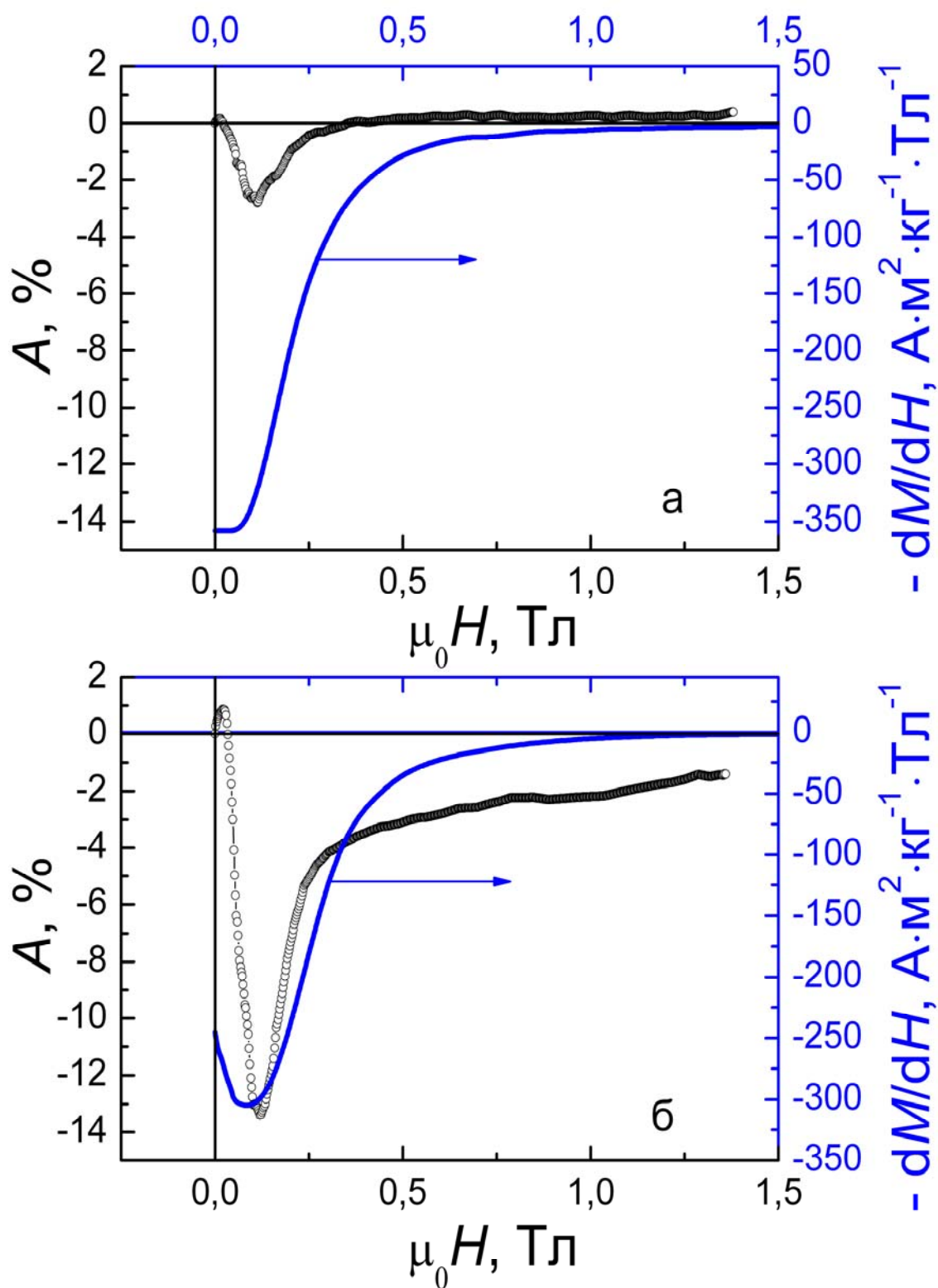


Рис.5.5. Залежність анізотропії  $A = [R(H_{\parallel}) - R(H_{\perp})]/R(0)$  (ліва вісь ординат) і магнітної сприйнятливості  $dM/dH$  (права вісь ординат) від магнітного поля  $H$  при  $T = 5,21$  К: порошок № 4 (а), порошок № 3 (б).

Величини анізотропії  $A$ , зображені на Рис.5.5 розраховувалися за даними Рис.5.3. При вимірюванні намагніченості магнітне поле було орієнтоване в площині пресування зразків уздовж їх довгої осі.

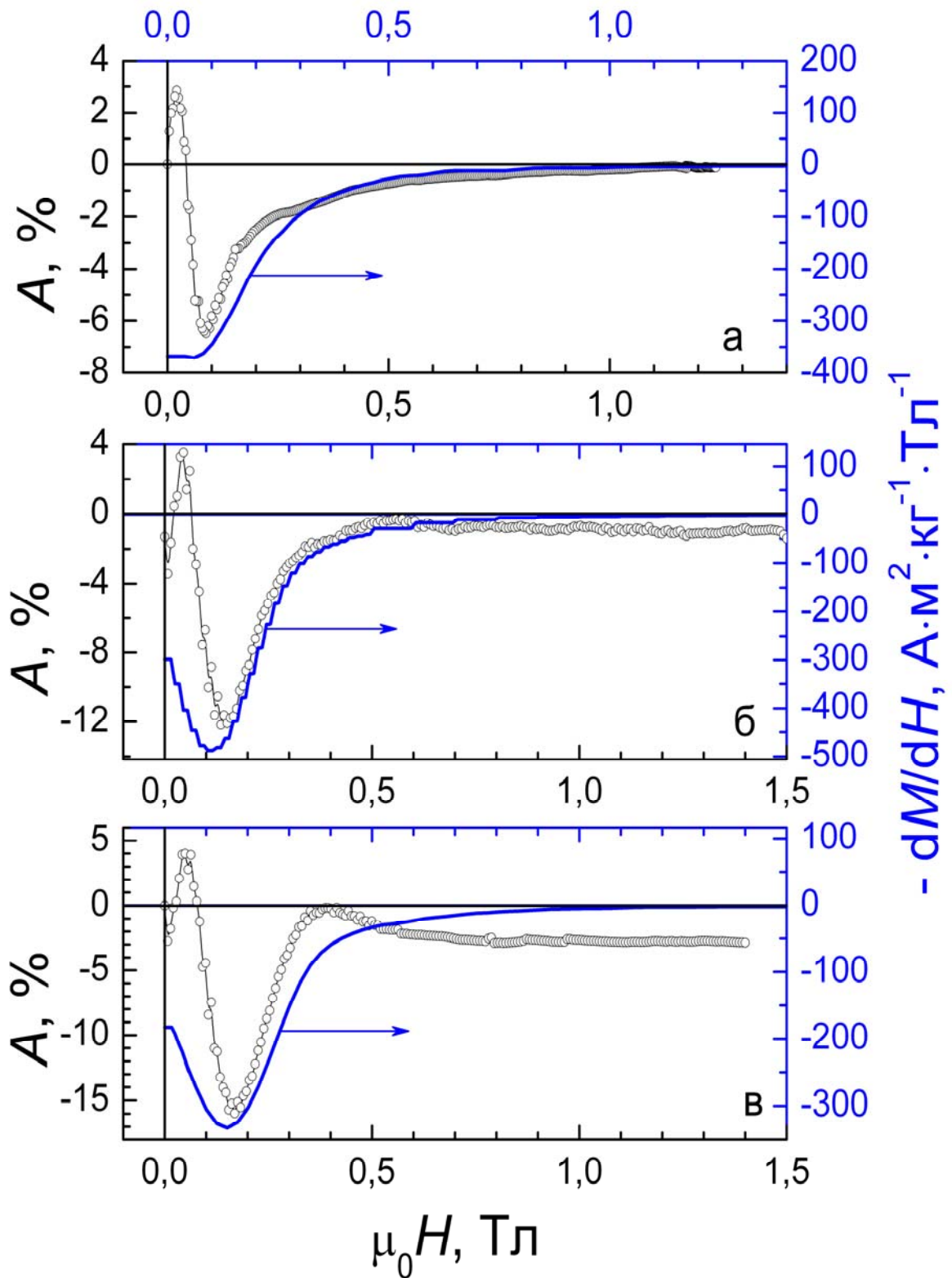


Рис. 5.6. Залежність анізотропії  $A = [R(H_{\parallel}) - R(H_{\perp})]/R(0)$  (ліва вісь ординат) і магнітної сприйнятливості  $dM/dH$  (права вісь ординат) від магнітного поля  $H$  при  $T = 4,2$  К: порошок № 4 (а), порошок № 9 (б), порошок № 10 (в).

Величини анізотропії  $A$ , зображені на Рис.5.6 розраховувалися за даними Рис.5.4. При вимірюванні намагніченості магнітне поле було орієнтоване в площині пресування зразків уздовж їх довгої осі.

Необхідно, зазначити, що виявлена анізотропія магнітних властивостей порошкових зразків, що зображена на Рис.5.7 і Рис.5.8 не відображає симетрію решітки  $\text{CrO}_2$ , і тому вона не збігається з природною магнітокрystalлічною анізотропією монокристалічного  $\text{CrO}_2$ .

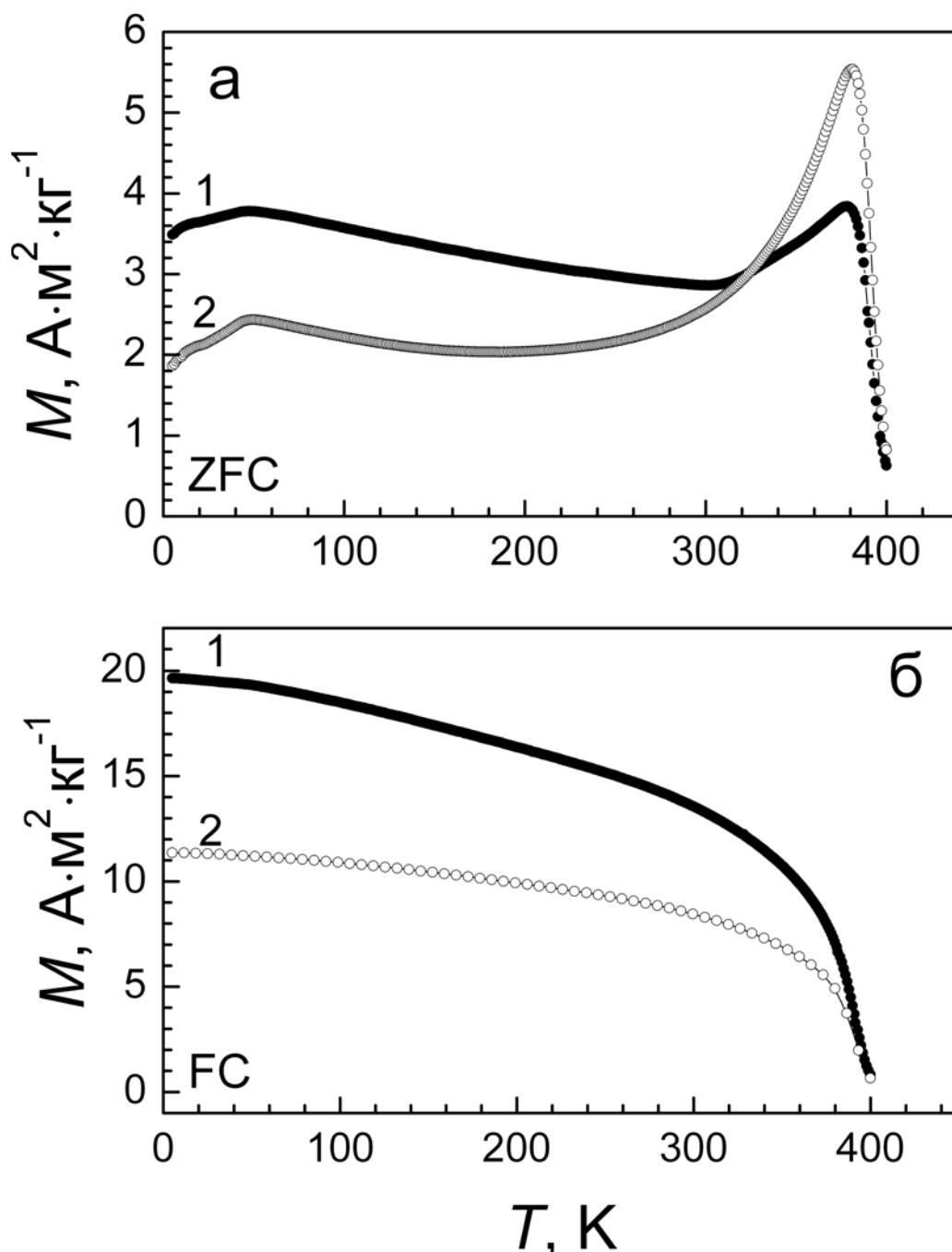


Рис.5.7. Температурні залежності питомої намагніченості порошку № 3, отримані в полі  $H = 100$  Е в режимі ZFC (а) і FC (б).

Темні точки — ( $H_{\parallel}$ ) магнітне поле компланарно площині зразка;

Світлі точки — ( $H_{\perp}$ ) поле ортогонально площині зразка.

Подібного роду магнітна анізотропія називається наведеною. Наведена анізотропія, як правило, виникає в процесі приготування і обробки матеріалу і залежить від ряду технологічних факторів.

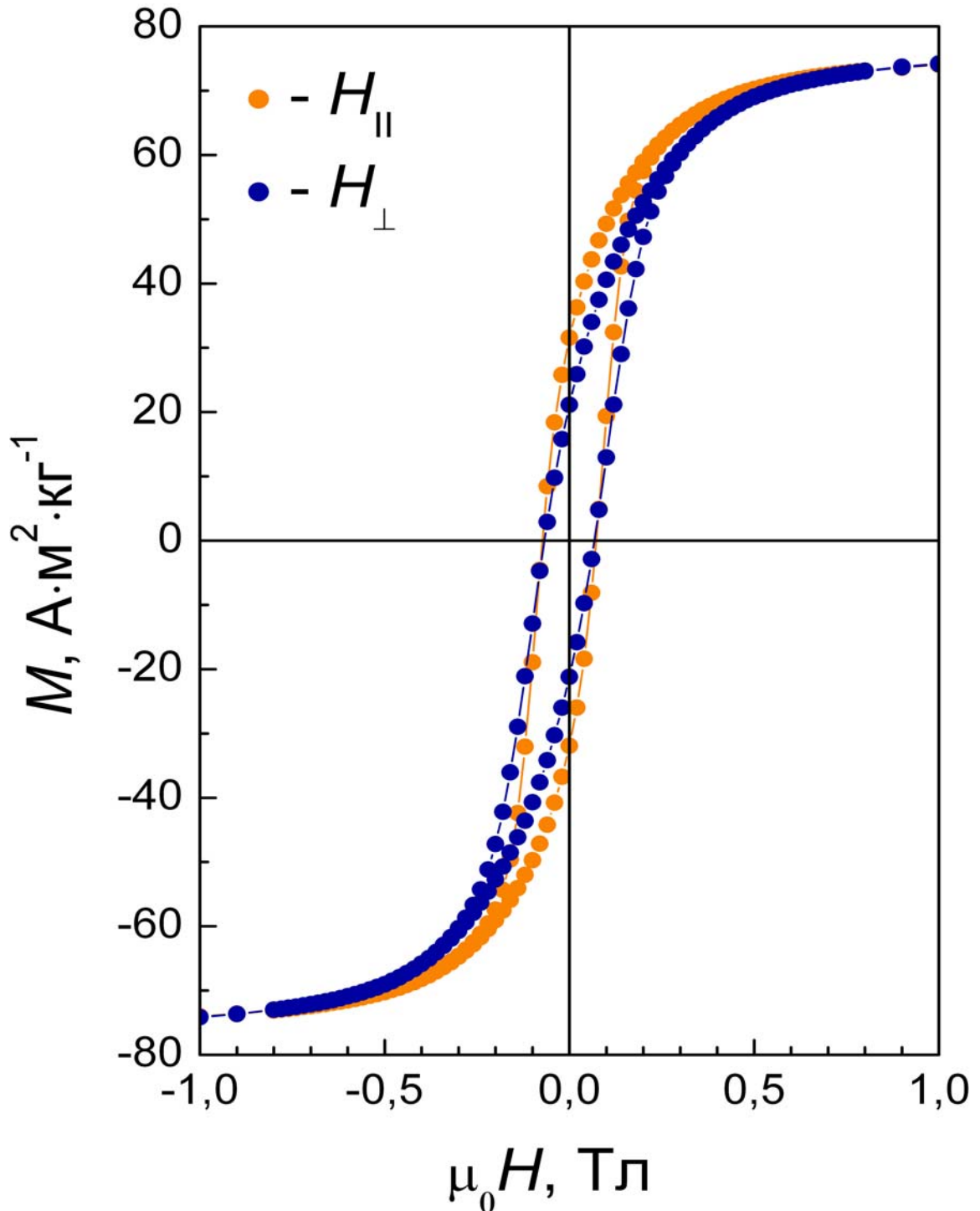


Рис.5.8. Гістерезисні петлі намагніченості порошку № 3 при  $T = 5$  К. Жовто-гарячі точки — ( $H_{\parallel}$ ) — магнітне поле компланарно площині зразка, сині точки — ( $H_{\perp}$ ) — магнітне поле ортогонально площині зразка.

Виявлення цих факторів становить практичний інтерес. Знаючи чинники які індукують анізотропію, можна керувати константами анізотропії, магнітними і магніторезистивними параметрами.

Розглянемо можливі технологічні причини анізотропії тунельного МО пресованих порошків  $\text{CrO}_2$ . Перш за все, необхідно врахувати вплив спін-орбітальну взаємодію. При вимірі гистерезису тунельного МО зразків № 3 і № 4 (Рис.5.3) струм був спрямований перпендикулярно магнітному полю, як при поздовжньої, так і при поперечної орієнтації поля  $H$ , тому внесок спін-орбітальної взаємодії в повну анізотропію МО зразків № 3 та № 4 при  $T = 5,21$  К можна вважати дуже незначним. В геометрії, показаної на вставці до Рис.5.4, невеликий внесок в МО від спін-орбітальної взаємодії мав місце тільки при поперечної орієнтації магнітного поля. У цьому випадку повна анізотропія МО зразків № 4, 9 и 10 (див. Рис.5.4) включає внесок і від спін-орбітальної взаємодії. Однак максимальна величина  $A(H)$  цих зразків багаторазово перевищує спін-орбітальний внесок ( $\sim 1\%$ ) [50]. Таким чином, анізотропію тунельного МО пресованих порошків  $\text{CrO}_2$  неможливо пояснити впливом тільки спін-орбітальної взаємодії. Магніторезистивні і магнітні властивості, записані при різній орієнтації магнітного поля (Рис.5.1 – 5.4), а також представлені в Табл.2 чисельні дані величини  $A_{\max}(H)$ , показують, що для порошків  $\text{CrO}_2$  істотний фактор, що впливає на величину анізотропії МО – анізотропія форми наночастинок. Роль анізотропії форми наночастинок у виникненні анізотропії МО розглядалася нами раніше в роботі [73].

На підставі непрямих даних в [73] дійшли висновку про формування магнітної текстури в порошках, що складаються з голчастих частинок. Оскільки при формуванні магнітної текстури відбувається переважна орієнтація осей легкого намагнічення феромагнітного матеріалу в певному напрямку, це призводить до анізотропії його магнітних і магніторезистивних властивостей.

Дані електронно-мікроскопічних досліджень наших порошків показують, що голчасті (і призматичні) частинки  $\text{CrO}_2$  переважно орієнтувалися в площині зразка. При такій орієнтації частинок проекція легкої осі  $c$  на напрям зовнішнього магнітного поля істотно більше в поздовжньому полі  $H_{\parallel}$ . Це призводить до більш високого значення спонтанної намагніченості  $M$  в цьому напрямку. Таким чином, магнітна анізотропія зразків № 3, 6, 7, 9, 10 що спостерігається в даній роботі, є результатом формування магнітної текстури в процесі пресування порошків.

У той же час ми спостерігаємо і досить помітну анізотропію МО порошку, що складається із сферичних частинок (порошок № 4):  $A_{\max} \approx -2,7$  при  $T = 5,1$  К і  $-6,4$  при  $T = 4,2$  К. Звідси випливає, що механізм виникнення анізотропії МО пресованих порошків до кінця не зрозумілий. Можна припустити, що в зв'язку з більш високою щільністю пресованих порошків в напрямку осі пресування процеси намагнічування і перемагнічування в цьому напрямку можуть бути ускладнені. З цієї причини загальна спінова поляризація зразків уздовж осі пресування виявляється нижчою, ніж в поперечному напрямку. Це призводить до більш високого значення опору і до більш низького значення негативного МО як для порошків з голчастими частинками, так і для порошків з округленими частинками.

Важливим результатом є залежність величини анізотропії  $A(H)$  від швидкості намагнічування  $dM/dH$  (тобто, від швидкості зміни магнітної сприйнятливості зі зміною магнітного поля) (Рис.48, 49). Ця залежність означає, що швидкість зміни МО з магнітним полем  $d(\Delta R(H))/dH$  залежить від швидкості зміни магнітної сприйнятливості  $dM/dH$  при зміні магнітного поля в даному напрямку (Рис.5.9).

Показово, що поле максимуму  $d[\Delta R(H)/dH]_{\parallel}$  збігається з полем максимуму  $[dM(H)/dH]_{\parallel}$ :  $(H_{\max})_{\parallel} = 0,1$  Т. Звідси випливає, що величина МО і характер зміни МО в магнітному полі повністю відображають поведінку намагніченості.

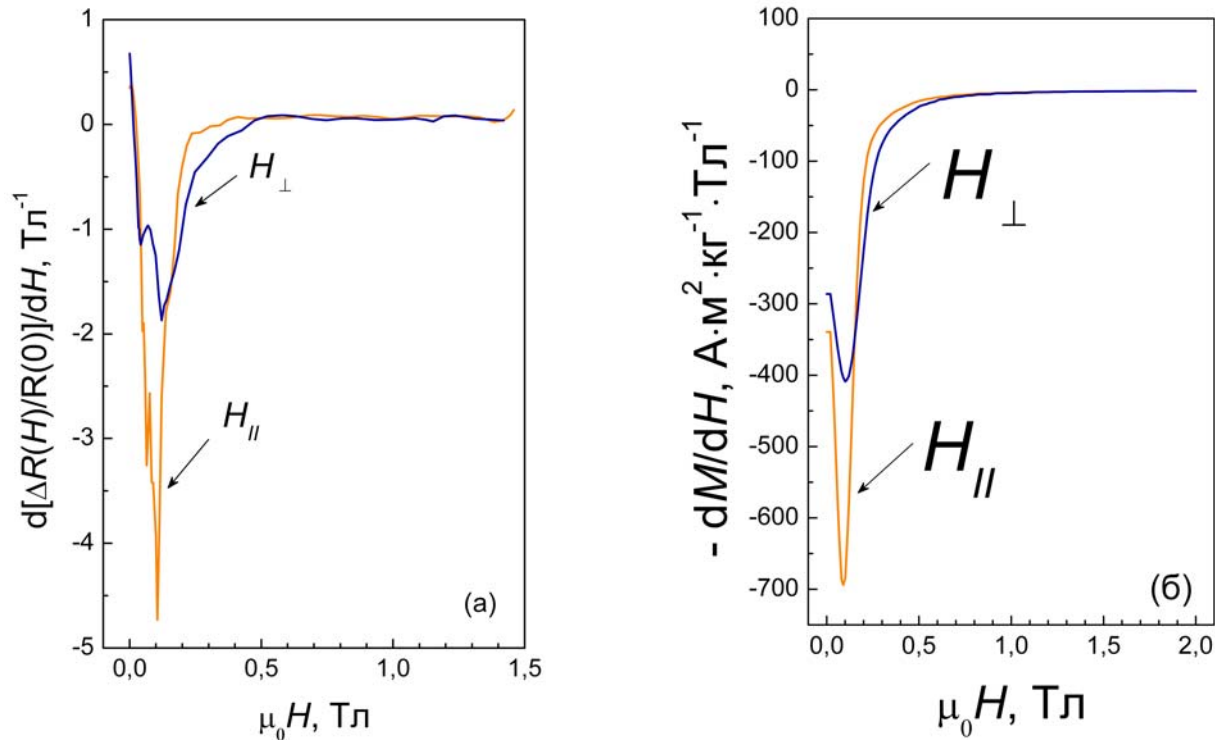


Рис.5.9. Залежності від магнітного поля похідних  $d[\Delta R(H)/R(0)]/dH$  (а) і  $dM/dH$  (б) для зразка № 7 що вимірювалися при температурі  $T = 5$  К.

$H_{\parallel}$  — поле направлено уздовж площині зразка,

$H_{\perp}$  — поле направлено перпендикулярно площині зразка.

### Висновки до розділу 5.

1. Пресовані порошки  $\text{CrO}_2$  мають наведену магнітну анізотропію.
2. Основною причиною магнітної анізотропії в досліджених пресованих зразках  $\text{CrO}_2$  є магнітна текстура, яка формується при пресуванні часток з анізотропією форми.
3. Величина анізотропії МО пов'язана з різницею в швидкості намагнічування зразка вздовж осі легкого намагнічування і перпендикулярно цієї осі.
4. Величину спінової поляризації і, отже, величину тунельного МО пресованих порошків можна контролювати як шляхом зміни анізотропії форми наночастинок, так і зміною напрямку магнітного поля щодо осі пресування.

## РОЗДІЛ 6. НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА СПІНОВА РЕЛАКСАЦІЯ В ПРЕСОВАНИХ НОНОПОРОШКАХ ТВЕРДИХ РОЗЧІНІВ $\text{CrO}_2$ З ДОМІШКАМИ ЗАЛІЗА.

Перспективи подальшого підвищення щільності запису інформації на магнітних носіях створюваних на основі нанопорошків  $\text{CrO}_2$  пов'язані з можливістю збільшення коерцитивної сили  $H_c$ . До 80% приросту величини коерцитивної сили порошку може бути забезпечено анізотропією форми наночастинок. Додатковий фактор керування величиною  $H_c$  – заміна частини атомів хрому  $\text{Cr(IV)}$  на атоми заліза  $\text{Fe(III)}$ . При цьому зростання  $H_c$  досягається за рахунок збільшення магнітної кристалографічної анізотропії при утворенні твердого розчину  $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  [76].

З метою дослідження впливу домішок заліза методом гідротермального синтезу були виготовлені два порошкових зразка – зразок № 11 і зразок № 12. Зразок № 11 являв собою порошок чистого  $\text{CrO}_2$ , а зразок № 12 – твердий розчин заміщення  $\text{CrO}_2\text{--Fe}$ . Загальні особливості використаної технології синтезу описані в [77]. Частинки порошків були покриті природним деградованим шаром, який складався з суміші аморфного  $\beta\text{-CrOON}$  і деякої кількості оклюдованої хромової кислоти. Обидві сполуки утворюються при взаємодії діоксиду хрому і водяної пари в ході охолодження препарату в автоклаві. Поверхневий шар, хоча і досить пухкий, забезпечує тунелювання електронів. Залізо присутнє у двох формах: у вигляді твердого розчину  $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  і у вигляді  $\text{Cr}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$ . Перша сполука забезпечує високу коерцитивну силу. Друга фаза баластна. Вона присутня у вигляді окремих малих частинок. Ці частинки антиферомагнітні або мають намагніченість на два порядки нижче, ніж у  $\text{CrO}_2$ . Фаза  $\text{Cr}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$  не дає вкладу в провідність. Концентрація заліза змінюється по товщині частинки, на поверхні вона істотно вище, тому перемагнічування контролюється складом поверхні. Зразок № 12 містив залізо в кількості 75 ммоль заліза/1 моль хрому. Обидва зразки склалися з частинок призматичної форми із співвідношенням



діаметра частинки до її довжині  $\sim 1 : 10$ . З Табл. 3 видно, що при введенні домішки заліза всі магнітні властивості і параметри решітки  $\text{CrO}_2$  змінюються.

Таблиця 3

№ зразка	$H_c$ , Е	$M$ , $\text{А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$		$k_{\square}$	$a$ , Å	$c$ , Å	$V_{\text{комірки}}$ , $\text{Å}^3$	$S_{\text{пит}}$ , $\text{м}^2/\text{Г}$	$d_{\text{еф}}$ , нм
		max	res						
11	522	83,9	36,6	0,437	4,4253	2,9120	57,0265	34	24
12	761	75,3	34,6	0,459	4.4270	2,9140	57,1095	24	34

У цій таблиці:

$H_c$  – коерцитивна сила,

$M_{\text{max}}$ ,  $M_{\text{res}}$  – максимальна і залишкова намагніченості зразків відповідно,

$k_{\square}$  – прямокутність петлі гістерезису,

$a$  і  $c$  – параметри кристалічної ґратки типу рутилу,

$S_{\text{пит}}$  – питома поверхня,

$d_{\text{еф}}$  – ефективний діаметр частинки.

Магнітні характеристики відповідають температурі  $T = 293 \text{ К}$

Вимірювання опору проводили за стандартною чотирьохконтактною методикою в режимі заданого струму і виконання закону Ома. Результати вимірювання температурної залежності опору показані на Рис.6.1. Для обох зразків спостерігається неметаллический хід опору ( $dp / dT < 0$ ). При  $T < 20 \text{ К}$  залежність  $\rho(T)$  близька до експоненційної, що свідчить про тунельний характері провідності.

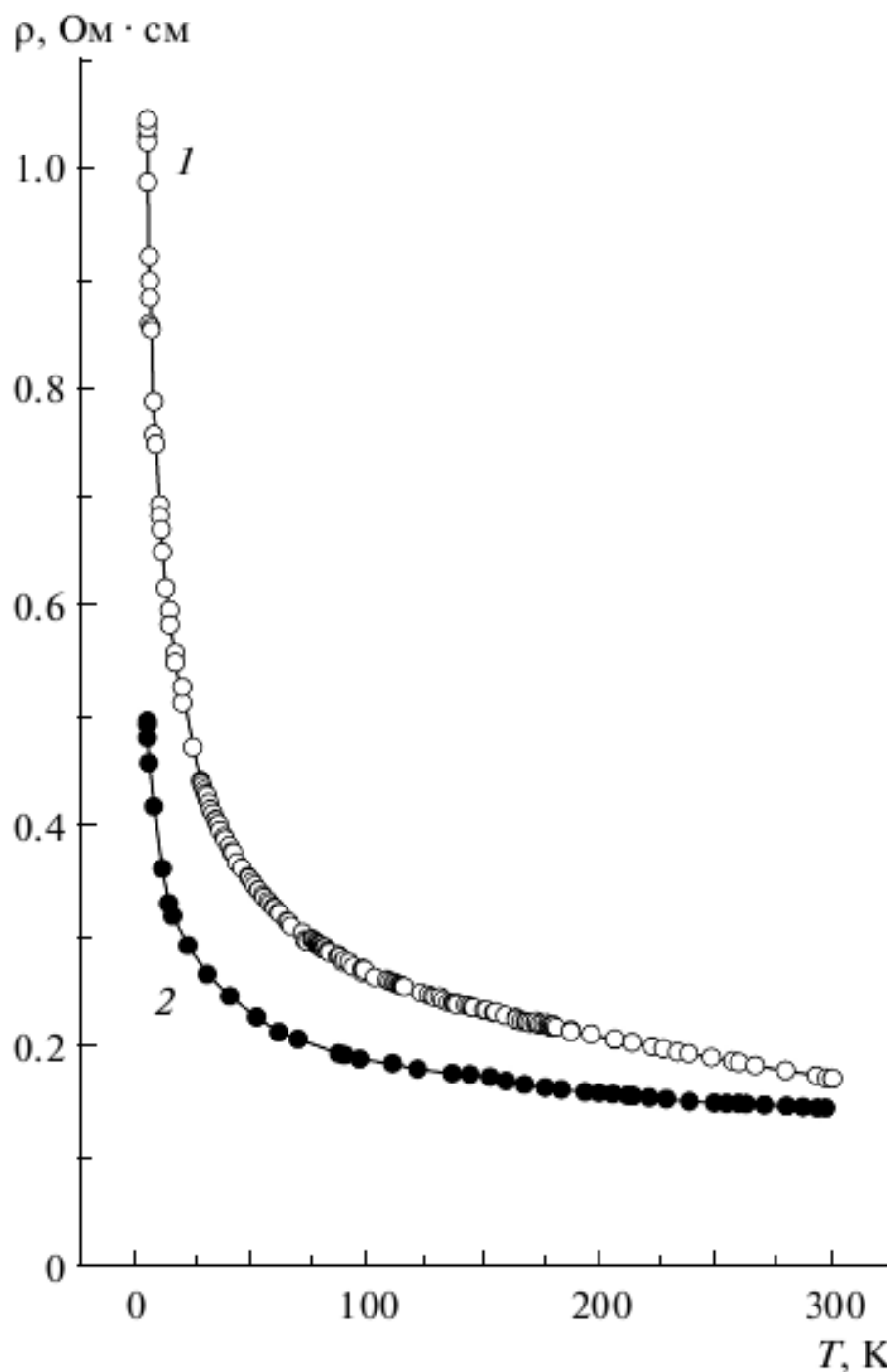


Рис.6.1. Температурна залежність питомого опору зразка № 11 (світлі кружки) і зразка № 12 (темні кружки). Вимірювальний струм  $J = 100$  мкА.

Запис залежностей МО від магнітного поля проводилася відповідно до звичайного протоколу записи гістерезисних циклів намагніченості. Зразки мали форму паралелепіпедів з розмірами  $12 \times 5 \times 3$  мм. Відстань між потенційними контактами становила  $\sim 8$  мм. Результати вимірювання магнітопольових залежностей опору показані на Рис.6.2.

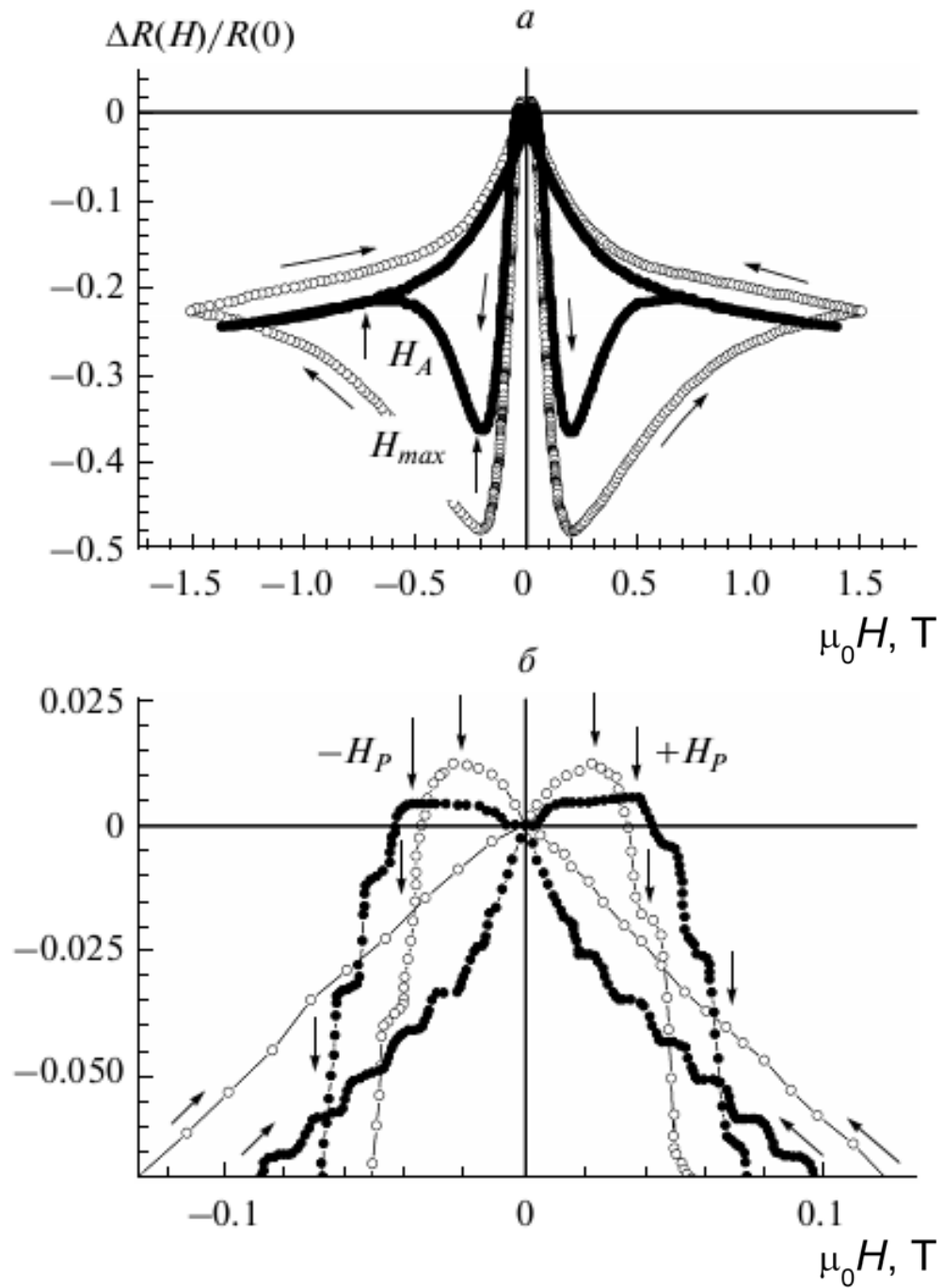


Рис.6.2. а) – Гістерезисні криві МО, зняті при температурі  $T = 4,25$  К у магнітному полі, що змінювалося з часом ( $dH/dt \cong 0.021$  Тл/с). Світлі кружки - зразок № 11. Темні кружки – зразок № 12; б) – Відповідні залежності МО в збільшеному масштабі в області малих полів.

На Рис.6.2 гістерезисні залежності МО  $\Delta R(H)/R(0) = [R(H)-R(0)]/R(0)$  показують два максимуми позитивного МО при характерних полях  $H$ , позначених

$+H_p$  та  $-H_p$ , де поле  $H_p$  відповідає коерцитивній силі  $H_c$ , отриманої з магнітних вимірювань. Величина поля коерцитивності  $H_p$  виявилася більшою для твердого розчину  $Cr_{1-x}Fe_xO_2$  (зразок № 12). Для цього зразка спостерігаються істотно нижчі значення негативного МО у порівнянні з МО для порошків виготовлених з чистого  $CrO_2$  (Рис.6.2а). Оскільки тип і якість діелектричних оболонок частинок двох зразків приблизно однакові, ми вважаємо, що більш низькі значення МО зразка № 12 в переважно пов'язані з введенням домішки Fe.

В роботі [78] методом мессбауерівської спектроскопії на атомах  $^{57}Fe$  було встановлено, що іони  $Fe^{3+}$  в порошках діоксиду хрому розподіляються між трьома магнітними твердими розчинами. Окрім твердих розчинів  $Cr_{1-x}Fe_xO_2$  (масивна речовина і збагачений залізом поверхневий шар) і включень  $Cr_{2-2x}Fe_{2x}O_3$  залізо також присутнє в оксигідроксиді хрому  $\beta-CrOOH$ , який входить до складу діелектричної оболонки.

Таким чином, зменшення МО твердих розчинів  $Cr_{1-x}Fe_xO_2$  може бути пояснено утворенням резонансних станів на домішках Fe в поверхневому діелектричному шарі частинки. Крім того, зниження МО також можливо при утворенні локалізованих станів на домішках  $Cr_{2-2x}Fe_{2x}O_3$ , які частково знаходяться в міжгранульному діелектричному середовищі. В останньому випадку тунелювання здійснюється через ланцюжок локалізованих електронних станів, що призводить до зменшення поляризації електронів що тунелюють і до зниження негативного МО. Схожий механізм був розглянутий в роботі [79] для тунельних контактів ферромагнетик-ізолятор-ферромагнетик, що включають половинний метал. Свій внесок у зменшення поляризації дає і хаотичний розподіл домішок.

Вплив домішок на провідність тунельної системи є неоднозначним. З одного боку, домішки в діелектричному прошарку можуть сприяти простому тунелюванню електронів, знижуючи опір системи. З іншого боку, ці ж домішки ускладнюють магнітне тунелювання, що призводить до зниження МО.

Представлені на Рис.6.1 і Рис.6.2а залежності  $\rho(T)$  і  $\Delta R(H)$  відповідають цій картині.

Рис.6.2 демонструє додатковий перетин кривих  $\Delta R(H)$  для прямої і зворотньої розгортки магнітного поля при  $H > H_p$ . Додатковий гистерезис спостерігався і раніше [63, 73, 80, 81]. Він пов'язаний з перколяційним характером тунельної провідності гранульованої системи при низьких температурах і пояснюється перемиканням невеликого числа струмових каналів при введенні і виведенні магнітного поля.

Крім того, залежності  $\Delta R(H)$  на Рис.6.2 показують немонотонну зміну МО з ростом магнітного поля, що раніше спостерігалось на порошках чистого  $\text{CrO}_2$  [73, 82]. Видно, що при намагнічуванні різке зростання негативного МО в малих полях змінюється його зменшенням, починаючи з порівняно невеликих полів  $H_{\text{max}} \cong 0.2$  Т. де  $H_{\text{max}}$  – поле максимуму негативного МО. Цей ефект поступово зникає при підвищенні температури або вимірювального струму. Новою особливістю низькотемпературної поведінки МО є більш складний характер залежності  $\Delta R(H)$  для твердого розчину  $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  в магнітних полях до  $B = 1,5$  Т.

Зменшення МО зразка № 12 при  $H > 0.2$  Т змінюється його новим зростанням, починаючи з деякого поля  $H_A$ , рівного полю змикання гілок залежності  $\Delta R(H)$  що сходять та спадають. Це означає, що при  $H < H_A$  на гістерезисних кривих МО проявляються ефекти блокування.

Очевидно, що для зразка № 11 (без домішків заліза) поле  $H_A$  істотно більше експериментально досяжних нами полів, тому ефект повторного збільшення МО для цього зразка не спостерігався. У блокованому стані повинна виконуватися нерівність  $\tau > t_i$ , де  $\tau$  – час релаксації спінової системи,  $t_i$  – час спостереження.

Звідси випливає, що при  $H < H_A$  від гистерезиса МО повинен залежати від швидкості введення магнітного поля  $dH/dt$ . І дійсно, для порошку № 12 на ділянках залежностей що висходять  $\Delta R(H)$  хід залежностей МО визначається швидкістю введення магнітного поля  $dH/dt$  (Рис.6.3).

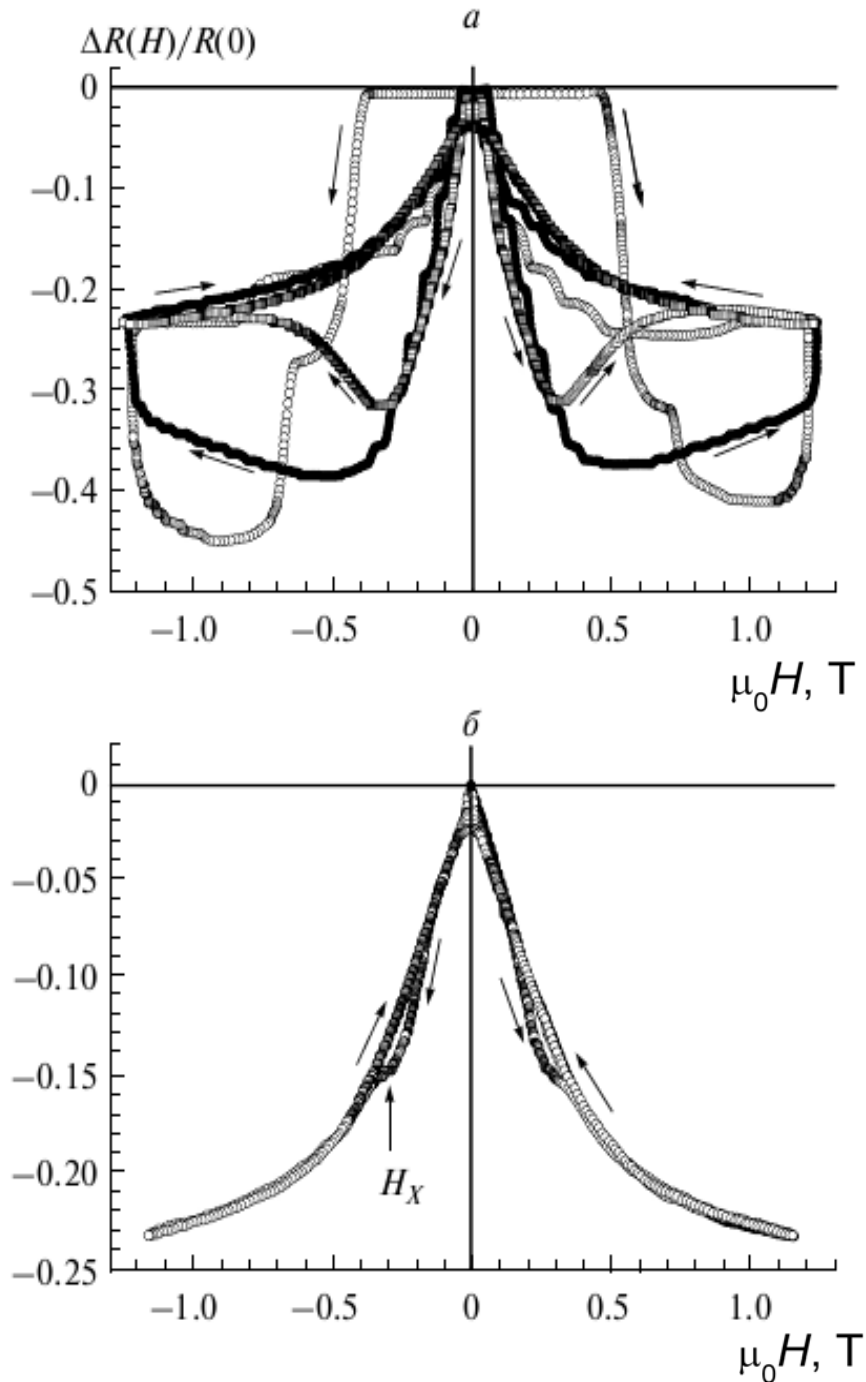


Рис.6.3. Гістерезисні залежності МО для зразка № 12 при температурі  $T = 4,25$  К, і струмі  $J = 100$  мкА; при різній швидкості розгортання магнітного поля:

**а** –  $dH/dt = \circ - 0,25$  Т/с,  $\bullet - 0,125$  Тл/с,  $\square - 0,037$  Т/с.

**б** – при мінімальній швидкості розгортання магнітного поля  $dH/dt = 0.0029$  Т/с

З Рис.6.3 видно, що зі зменшенням  $dH/dt$  зменшуються: поле коерцитивності  $H_p$ , максимально досяжна величина МО, поле максимуму

негативного МО ( $H_{\max}$ ) і площа петлі гістерезису. Таким чином, наші результати показують, що максимальні величини негативного МО в малих полях досягаються тільки при високій швидкості зміни магнітного поля і відповідають нерівноважному стану магнітної системи. При мінімальній швидкості  $dH/dt = 0,0029$  Т/с, система наближається до рівноважного стану ( $\tau < t_i$ ), і екстремум на кривих введення поля вироджується в невелике плече при  $H_x$ . Зменшення МО при введенні поля в цьому випадку не спостерігається (Рис.6.3б).

Оскільки описані особливості поведінки  $\Delta R(H)$  проявляються лише при досить низьких температурах, коли МО визначається провідністю невеликого числа "оптимальних" ланцюжків гранул з максимальною ймовірністю тунелювання, ясно, що процеси перемагнічування макроскопічного ансамблю феромагнітних гранул і квазіодномірних ланцюжків гранул (структур зі зниженою розмірністю) відбуваються за різними сценаріями.

Зменшення негативного МО при намагнічуванні в полях  $H > H_{\max}$  вказує на те, що крім зовнішнього магнітного поля і дипольного поля зразка на спінову систему діє додатковий фактор, що перешкоджає намагнічуванню. Релаксаційні процеси при перемагнічуванні гранул які входять в ланцюжки що проводять струм можуть бути пов'язані з дією полів анізотропії і з взаємодією магнітних моментів цих гранул з магнітними моментами решти зразка (сусідніх частинок, які не беруть участі в провідності). Слід зазначити, що ефект зменшення МО в основному спостерігався у випадку голчастих частинок. В таких частинках з діаметром 24-34 нм і довжиною 300 нм має місце одноосьова магнітна анізотропія, яка сприяє підвищенню коерцитивної сили і може перешкоджати намагнічуванню зразка.

Одним з факторів, що впливають на низькотемпературне поведінку  $\Delta R(H)$ , може бути доменна структура частинок, які формують квазіодномірні ланцюжки що проводять струм. У той же час на підставі наших результатів однозначного висновку про механізм спінової релаксації в досліджених зразках зробити не можна. Розглянута проблема вимагає подальшого вивчення.

## Висновки до розділу 6.

1. Проведені експерименти продемонстрували сильну залежність вимірюваного магнітоопору від швидкості спінової релаксації в процесі перемагнічування зразка. Для коректного дослідження функціональної залежності опору зразка від магнітного поля необхідно щоб швидкість введення–виведення магнітного поля була не вище швидкості релаксації спінової підсистеми зразка, що вимірюється.
2. Показано, що додавання домішки заліза призводить до збільшення коерцитивної сили порошку і зменшення тунельного магнітоопору.
3. Передбачається що домішки заліза в порошках твердих розчинів  $\text{CrO}_2 - \text{Fe}$  забезпечують резонансний механізм тунелювання електронів.



## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ ДО ДИСЕРТАЦІЇ

В даній роботі були досліджені магнітні, резистивні та магніторезистивні властивості 12 різних видів пресованих порошків діоксиду хрому, отриманих методом гідротермального синтезу. Порошки відрізнялися формою і розміром наночастинок  $\text{CrO}_2$ , а також типом і товщиною діелектричного покриття наночастинок. Один з порошків складався з наночастинок твердого розчину  $\text{CrO}_2\text{-Fe}$ . Всі порошкові зразки були попередньо всебічно атестовані.

До основних узагальнених результатів і висновків цієї дисертації слід віднести такі:

**Розділ 3** Показано, що для досліджених нами пресованих нанопорошкових композитів, зміна товщини діелектричної оболонки наночастинок  $\text{CrO}_2$  надає більш помітний вплив на величину тунельного опору в порівнянні з заміною матеріалу діелектрика з  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на  $\beta\text{-CrOOH}$ .

**Розділ 4** Показано, що зі зниженням температури величина тунельного МО визначається не глобальною намагніченістю всього зразка, а намагніченістю тих частинок, які формують струмові канали. Такі частинки є зазвичай багатодоменними і мають знижену величину коерцитивної сили.

**Розділ 5** Анізотропія МО порошкового композиту пов'язана з різницею величини магнітної сприйнятливості наночастинок з яких він складається, якщо вимірювати її уздовж осі легкого намагнічування і перпендикулярно цієї осі. Вона відбивається на поведінці МО через формування магнітної текстури в процесі пресування частинок порошку з анізотропією форми.

**Розділ 6** Показано, що додавання домішки заліза збільшує коерцитивну силу пресованого нанопорошку  $\text{CrO}_2$  але зменшує величину опору та тунельного магнітоопору.

## ПОДЯКА

Здобувач вченого звання бажає висловити глибоку вдячність всьому колективу відділу транспортних властивостей провідних та надпровідних систем Фізико-Технічного Інституту Низьких Температур Національної Академії Наук України, в якому створена ділова, творча атмосфера, що є заслугою його керівника – доктора фізико-математичних наук, професора Ю.О. Колесніченко.

Дисертант вважає себе спадкоємцем наукової школи експериментальних досліджень, заснованої колишнім керівником лабораторії електронних, магнітних та надпровідникових властивостей металів і багатоконпонентних сполук доктором фізико-математичних наук Б.Й. Белєвцевим.

План цієї дисертаційної роботи був запропонований моїм колишнім науковим керівником – старшим науковим співробітником відділу транспортних властивостей провідних та надпровідних систем Фізико-Технічного Інституту Низьких Температур Національної Академії Наук України Ніною Вікторівною Далаковою, яка приділяла багато часу моєму науковому розвитку, і якої я дуже вдячний.

Автор також виражає щіру вдячність своєму теперішньому науковому керівнику – старшому науковому співробітнику, кандидату фізико-математичних наук Євгенію Юрійовичу Біляєву, що створив унікальне експериментальне обладнання, яке дозволило провести всі необхідні вимірювання, та допоміг в оформленні цієї дисертаційної роботи.

## ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

- [1] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas / Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices // Phys.Rev.Lett.V.61. P. 2472 (1988)
- [2] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, W. Zinn / Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange // Phys.Rev.B V.39. P.4828 (1989)
- [3] С.С. Аплеснин // Основы спинтроники. СПб: Издательство «Лань», 288 с. (2010)
- [4] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki and K. Ando / High Tunnel Magnetoresistance at Room Temperature in Fully Epitaxial Fe/MgO/Fe Tunnel Junctions due to Coherent Spin-Polarized Tunneling // Nat. Mat. V. 3 (12). P. 868 (2004)
- [5] I.I. Mazin / How to Define and Calculate the Degree of Spin Polarization in Ferromagnets // Phys.Rev.Lett. V. 83. P. 1427 (1999)
- [6] R. Meservey and P.M. Tedrow / Spin-polarized electron tunneling // Phys. Rep. V. 238. P. 173 (1994)
- [7] J.M.D. Coey, M. Venkatesan / Half-metallic ferromagnetism: Example of CrO<sub>2</sub> (invited) // J. Appl. Phys. V.91. P. 8345-8350 (2002)
- [8] I. I. Mazin / Robust half metallicity in Fe<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>S<sub>2</sub>, Appl. Phys. Lett.V.77. P. 3000 (2000)
- [9] Steven P. Lewis, Philip B. Allen, Taizo Sasaki / Band structure and transport properties of CrO<sub>2</sub> // Phys. Rev. B. V.55. 10253 (1997)
- [10] H. Öztürk and C. Kürkcü / Pressure-Induced Phase Transformations, Electronic Properties and Intermediate Phases of Chromium Dioxide // Acta Physics Polonica A. V. 136, №1. – P. 26 (2019)
- [11] M. A. Korotin, V. I. Anisimov, D. I. Khomski, and G. A. Sawatzky / CrO<sub>2</sub>: A Self-Doped Double Exchange Ferromagnet // Phys. Rev. Lett. V. 80, 4305 (1998)

- [12] K. Schwarz / CrO<sub>2</sub> predicted as a half-metallic ferromagnet // J. Phys. F: Met. Phys. V.16, L211 (1986)
- [13] Yu. A. Uspenskii, E. T. Kulatov, and S. V. Halilov / Effect of anisotropy on magneto-optical properties of uniaxial crystals: Application to CrO<sub>2</sub>// Phys. Rev. B. V.54. P.474 (1996).
- [14] B.L. Chamberland / The chemical and physical properties of CrO<sub>2</sub> and tetravalent chromium oxide derivatives / Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences // Rev. Solid State Mater. Sci. V. 7. P.1 (1977)
- [15] Amanda Barry CrO<sub>2</sub> : a general study // Ph.D. thesis Trinity College, University of Dublin (1999)
- [16] J.K. Burdett, G.J. Miller, J.W. Richardson, Ir., and J.V. Smith / Low-temperature neutron powder diffraction study of chromium dioxide and the validity of the Jahn-Teller viewpoint // J. Am. Chem. Soc. V. 110. P. 8064 (1988)
- [17] A. Barry, J.M.D. Coey, I. Ranno, and K. Ounadjela / Evidence for a gap in the excitation spectrum of CrO<sub>2</sub> // J. Appl. Phys. V.83. P. 7166 (1998)
- [18] P. Lubitz, M. Rubinstein, M. S. Osofsky, B. E. Nadgorny, R. J. Soulen, K.M. Bussmann, and A. Gupta, J. / Ferromagnetic resonance observation of exchange and relaxation effects in CrO<sub>2</sub> // Appl. Phys. V. 89. P. 6695 (2001)
- [19] F. Y. Yang, C. L. Chien, E. F. Ferrari, X. W. Li, G. Xiao, and A. Gupta / Uniaxial anisotropy and switching behavior in epitaxial CrO<sub>2</sub> films // Appl. Phys. Lett. V.77. P.286 (2000)
- [20] D. S. Rodbell, J. M. Lommel, and R. C. DeVries / Electrical resistivity of Single Crystal CrO<sub>2</sub> // J. Phys. Soc. Jpn. V. 21. P. 2430. (1966)
- [21] S. M. Watts, S. Wirth, S. von Molnar, A. Barry, and J. M. D. Coey. / Evidence for two-band magnetotransport in half-metallic chromium dioxide // Phys. Rev. B. V.61. P. 9621 (2000).
- [22] A. Gupta, X. W. Li, and G. Xiao / Magnetic and transport properties of epitaxial and polycrystalline chromium dioxide thin films (invited) // J. Appl. Phys. V. 87. P.6073 (2000)

- [23] P. A. Stampe, R. J. Kennedy, S. M. Watts, and S. von Molnár / Strain effects in thin films of CrO<sub>2</sub> on rutile and sapphire substrates // J. Appl. Phys. V. 89. P. 7696 (2001).
- [24] P. Lewis, P. B. Allen, and T. Sasaki / Band structure and transport properties of CrO<sub>2</sub> // Phys. Rev. B V. 55. P. 10253 (1997).
- [25] T. Kasuya / Effects of s-d Interaction on Transport Phenomena // Prog. Theor. Phys. **22**, 227 (1959)
- [26] I.A. Cambell and A. Fert / Transport properties of ferromagnets: in Handbook of Ferromagnetic Materials, edited by E.P. Wohlfarth (North-Holland, Amsterdam, 1982), Vol. 3, Chap. 9. eBook ISBN: 9780444536914
- [27] Я.М. Муковский / Получение и свойства материалов с колоссальным магнетосопротивлением // Рос. Хим. Ж. Т. XLV. С. 32-41 (2001)
- [28] K. Kubo and N. Ohata / A Quantum Theory of Double Exchange. I\* // J. Phys. Soc. Jpn. V.**33**, P. 21 (1972)
- [29] X.W. Li, A. Gupta, T.R. McGuire, P.R. Duncombe, and G. Xiao / Magnetoresistance and Hall effect of chromium dioxide epitaxial thin films // J. Appl. Phys. V. 85. P. 5585 (1999)
- [30] U. Rüdiger, M. Rabe, K. Sann, B. Ozyilmaz, J. Pommer, M. Fraune, G. Güntherodt, St. Senz, and D. Hesse / Extrinsic and intrinsic magnetoresistance contributions of CrO<sub>2</sub> thin films // J. Appl. Phys. V. 89. P. 7699 (2001)
- [31] K. Suzuki and P.M. Tedrow / Resistivity and magnetotransport in CrO<sub>2</sub> films // Phys. Rev.B. V. 58. P. 11597 (1998)
- [32] K. Suzuki and P.M. Tedrow / Longitudinal magnetoresistance of CrO<sub>2</sub> thin films // Appl. Phys. Lett. V.74. P.428 (1999)
- [33] C. König, M. Fonin, M. Laufenberg, A. Biehler, W. Bührer, M. Kläui, U. Rüdiger, and G. Güntherodt / Micromagnetism and magnetotransport properties of micron-sized epitaxial CrO<sub>2</sub>(100) wires // Phys. Rev. B. V.75. 144428 (2007)

- [34] M. Julliere / Tunneling Between Ferromagnetic Films // Phys. Lett. A. V. 54. P. 225 (1975)
- [35] T. Miyazaki and N. Tezuka / Giant magnetic tunneling effect in Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe junction // J. Magn. Magn. Mater. V.139. P.L231 (1995)
- [36] J.S. Moodera, Lisa R. Kinder, Terrilyn M. Wong, and R. Meservey / Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film Tunnel Junctions // Phys. Rev. Lett. V.74 (16). P. 3273 (1995)
- [37] S.G. Wang, R.C.C. Ward, T. Hesjedal, X.-G. Zhang, C. Wang, A. Kohn, Q.L. Ma, Jia Zhang, H.F. Liu and X.F. Han / Interface Characterization of Epitaxial Fe/MgO/Fe Magnetic Tunnel Junctions // Journal of Nanoscience and Nanotechnology V. 12, P. 1006–1023 (2012)
- [38] S.S.P. Parkin et al. / Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers // Nat. Mat. V. 3 (12). P. 862 (2004)
- [39] S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Ashizawa et al. / Tunnel magnetoresistance of 604% at 300K by suppression of Ta diffusion in CoFeB/MgO/CoFeB pseudo-spin-valves annealed at high temperature // Appl. Phys. Lett. V. 93 (8). P. 082508 (2008)
- [40] J.C. Slonczewski / Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier // Phys. Rev. B. V.39. P.6995 (1989)
- [41] Н.В. Волков / Спинтроника: магнитные туннельные структуры на основе манганитов // УФН т.182, №3, с. 263-285 (2012)
- [42] J.S. Helman, B. Abeles / Tunneling of Spin-Polarized Electrons and Magnetoresistance in Granular Ni Films // Phys. Rev. Lett. V.37. P.1429 (1976)
- [43] J.-B. Dai, J.-K. Tang, H.-P. Xu, L. Spinu, W.-D. Wang, K.Y. Wang, A. Kumbhar, M. Li, and U. Diebold / Characterization of the natural barriers of intergranular tunnel junctions: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface layers on CrO<sub>2</sub> nanoparticles // Appl. Phys. Lett. V.77. P. 2840 (2000)
- [44] A. Barry, J. M. D. Coey, and M. Viret / A CrO<sub>2</sub>-based magnetic tunnel junction // J. Phys.: Condens. Matter V. 12. P. L173 (2000)

- [45] A. Gupta, X. W. Li, and G. Xiao / Inverse magnetoresistance in chromium-dioxide-based magnetic tunnel junctions // *Appl. Phys. Lett.* V. 78. P. 1894 (2001)
- [46] H. Y. Hwang and S. W. Cheong / Enhanced Intergrain Tunneling Magnetoresistance in Half-Metallic CrO<sub>2</sub> Films // *Science* V. 278. P. 1607 (1997)
- [47] J. M. D. Coey, A. E. Berkowitz, L. I. Balcells, and F. F. Purtilis, and A. Barry / Magnetoresistance of Chromium Dioxide Powder Compacts // *Phys. Rev. Lett.* V. 80. P. 3815 (1998)
- [48] S. S. Manoharan, D. Elefant, G. Reiss, and J. B. Goodenough / Extrinsic giant magnetoresistance in chromium (IV) oxide, CrO<sub>2</sub> // *Appl. Phys. Lett.* V. 72. P. 984 (1998)
- [49] J.-B. Dai and J. Tang / Junction-like magnetoresistance of intergranular tunneling in field-aligned chromium dioxide powders // *Phys. Rev. B* V. 63. P. 054434 (2001)
- [50] J. M. D. Coey / Powder magnetoresistance (invited) // *J. Appl. Phys.* V.85. P.5576. (1999)
- [51] R.J. Soulen Jr., J.M. Byers, M.S. Osofsky et al. / Measuring the Spin Polarization of a Metal with a Superconducting Point Contact // *Science* V. 282. P. 85 (1998)
- [52] W. J. De Sisto, P. R. Broussard, T. F. Ambrose, B. E. Nadgorny, and M. S. Osofsky / Highly spin-polarized chromium dioxide thin films prepared by chemical vapor deposition from chromyl chloride // *Appl. Phys. Lett.* V. 76. P. 3789 (2000)
- [53] Y. Ji, G. J. Strijkers, F. Y. Yang, C. L. Chien, J. M. Byers, A. Anguelouch, G. Xiao, and A. Gupta / Determination of the Spin Polarization of Half-Metallic CrO<sub>2</sub> by Point Contact Andreev Reflection // *Phys. Rev. Lett.* V. 86. P. 5585 (2001)

- [54] Yakov M. Strelniker, Shlomo Havlin, Richard Berkovits, and Aviad Frydman / Hopping percolation transition in granular ferromagnets // *J. Appl. Phys.* V.99. P.08P905 (2006)
- [55] Sheng Ju, Tian-Yi Cai and Z.Y. Li / Current localization and enhanced percolative low-field magnetoresistance in disordered half metals // *Appl. Phys. Lett.* V.87. P.172504 (2005)
- [56] E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo / Colossal Magnetoresistant Materials: The Key Role of Phase Separation // *Phys. Rep.* V.344. P.1. (2001)
- [57] J. Inoue and S. Maekawa / Theory of tunneling magnetoresistance in granular magnetic films // *Phys. Rev. B* V.53. P. R11927 (1996)
- [58] S. Ju, K. W. Yu, and Z. Y. Li / Theory of intergranular magnetoresistance in nanometric manganites // *Phys. Rev. B* V.71. P.014416 (2005)
- [59] M. Ziese / Extrinsic magnetotransport phenomena in ferromagnetic oxides // *Rep. Prog. Phys.* V.65, P.143 (2002)
- [60] M. Venkatesan, P. Velasco, J. A. Alonso, J. L. Martinez, and J. M. D. Coey / Powder magnetoresistance of  $Tl_2Mn_2O_7$  and related compounds // *J. Phys.: Condens. Matter* V.16. P.3465 (2004)
- [61] A.Y. Dokow, H. Vilchik, and A. Frydman / Magnetoresistance of mesoscopic granular ferromagnets // arxiv: cond-mat/ 0501508 (2018)
- [62] М.Г. Осмоловский, И.И. Кожина, Л.Ю. Иванова, О.Л. Байдакова / Гидротермальное образование дооксида хрома // *Журн. прикл. химии* Т. 74. С.3 (2001).
- [63] B.I. Belevtsev, N.V. Dalakova, M.G. Osmolowsky, E.Yu. Beliayev, and A.A. Selutin / Transport and magnetotransport properties of cold-pressed  $CrO_2$  powder, prepared by hydrothermal synthesis // *J. Alloys Comp.* V.479, P.11 (2008)
- [64] С.И. Бондаревский, В.В. Еремин, В.В. Панчук, В.Г. Семенов, М.Г. Осмоловский / Мессбауэровское исследование состояния атомов железа в модифицированном диоксиде хрома // *ФТТ.* Т. 58, С. 77 (2016)
- [65] Я. Смит, Х. Вейн // *Ферриты.* М.: Изд-во иностр. лит., Москва, 1962



- [66] Tsymbal E.Y., Mryasov O.N., LeClair P.R./ Spin-dependent tunnelling in magnetic tunnel junctions // *J. Phys.: Condens. Matter*. V. 15. P. R109. (2003)
- [67] Ю.А. Колесниченко, Н.В. Далакова, Е.Ю. Беляев, А.Н. Блудов, **В.А. Горелый**, О.М. Осмоловская, М.Г. Осмоловский / Особенности низкотемпературного туннельного магнитосопротивления прессованных нанопорошков диоксида хрома CrO<sub>2</sub>// ФНТ (Low Temperature Physics) Т.43. С. 772 (2017)
- [68] Н.В. Далакова, Е.Ю. Беляев, А.Н. Блудов, **В.А. Горелый**, О.М. Осмоловская, М.Г. Осмоловский / Анизотропное туннельное магнитосопротивление прессованных нанопорошков диоксида хрома // ФНТ (Low Temperature Physics) Т.44. С. 1510 (2018)
- [69] Yu.A. Kolesnichenko, N.V. Dalakova, E.Yu. Beliayev, O.M. Bludov, and **V.A. Horielyi** / Features of low-temperature tunneling magnetoresistance of pressed chromium dioxide CrO<sub>2</sub> nanopowders // *Low Temperature Physics* 43, 617 (2017)
- [70] B.I. Belevtsev, D.G.Naagle, K.D.D. Rathnayaka, A. Parasiris, and J. Fink-Finowicki / Extrinsic inhomogeneity effects in magnetic, transport and magnetoresistive properties of La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (x=0.33) crystal prepared by the floating-zone method // *Physica B* V.355, P.341 (2005)
- [71] А.Г. Гамзатов, А.Б. Батдалов, О.В. Мельников, О.Ю. Горбенко / Спин-поляризованный транспорт в манганите La<sub>0,85</sub>Ag<sub>0,15</sub>MnO<sub>3</sub> // ФНТ. Т. 35. С. 290 (2009)
- [72] P. Sheng / Feature article: Electronic transport in granular metal films // *Philos. Mag.* B V. 65. P. 357 (1992)
- [73] Н.В. Далакова, Б.И. Белевцев, Е.Ю. Беляев, А.Н. Блудов, В.Н. Пащенко, М.Г. Осмоловский, О.М. Осмоловская / Особенности низкотемпературного туннельного магнитосопротивления прессованных нанопорошков диоксида хрома CrO<sub>2</sub> // ФНТ. Т. 38. С. 1422 (2012). [*Low Temp. Phys.* V. 38. P. 1121 (2012)]

- [74] S. Ju, T.-Y. Cai, and Z.Y. Li / Current localization and enhanced percolative low-field magnetoresistance in disordered half metals // *Appl. Phys. Lett.* V. 87. P. 172504 (2005)
- [75] S. Sankar, A.E. Berkowitz, and D.J. Smith / Spin-dependent transport of Co-SiO<sub>2</sub> granular films approaching percolation // *Phys. Rev. B* V. 62. P. 14273 (2000)
- [76] О.М. Осмоловская, М.Г. Осмоловский, Э.Л. Дзидзигури, Д.И. Архипов, Н.В. Далакова, Е.Ю. Беляев / Магниторезистивные свойства прессованного порошка диоксида хрома, синтезированного гидротермальным методом // Научная сессия НИЯУ МИФИ. 2013. Т. 1. С. 170
- [77] N.V. Dalakova, E.Yu. Beliayev, Yu.A. Kolesnichenko, **V.A. Horielyi**, O.M. Osmolowskaya, M.G Osmolowsky / Low-temperature spin relaxation in compacted powders of CrO<sub>2</sub> solid solutions with iron impurities // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics* Volume 80, Issue 6, Pages 664-667 (2016)
- [78] М.Г. Осмоловский, И.И. Кожина, Л.Ю. Иванова, О.Л. Байдакова / Гидротермальное образование диоксида хрома // *Журн. прикл. химии.* Т. 74, С. 3 (2001)
- [79] С.И. Бондаревский, В.В. Еремин, В.В. Панчук, В.Г. Семенов, М.Г. Осмоловский / Мессбауэровское исследование состояния атомов железа в модифицированном диоксиде хрома // *Физика тв. тела.* 2016. Т. 58. С. 77
- [80] B.I. Belevtsev, N.V. Dalakova, M.G. Osmolowsky, E.Yu. Beliayev, A.A. Selutin, Yu.A. Kolesnichenko / Percolation Effects in the Conductivity and Magnetoresistance of Compacted Chromium Dioxide Powder // *Bull.Russ.Acad.Sci. Phys.* 2010. V. 74, № 8. P. 1062
- [81] A.M. Bratkovsky / Tunneling of electrons in conventional and half-metallic systems: Towards very large magnetoresistance // *Phys. Rev. B.* 1997. V. 56. P. 2344

- [82] N.V. Dalakova, E.Yu. Beliayev, M.G. Osmolowsky, O.M. Osmolowskaya, **V.A. Gorelyy** / Tunnel Magnetoresistance of Compacted CrO<sub>2</sub> Powders with Particle Shape Anisotropy // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. V. 79. № 6. P. 789 (2015)

## ДОДАТОК А.

## ПЕРЕЛІК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Dalakova N.V., Beliayev E.Yu., Bludov A.N., **Horielyi, V.A.**, Osmolowskaya, O.M., Osmolowsky, M.G. Conductivity of pressed powders of chromium dioxide with spin-dependent electron tunneling: The effect of thickness and composition of dielectric layers // Low Temperature Physics Volume 45, Issue 12, Pages 1281 – 1289 (2019)  
<https://doi.org/10.1063/10.0000210>
2. Dalakova N.V., Beliayev E.Yu., **Horielyi V.A.**, Osmolowskaya O.M., Osmolowsky, M.G. Anomaly in the Temperature Dependence of the Coercive Force of an Ensemble of Ferromagnetic CrO<sub>2</sub> Nanoparticles under Conditions of Percolation Conductivity // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics Volume 83, Issue 6, Pages 778-780 (2019)  
<https://doi.org/10.3103/S106287381906011X>
3. Kolesnichenko Yu.A., Dalakova N.V., Beliayev E.Yu., Bludov O.M., **Horielyi V.A.**, Osmolowskaya O.M., Osmolowsky M.G. Features of low-temperature tunneling magnetoresistance of pressed chromium dioxide CrO<sub>2</sub> nanopowders // Low Temperature Physics Volume 43, Issue 5, Pages 617-624 (2017)  
<https://doi.org/10.1063/1.4985216>
4. Dalakova, N.V., Bludov, A.N., Beliayev, E.Yu., **Horielyi, V.A.**, Osmolowskaya, O.M., Osmolowsky, M.G. Magnetic anisotropy and anisotropic tunneling magnetoresistance of compacted half-metal CrO<sub>2</sub> nanopowders // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics Volume 81, Issue 3, Pages 278-281 (2017)  
<https://doi.org/10.3103/S1062873817030108>
5. Далакова Н.В., Беляев Е.Ю., **Горелый В.А.** Коэрцитивная сила системы ферромагнитных гранул половинного металла CrO<sub>2</sub> с перколяционным характером проводимости // East European Journal of Physics V.4(3), P.78-84 (2017)  
<https://doi.org/10.26565/2312-4334-2017-3-11>

6. Dalakova, N.V., Beliayev, E.Yu., Kolesnichenko, Yu.A., **Horielyi, V.A.**, Osmolovskaya, O.M., Osmolovsky, M.G Low-temperature spin relaxation in compacted powders of CrO<sub>2</sub> solid solutions with iron impurities // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics Volume 80, Issue 6, Pages 664-667 (2016)  
<https://doi.org/10.3103/S1062873816060101>
7. Dalakova N.V., Beliayev E.Yu., Osmolovskaya O.M., Osmolovsky M.G., **Gorelyy V.A.** Tunnel magnetoresistance of compacted CrO<sub>2</sub> powders with particle shape anisotropy // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics Volume 79, Issue 6, 23, Pages 789-793 (2015)  
<https://doi.org/10.3103/S1062873815060064>

**ДОДАТОК Б.****ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ**

Далакова Н.В., Беляев Е.Ю., **Горелый В.А.** Низкотемпературные особенности магниторезистивных свойств прессованного порошка диоксида хрома  $\text{CrO}_2$ . в «Фізичні явища в твердих тілах»: Сборник тезисов 11-й Международной конференции (ХНУ, Харьков, 2014), с. 54 (постерна презентація).

Dalakova N.V., Beliayev E.Yu., **Horielyi V.O.** Effect of anisotropy of particle shape and texture of the samples on the tunneling magnetoresistance of compacted  $\text{CrO}_2$  powders // ICYS-LTP-2014”, Kharkiv, 2014, Conference program and book of abstracts, p.172.

Dalakova N.V., Beliayev E.Yu., **Horielyi V.O.** Magnetoresistive properties of compacted  $\text{CrO}_2$  powders doped with Fe // ICYS-LTP-2015”, Kharkiv, 2015, Conference program and book of abstracts, p. 35.

Далакова Н.В., Беляев Е.Ю., **Горелый В.А.**, Колесниченко Ю.А., Осмоловская О.М., Осмоловский М.Г. Низкотемпературная спиновая релаксация в прессованных порошках твердых растворов  $\text{CrO}_2$  с примесью Fe // «ОДРО-18» Росія, Ростов на Дону, 2015, Conference program & book of abstracts, p. 120.

Далакова Н.В., Беляев Е.Ю., **Горелый В.А.**, Колесниченко Ю.А., Осмоловская О.М., Осмоловский М.Г. Низкотемпературная спиновая релаксация в прессованных порошках твердых растворов  $\text{CrO}_2$  с примесью Fe // Tenth International Conference on New Theories, Discoveries and Applications of Superconductors, Chongqing (China), 2014, Conference program and book of abstracts, p. 32.

Dalakova N.V., Beliayev E.Yu., **Horielyi V.O.** Features of Low Temperature Tunnel Magnetoresistance in Pressed Powder of Chromium Dioxide // Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and Nanobiotechnology, Kiev, 2015, p. 186.

Біляєв Є.Ю., Далакова Н.В., **Горєлий В.О.** Вплив домішки заліза на процеси тунелювання електронів у пресованих порошках діоксиду хрому // в «Фізичні явища в твердих тілах»: Сборник тезисов 12-й Международной конференции (ХНУ, Харків, 2015), с. 129.

Далакова Н.В., Блудов А.Н., Беляєв Е.Ю., **Горельий В.А.** Осмоловская О.М. Осмоловский М.Г. Магнитная анизотропия и анизотропное туннельное магнетосопротивление прессованных нанопорошков половинного металла  $\text{CrO}_2$  // «ОДРО-19», Росія, Ростов на Дону, 2016, Conference program and book of abstracts, p. 79.

Dalakova N.V., Beliayev E.Yu., **Horielyi V.O.** Low-temperature features of tunneling magnetoresistance hysteresis in  $\text{CrO}_2$  pressed powder with an admixture of iron: the effect of temperature and current // ICYS-LTP-2016”, Kharkiv, 2016, Conference program and book of abstracts, p. 137.

Dalakova N.V., Beliayev E.Yu., **Horielyi V.O.** Formation of Induced Anisotropy in Compacted Chromium Dioxide Nanoparticles // «NANO 2016» Грузія, Тбілісі, 2016, тези доповіді с. 49.

**Горєлий В.О.** Влияние примеси железа на анизотропию туннельного магнетосопротивления прессованных порошков  $\text{CrO}_2$  // «Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем» Київ, 2016, тези доповіді, с. 211.

Dalakova N.V., Beliayev E.Yu., **Horielyi V.O.** Nanoparticle Shape Anisotropy and Tunneling Magnetoresistance in Compacted CrO<sub>2</sub> Nanopowders // ICYS-LTP-2018

Dalakova N.V., Beliayev E.Yu., **Horielyi V.O.** Dependence of tunnel resistance for powders of compacted chromium dioxide nanoparticles and type of dielectric shells // ICYS-LTP-2019

Dalakova N.V., Beliayev E.Yu., **Horielyi V.O.** Nature of anisotropic tunneling magnetoresistance in pressed nanopowder of chromium dioxide CrO<sub>2</sub> // ICPYC-LTP 2017

Dalakova N.V., Beliayev E.Yu., **Horielyi V.O.** Effect of anisotropy of particle shape and texture of the samples on tunneling magnetoresistance of compacted CrO<sub>2</sub> powders // ICYS-LTP-2014”, Kharkiv, 2014, Conference program and book of abstracts, p. 172.