

УДК 546.76:537.633.9:537.311.31

ПРОВОДИМОСТЬ ПРЕССОВАННЫХ ПОРОШКОВ CrO_2 СО СПИНЗАВИСИМЫМ ТУННЕЛИРОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОНОВ: ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ И ВИДА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРОСЛОЕК

© 2013 г. Н. В. Далакова¹, Б. И. Белевцев¹, Е. Ю. Беляев¹, А. Н. Блудов¹,
В. А. Пашенко¹, М. Г. Осмоловский², О. М. Осмоловская²

E-mail: dalakova@ilt.kharkov.ua

Исследовано влияние свойств и толщины межгранульных диэлектрических прослоек, а также формы частиц прессованных порошков CrO_2 на величину туннельного сопротивления и магнитосопротивления. Обнаружены новые особенности гистерезисного поведения проводимости при низких температурах в магнитном поле.

DOI: 10.7868/S0367676513090093

Диоксид хрома (CrO_2) — это ферромагнетик с температурой Кюри $T_C \approx 390$ К. В течение длительного времени этот материал (в мелкозернистом виде) широко использовали для магнитной записи. Интерес к диоксиду хрома, помимо прикладного значения, обусловлен тем, что он является половинным металлом (*half-metal*) [1–3]. В половинных металлах зона проводимости на уровне Ферми имеет носители только одной спиновой поляризации. При достаточно низких температурах величина поляризации в CrO_2 может приближаться к 100% [2]. Собственное (*intrinsic*) магнитосопротивление (МС) монокристаллического CrO_2 составляет около 1% в поле $H = 1$ Тл при комнатной температуре [3]. В случае композиционного гранулированного материала, представляющего собой прессованный порошок CrO_2 с частицами, покрытыми тонким слоем диэлектрика, МС оказывается гигантским, достигая более 40% при низких температурах и небольших полях [1, 4]. Этот факт может представлять интерес для практических применений. В таком гранулированном материале диэлектрические прослойки препятствуют прямому ферромагнитному обмену между соседними гранулами, допуская, однако, межгранульное туннелирование электронов. МС такого гранулированного материала является несобственным (*extrinsic*). Вероятность туннелирования зависит от относительной ориентации вектора намагниченности в соседних гранулах [3], и очень чувствительна к приложен-

ному магнитному полю. Она максимальна, когда моменты в смежных гранулах ориентированы параллельно [3]. Такого рода туннелирование называется спинзависимым (*spin-dependent*), а соответствующее МС — туннельным. Величина туннельного МС зависит от толщины и свойств межгранульных диэлектрических прослоек, что в значительной степени определяется технологией приготовления прессованного порошка.

Влияние свойств диэлектрического барьера между ферромагнетиками, в том числе свойств поверхностей раздела ферромагнетик–диэлектрик (включая роль структурного беспорядка в барьере) на туннельное МС — одна из важных и недостаточных исследованных проблем туннельных ферромагнитных переходов [3, 5]. В рамках этой проблемы мы исследовали влияние свойств и толщины межгранульных диэлектрических прослоек, а также формы частиц на величину туннельного сопротивления и МС прессованных порошков CrO_2 .

Синтез диоксида хрома был проведен гидротермальным методом. Общие особенности использованной технологии описаны в [6]. Были приготовлены и исследованы четыре вида прессованных порошков диоксида хрома. Основные характеристики порошков представлены в таблице.

Средняя длина игольчатых частиц 302 нм, а средний диаметр 22.9 нм, средний диаметр сферических частиц 120 нм. Покрытие частиц порошка № 1 представляло собой естественный деградированный слой, состоящий из смеси аморфного $\beta\text{-CrOON}$ и некоторого количества окклюзированной хромовой кислоты. Этот порошок не проходил стадию стабилизации, которая приводит к образованию на поверхности частицы плотной, не имеющей пор, диэлектрической оболочки. В связи с этим деградированный слой порошка № 1 был

¹ Физико-технический институт низких температур имени Б.И. Веркина Национальной академии наук Украины, Харьков.

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Санкт-Петербургский государственный университет”, химический факультет.

Характеристики образцов

№ порошка	Форма частиц	Тип диэлектрической оболочки	Толщина оболочки, нм	H_c , Тл ($T \approx 5$ К)	МС, % ($T \approx 5$ К)
1	Игольчатая	Смесь β -CrOОН и хромовой кислоты	—	—	−19.98 (0.6 Тл)
2	»	β -CrOОН	1.73	0.0609	−38.15 (0.4 Тл)
3	»	Cr_2O_3	2.1	0.0615	−36.57 (0.4 Тл)
4	Сферическая	β -CrOОН	3.6	0.033	−18.65 (0.5 Тл)

довольно рыхлым, однако он также обеспечивал туннелирование электронов.

Из порошков посредством холодного прессования были сформированы таблетки, имеющие форму параллелепипеда с размерами $3 \times 5 \times 12 \text{ мм}^3$. Плотность прессованных таблеток составляла примерно 40% от рентгеновской плотности материала в случае игловидных частиц и 60% от рентгеновской плотности для сферических частиц. Все порошки были охарактеризованы посредством электронно-микроскопических, рентгеновских и магнитных исследований. Полученные параметры решетки игловидных частиц ($a = 0.4424 \text{ нм}$, $c = 0.2916 \text{ нм}$ для решетки типа рутила) соответствуют известным данным для чистого CrO_2 [2]. Магнитные свойства были измерены на вибрационном (77 Гц) и SQUID (Quantum Design) магнитометрах.

Температура Кюри исследованных образцов в малом поле составляла около 390 К.

Резистивные измерения проводились по четырехпроводной схеме в режиме заданного тока ($J = 100 \text{ мкА}$) и выполнения закона Ома. Расстояние между потенциальными контактами составляло 8 мм. Магнитолевые зависимости были записаны в области температур 4.4–200 К в полях до 1.5 Тл. Магнитное поле было направлено перпендикулярно току. Протокол измерений МС соответствовал обычному протоколу измерения гистерезисных кривых намагниченности.

На рис. 1 показаны температурные зависимости удельного сопротивления четырех образцов. Номера кривых соответствуют номерам порошков в таблице. Наиболее резистивным является образец № 4 с плотной стабилизированной оксидной оболочкой частиц CrO_2 округлой формы и наиболее толстой диэлектрической прослойкой 3.6 нм. Температурная зависимость сопротивления этого образца близка к экспоненциальной [$\rho(T) \propto \exp(1/T)$] при $T < 20$ К. Выше 20 К зависимость ослабевает. Для образцов с игловидными частицами CrO_2 зависимость $\rho(T)$ при $T \leq 50$ К соответствует закону Мотта прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка для 3D-систем: $\rho \approx \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/4}$. При $T > 50$ К имеет место отклонение от закона Мотта. Из образцов с игловидными частицами наибольшее удельное сопротивление имеет образец № 3 с более толстой диэлектрической прослойкой Cr_2O_3 (2.1 нм), а наименьшее — образец № 1 с нестабилизированными диэлектрическими покрытиями частиц. При $T_{\min} \approx 140$ К образец № 1 обнаруживает минимум сопротивления и переход к металлическому температурному ходу сопротивления ($d\rho/dT > 0$). Такой же переход наблюдается у образца № 2 при $T_{\min} \approx 251$ К. Такого рода минимум сопротивления — довольно типичное явление в поликристаллических или гранулированных оксидах переходных металлов с неоднородными по толщине диэлектрическими прослойками. Основная причина его — переход от активированного к неактивированному туннелированию электронов при повышении температуры и к образованию выше T_{\min} перколяционных каналов, состоящих из

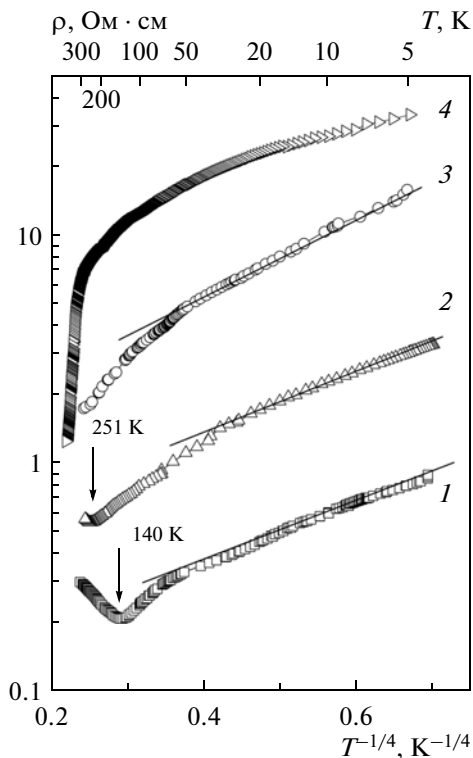


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления четырех порошков CrO_2 .

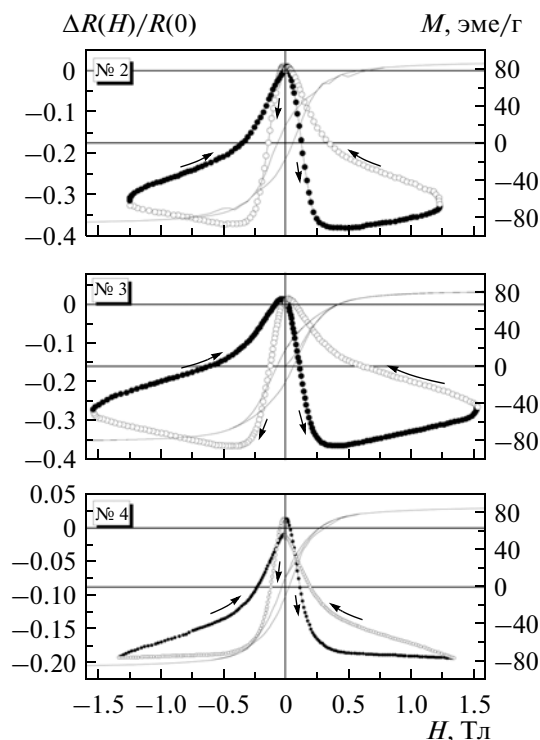


Рис. 2. Гистерезисные кривые МС (левая ось ординат) и намагниченности (правая ось ординат) трех порошков CrO₂ при T = 5 К.

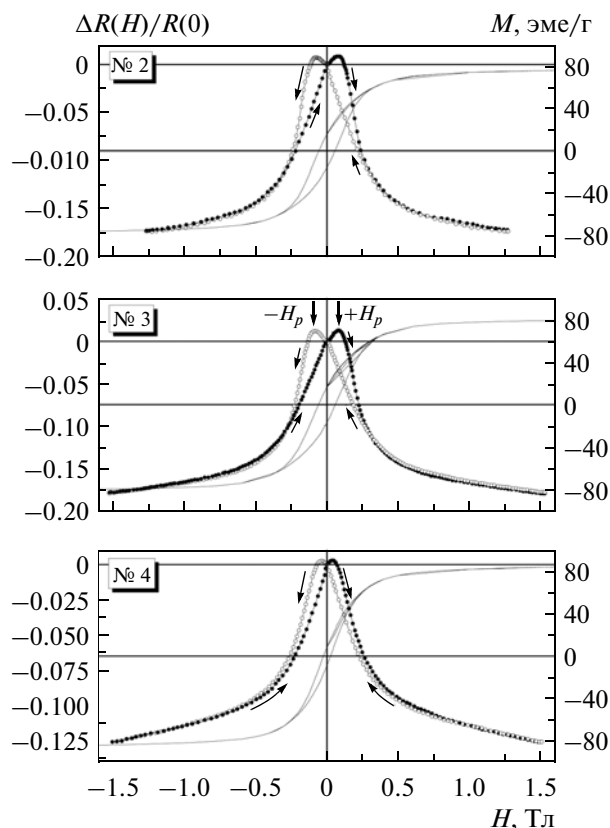


Рис. 3. Гистерезисные кривые МС (левая ось ординат) и намагниченности (правая ось ординат) трех порошков CrO₂ при T = 20.43 К.

последовательности металлических гранул со слабыми барьерами с неактивированным туннелированием или просто металлическими “закоротками” [7]. Таким образом, из рис. 1 следует, что величина туннельного сопротивления зависит как от качества диэлектрической оболочки частиц, так и от ее толщины.

На рис. 2 для образцов № 2, 3 и 4 показаны магнитополевые зависимости МС, $[R(H) - R(0)]/R(0)$, и соответствующие гистерезисные кривые намагниченности, записанные при T = 5 К. Аналогичные данные, записанные при 20 К, представлены на рис. 3. Сравнение гистерезисных кривых МС и намагниченности показывает, что только при достаточно высоких температурах (T ≥ 15 К) поведение МС отражает поведение гистерезисных кривых намагниченности. В области малых полей наблюдаются два максимума положительного МС при характерных полях H, равных +H_p и -H_p, где величина H_p соответствует коэрцитивной силе H_c [3] (рис. 3). При низких температурах (T ≤ 5 К) наряду с двумя пиками положительного МС наблюдалось дополнительное пересечение кривых R(H) для прямой и обратной развертки магнитного поля в полях несколько выше H_p (рис. 2). Допол-

нительный гистерезис в полях выше H_p наблюдался нами ранее для порошка № 4 с округленными частицами, и связывался с переключением небольшого числа токовых каналов при вводе и выводе поля при низких температурах [8]. Образцы с игольчатыми частицами (№ 1, 2 и 3) в области низких температур (T < 15 К) при H > H_p демонстрируют новый тип гистерезиса: с увеличением поля абсолютная величина МС сначала увеличивается, а затем начинает заметно уменьшаться, образуя максимум. Наиболее явно этот эффект проявляется для образца № 3 (рис. 2). Менее выражено он проявлялся для образца № 1. Одной из причин появления такого гистерезиса может быть то, что проводимость при низких температурах определяется малой объемной долей гранул, формирующих перколяционные токовые каналы, и локальные магнитные свойства этой части гранул могут заметно отличаться от поведения глобальной намагниченности, измеряемой магнитометром.

Возможно, по этой же причине по мере понижения температуры наблюдается увеличение расхождения между значениями H_p и коэрцитивной силой H_c. Как следует из рис. 4, H_c ведет себя ожидаемым образом, принимая максимальные значе-

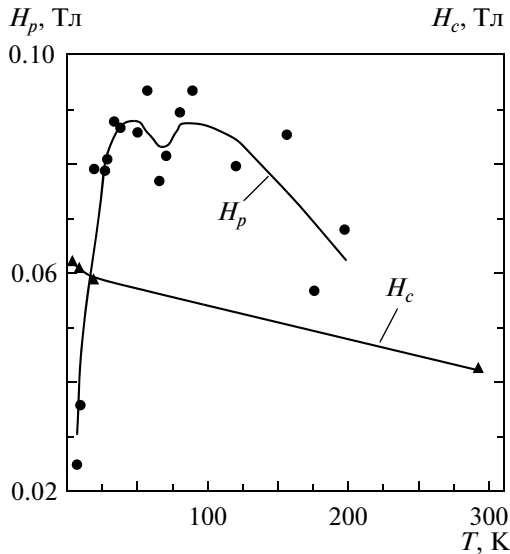


Рис. 4. Температурные зависимости поля H_p (максимум положительного МС) и коэрцитивной силы H_c образца № 3.

ния при низких температурах и уменьшаясь с повышением температуры. При достаточном повышении температуры расхождение между H_p и H_c уменьшается.

В работе [9] было обнаружено, что для многодоменных частиц манганитов выполняется соотношение $H_p \neq H_c$. Различие величин H_p и H_c уменьшается при понижении размеров частиц. При достаточном уменьшении размеров частиц они становятся однодоменными, и выполняется соотношение $H_p \approx H_c$. В однодоменных частицах при повышении магнитного поля магнитные моменты гранул ориентируются по полю путем однородного вращения магнитных моментов частиц. В этом случае имеет место однозначное соответствие величины МС и измеряемой намагниченности образца, так что выполняется соотношение $H_p \approx H_c$ [9]. В многодоменных частицах перемагничивание при $H = H_c$ легче происходит путем зарождения и роста домена с противоположным направлением магнитного момента. При этом движение доменных стенок слабо влияет на спинзависимое туннельное МС [9]. В таких условиях имеет место неравенство $H_p \neq H_c$ и отсутствует корреляция между измеряемой намагниченностью и МС. Эти представления должны быть применимы и к образцам CrO_2 № 1–3 с игольчатыми частицами. Частицы (со средним диаметром 22.9 нм и средней длиной 302 нм) являются, несомненно, многодоменными,

так как критический размер однодоменных частиц CrO_2 составляет 200 нм. Многие аспекты проблемы соотношения H_p и H_c , однако до сих пор остаются неясными и требующими дальнейших исследований. В частности, остается в значительной степени неясной обнаруженная в данной работе немонотонная зависимость $H_p(T)$.

Таким образом, проведено изучение магниторезистивных эффектов в прессованных порошках, состоящих из ферромагнитных частиц CrO_2 , разделенных диэлектрическими прослойками. Показано, что сопротивление и спинзависимое туннельное МС существенно зависят от формы частиц (игольчатая или округленная), а также от толщины и типа диэлектрического покрытия частиц. Полученные результаты свидетельствуют о возможности влиять на резистивные характеристики гранулированных систем из частиц CrO_2 посредством контролируемого изменения толщины и типа диэлектрических прослоек.

К наиболее значимым результатам, полученным в данной работе, следует отнести

а) обнаружение при низких температурах в порошках с игольчатыми частицами немонотонной зависимости МС при повышении магнитного поля (абсолютная величина МС сначала довольно быстро возрастает с полем, а затем начинает заметно убывать, образуя максимум);

б) обнаружение немонотонной зависимости характерного поля H_p от температуры. Для объяснения указанных особенностей в поведении магниторезистивных характеристик необходимы дальнейшие исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coey J.M.D. // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. P. 5576.
2. Coey J.M.D., Venkatesan M. // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. P. 8345.
3. Ziese M. // Rep. Progr. Phys. 2002. V. 65. P. 143.
4. Coey J.M.D., Berkowitz A.E., Balcells L.I., Putris F.F. // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 3815.
5. Tsybal E.Y., Mryasov O.N., LeClair P.R. // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. V. 15. P. R109.
6. Осмоловский М.Г., Кожина И.И., Иванова Л.Ю., Байдакова О.Л. // Журн. прикл. химии. 2001. V. 74. P. 3.
7. Belevtsev B.I., Naugle D.G., Rathnayaka K.D.D. et al. // Physica B. 2005. V. 355. P. 341.
8. Belevtsev B.I., Dalakova N.V., Osmolowsky M.G. et al. // J. Alloys Comp. 2009. V. 479. P. 11.
9. Panagiotopoulos I., Moutis N., Ziese M., Bollero A. // J. Magn. Magn. Mater. 2006. V. 299. P. 94.