

УДК 546.76-31;538.955;537.311.31

ТУННЕЛЬНОЕ МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ ПРЕССОВАННЫХ ПОРОШКОВ CrO_2 С АНИЗОТРОПИЕЙ ФОРМЫ ЧАСТИЦЫ

© 2015 г. Н. В. Далакова¹, Е. Ю. Беляев¹, О. М. Осмоловская²,
М. Г. Осмоловский², В. А. Горелый³

E-mail: dalakova@ilt.kharkov.ua

В интервале температур 4.2–20 К исследовано влияние анизотропии формы частиц прессованных порошков CrO_2 на величину анизотропии туннельного магнитосопротивления. Измерения проводили при различной ориентации магнитного поля относительно плоскости образца. Показано, что анизотропия низкотемпературного туннельного магнитосопротивления прессованных порошков, обусловленная ориентацией магнитного поля относительно оси прессования, зависит от анизотропии формы частицы.

DOI: 10.7868/S0367676515060071

Исследованные нами прессованные порошки CrO_2 являются типичными представителями магнитных наноструктур. Высокая спиновая поляризация электронов в половинном металле CrO_2 обеспечивает возможность управления переносом спинов в прессованных порошках CrO_2 с помощью магнитного поля, что создает предпосылки для возможного использования этих порошков в спинтронике. Другое необходимое условие практического применения порошков CrO_2 – наличие эффекта гигантской магниторезистивности, обусловленного различием в вероятности прохождения туннельного барьера электронами с противоположной ориентацией спина. Собственное магнитосопротивление (МС) монокристаллического CrO_2 при комнатной температуре составляет около 1% в поле $H = 1$ Тл [1] и слабо меняется с понижением температуры. В то же время в композиционном гранулированном материале, состоящем из частиц CrO_2 , покрытых тонким слоем диэлектрика, МС оказывается гигантским, достигая более 30% при низких температурах и небольших полях [2, 3]. Такого рода МС является несобственным. Оно обусловлено гранулярной структурой и зависит от свойств магнитных туннельных контактов между ферромагнитными гранулами и от относительной ориентации вектора намагниченности в соседних гранулах. МС такого рода называется туннельным (ТМС).

Одно из направлений в развитии спинтроники – изучение туннельных магниторезистивных эффектов в магнитных наноструктурах. Недостаточно изученным вопросом остается влияние различных физических и технологических факторов на величину анизотропии ТМС. Анизотропия ТМС – структурно-чувствительная характеристика. Диоксид хрома имеет тетрагональную структуру типа рутила с параметрами решетки $a = 0.4422$ нм, $c = 0.2917$ нм. Однако гранулированные прессованные порошки изотропны. В то же время на микроуровне может иметь место анизотропия свойств, связанная с анизотропией формы частицы, которая задает текстуру образца при прессовании порошков. Ранее, в рамках изучения магнитных туннельных контактов, мы исследовали влияние типа и толщины межгранулярных диэлектрических прослоек на величину туннельного магнитосопротивления [4]. Цель этой работы – исследование анизотропии магниторезистивного эффекта трех прессованных порошков CrO_2 при разных ориентациях магнитного поля относительно оси прессования. В наших экспериментах ток всегда был направлен в плоскости образца перпендикулярно оси прессования. Основные характеристики порошков представлены в таблице.

Синтез диоксида хрома проводили гидротермальным методом. Общие особенности использованной технологии описаны в работе [5]. Синтезированные порошки были всесторонне протестированы на кафедре магнитохимии Санкт-Петербургского государственного университета. Далее из порошков посредством холодного прессования были сформированы таблетки, имеющие форму параллелепипеда с размерами $3 \times 5 \times 12$ мм. Средний диаметр сферических частиц в таблетках составил 120 нм. Для игольчатых

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”.

³ Харьковский государственный университет, физический факультет, Украина.

d – Толщина диэлектрической оболочки, H_p – коэрцитивная сила при $T = 5$ К, найденная из магниторезистивных измерений, M_{max} – максимальная намагниченность образца при $T = 5$ К, A – величина анизотропии МС в поле $H = 0.32$ или 0.28 Тл

Образец, №	Форма частиц	Поверхностная оболочка частиц	d , нм	H_p , Тл	M_{max} , $A \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$	A , % (0.32 Тл) ($T = 5$ К)	A , % (0.28 Тл) ($T = 4.3$ К)
1	Сферическая	β -CrOON	3.6	0.014	88.3	0.15	1.5
2	Игольчатая	Cr_2O_3	2.1	0.021	82.2	3.9	
3	Игольчатая	β -CrOON	1.8	0.021	69.7		10.4

частиц средняя длина была 302 нм, средний диаметр 22.9 нм. Плотность таблеток составляла примерно 40% от рентгеновской плотности материала в случае игольчатых частиц и примерно 60% от рентгеновской плотности в случае округленных частиц. Более сильное прессование производится обычно, если частицы имеют слабо выраженную анизотропию формы. Игольчатые частицы CrO_2 представляют собой монокристаллические образования, в большинстве своем состоящие из двух доменов. Вектор, направленный вдоль длины такой частицы, примерно совпадает с направлением тетрагональной оси c . При прессовании таблеток частицы, имеющие игольчатую форму, преимущественно ориентируются в плоскостях, перпендикулярных приложенной нагрузке. При этом ориентация частиц в плоскостях может быть довольно беспорядочной. Таким образом, для порошков с игольчатыми частицами имеется выделенное направление (параллельное вектору приложенной нагрузки или оси прессования), в котором среднее расстояние между частицами минимально. Для этих порошков мы ожидаем зависимости величины ТМС от ориентации тока и (или) магнитного поля относительно плоскости образца.

Резистивные измерения проводили по четырехпроводной схеме в режиме заданного тока ($J = 100$ мкА) и выполнения закона Ома. Расстояние между потенциальными контактами составляло 8 мм. Для регистрации напряжения и тока использовали нановольтметр Keithley-2000 и мультиметры Keithley-2182. Магнитные свойства измеряли на вибрационном (77 Гц) и SQUID (Quantum Design) магнитометрах. Значения максимальной намагниченности M_{max} трех разных порошков при $T = 5$ К приведены в таблице.

Температурная зависимость сопротивления образца № 1 была близка к экспоненциальной $\rho(T) \propto \exp(1/T)$ при $T < 20$ К. Для образцов с иглоидными частицами CrO_2 (№ 2, 3) зависимость $\rho(T)$ при $T \leq 50$ К соответствовала закону Мотта прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка для 3D систем: $\rho \approx \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/4}$. Таким образом, все образцы демонстрировали туннель-

ный характер низкотемпературной проводимости. Из двух образцов с игольчатыми частицами более высоким удельным сопротивлением обладал образец № 2 с более толстой диэлектрической прослойкой Cr_2O_3 (2.1 нм).

Гистерезисные кривые МС записывали согласно обычному протоколу записи гистерезисных циклов намагниченности. Все порошки демонстрировали гигантское МС или ТМС (рис. 1, 2). В области малых полей наблюдались два максимума положительного МС при $H = \pm H_p$ (см. таблицу), где H_p соответствует коэрцитивной силе [4]. Насколько нам известно, зависимость МС от толщины диэлектрических прослоек практически не исследована. Можно, однако, полагать, что МС растет с увеличением толщины прослоек только до определенного предела. При достаточно толстых диэлектрических прослойках гранулированные образцы превращаются в систему полностью изолированных гранул, в которой туннелирование и соответственно ТМС отсутствует. С этим обстоятельством, по-видимому, связаны более низкие значения МС образца № 1 с более толстыми диэлектрическими прослойками (3.6 нм). На рис. 1 показаны гистерезисные кривые МС $\Delta R(H) = [R(H) - R(0)]/R(0)$ образцов № 1 и 2, записанные при $\vec{H} \perp \vec{J}$ и разной ориентации магнитного поля относительно плоскости образца. Аналогичные зависимости $\Delta R(H)$ от H показаны на рис. 2 для образцов № 1 и 3 при других вариантах взаимной ориентации тока и магнитного поля. Оба рисунка показывают, что величина анизотропии МС существенно больше для порошков, состоящих из игольчатых частиц (образцы № 2 и 3). Например, в сравнительно небольшом поле 0.32 Тл различие в величине анизотропии $A = [R(H_{\parallel}) - R(H_{\perp})]/R(0)$ порошков № 1 и 2 составляет более 20 раз (таблица). Здесь $R(H_{\parallel})$ – сопротивление при продольной ориентации поля относительно плоскости образца, $R(H_{\perp})$ – сопротивление при поперечной ориентации поля относительно плоскости образца.

Зависимость МС от взаимной ориентации поля и тока хорошо известна для 3d-металлов и считается характерным свойством ферромагнетиков [6, 7]. Полагают, что такого рода анизотропное

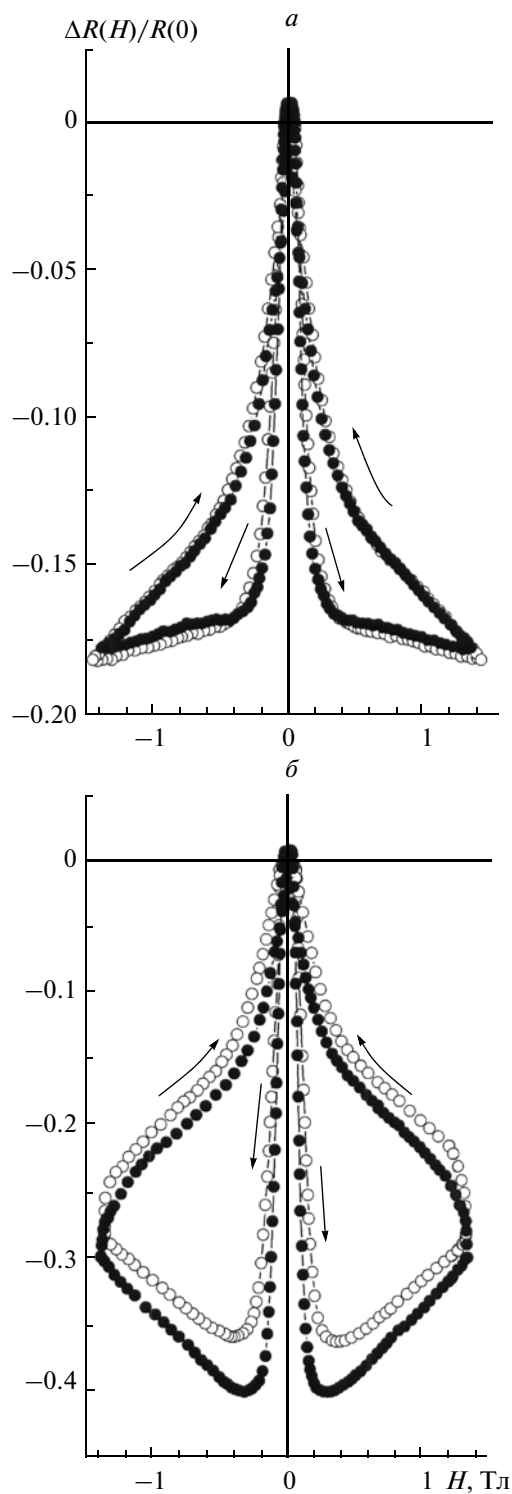


Рис. 1. Гистерезисные кривые МС прессованных порошков CrO₂ в магнитном поле $H \perp J$ при $T = 5$ К: *а* – порошок № 1 с округленными частицами, *б* – порошок № 2 с игольчатыми частицами. Темные кружки – поле H направлено параллельно плоскости образца, светлые кружки – поле H направлено перпендикулярно плоскости образца. Ток $J = 100$ мкА направлен в плоскости образца. Стрелки показывают направление ввода и вывода поля.

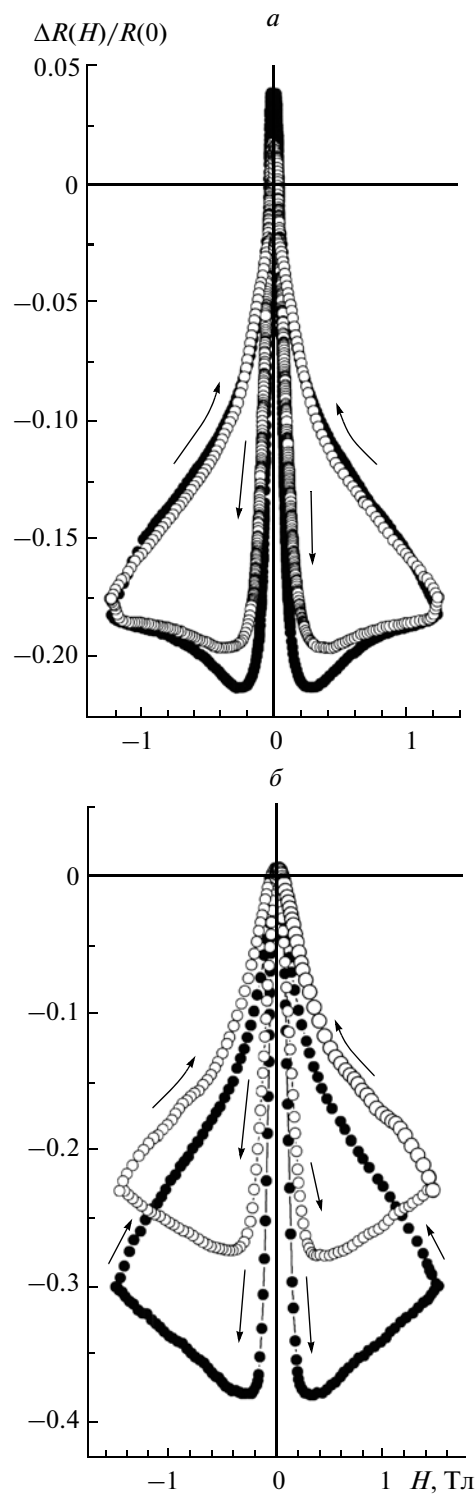


Рис. 2. Гистерезисные кривые МС прессованных порошков CrO₂ в магнитном поле H при $T = 4.3$ К: *а* – порошок № 1 с округленными частицами, *б* – порошок № 3 с игольчатыми частицами. Темные кружки – поле H направлено параллельно току и перпендикулярно плоскости образца, светлые кружки – поле H направлено перпендикулярно току и перпендикулярно плоскости образца. Ток $J = 100$ мкА направлен в плоскости образца.

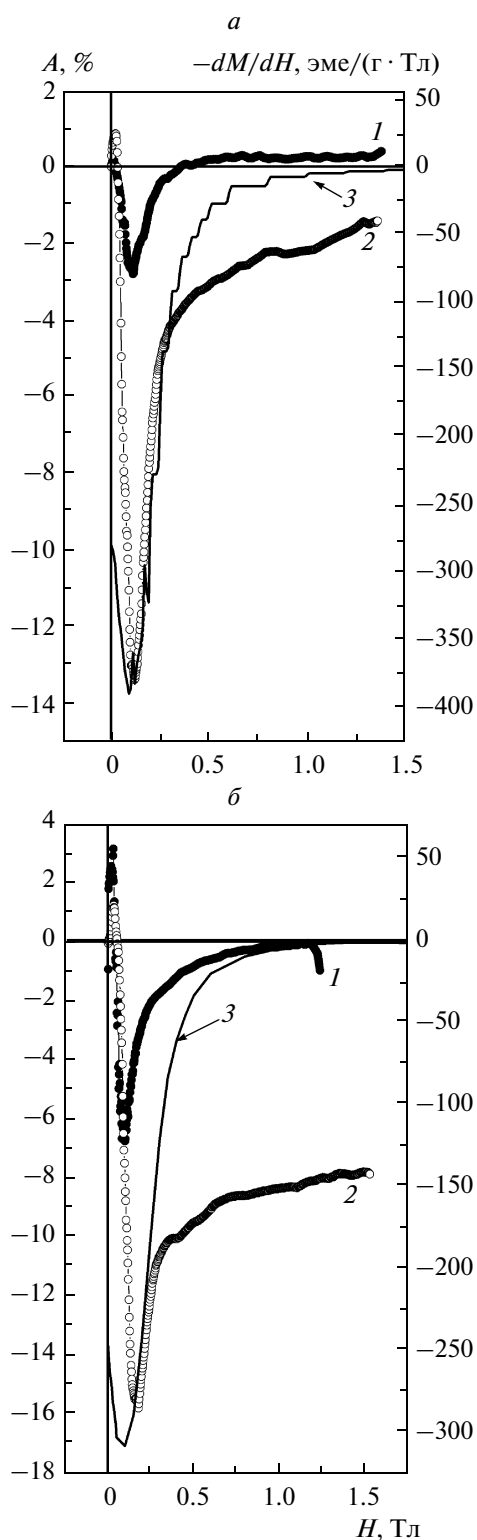


Рис. 3. Зависимость анизотропии A (левая ось ординат) и производной намагниченности по полю dM/dH (правая ось ординат) от магнитного поля H : *a* – значения A получены по данным рис. 1 для порошка № 1 (кривая 1) и № 2 (кривая 2), *б* – значения A получены по данным рис. 2 для порошка № 1 (кривая 1) и № 3 (кривая 2). Зависимости dM/dH от H построены для порошков № 2 (рис. 3а) и № 3 (рис. 3б).

МС обусловлено спин-орбитальным взаимодействием. Для массивных ферромагнетиков величина этого эффекта обычно порядка 1% [2]. В нашей работе величина анизотропии существенно больше 1% не только для порошков, состоящих из игольчатых частиц, но и в случае сферических частиц. Необходимо отметить, что все результаты, представленные на рис. 1, получены при поперечной ориентации магнитного поля относительно тока ($H \perp J$), поэтому, мы полагаем, что в данном случае спин-орбитальное взаимодействие дает пренебрежимо малый вклад в наблюдаемую анизотропию МС. Сильное различие в величинах анизотропии МС порошков со сферическими и игольчатыми частицами, несомненно, свидетельствует о том, что основной вклад в анизотропию МС дает анизотропия формы частицы. Влияние анизотропии формы частицы может быть связано с формированием текстуры порошков, при которой среднее расстояние между игольчатыми частицами SrO_2 вдоль оси прессования значительно меньше, чем в поперечном направлении. Наличие небольшой анизотропии МС для порошков, состоящих из сферических частиц, можно объяснить некоторым различием в плотности распределения частиц в направлении оси прессования и перпендикулярно этой оси.

Интересно сравнить изменение $A(H)$ с поведением намагниченности $M(H)$. На рис. 3 представлена зависимость $A(H)$, построенная по данным рис. 1 (рис. 3а) и рис. 2 (рис. 3б). Зависимость $A(H)$ немонотонна и коррелирует с поведением $M(H)$. Хорошо видно, что в малых полях (при $H \leq 0.1$ Тл) быстрое увеличение намагниченности $M(H)$ в результате усиления спиновой поляризации с ростом поля сопровождается резким увеличением анизотропии $A(H)$. При $H \approx 0.1$ Тл на кривых $A(H)$ и $dM(H)/dH$ наблюдается экстремум. При $H > 0.1$ Тл намагниченность $M(H)$ растет значительно медленнее, стремясь к насыщению с увеличением H ($dM(H)/dH \rightarrow 0$), а увеличение анизотропии $A(H)$ сменяется ее уменьшением. При этом зависимость $A(H)$ становится слабее и тоже стремится к насыщению. Например, для порошка № 1 при $H > 0.5$ Тл величины $A(H)$ близки к небольшой постоянной величине $A \approx 0.2\%$ (рис. 3а).

Необходимо отметить, что в геометрии, соответствующей данным рис. 2 и рис. 3б, анизотропия порошков, состоящих из сферических частиц, существенно (в ≈ 2.7 раза) больше, чем в рассмотренном выше случае (рис. 3а). Зависимости $A(H)$ на рис. 3б включают небольшой вклад от спин-орбитального взаимодействия.

Итак, полученные нами результаты показывают, что отрицательное МС существенно выше в случае, когда магнитное поле направлено в плоскости образца перпендикулярно оси прессования. При этом наиболее заметные различия между $R(H)_{\parallel}$ и $R(H)_{\perp}$ имеют место при малых полях. В

связи с более высокой плотностью прессованных порошков в направлении оси прессования процессы намагничивания и перемагничивания в этом направлении могут быть затруднены. По этой причине общая спиновая поляризация образцов вдоль оси прессования оказывается ниже. Это приводит к более высокому значению сопротивления и к более низкому значению отрицательного МС как для порошков с игольчатыми частицами, так и для порошков с округленными частицами. В порошках, состоящих из игольчатых частиц CrO₂, возникает дополнительный вклад в анизотропию МС, связанный с преимущественной ориентацией этих частиц в плоскости образца. Вектор, направленный вдоль длины частицы, совпадает с направлением тетрагональной оси \vec{c} , которая является осью легкого намагничивания CrO₂. Отсюда следует, что в порошках с игольчатыми частицами работа, производимая внешним магнитным полем, по намагничивания образца до насыщения минимальна, а спиновая поляризация максимальна, когда поле ориентировано в плоскости образца. Это объясняет как более высокие значения отрицательного МС при ориентации поля в плоскости образца для порошков с анизотропией формы частицы (порошки № 2 и 3), так и чрезвычайно вы-

сокие значения анизотропии МС этих порошков по сравнению с анизотропией МС порошка № 1.

Таким образом, наши исследования показали, что исследованные порошки обладают магнитной анизотропией, а величину спиновой поляризации и, следовательно, величину ТМС прессованных порошков можно контролировать как путем изменения анизотропии формы частиц, так и изменением направления магнитного поля относительно оси прессования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ziese M. *Rep.* // *Progr. Phys.* 2002. V. 65. P. 143.
2. Coey J.M.D. // *J. Appl. Phys.* 1999. V. 83. P. 5576.
3. Coey J.M.D., Berkowitz A.E., Balcells Ll., Putris F.F. // *Phys. Rev. Lett.* C. 1998. V. 80. P. 3815.
4. Далакова Н.В., Белевцев В.И., Беляев Е.Ю., Блудов А.Н., Пащенко В.Н., Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М. // *ФНТ*. 2012. Т. 38. С. 1422.
5. Осмоловский М.Г., Кожина И.И., Иванова Л.Ю., Байдакова О.Л. // *Журн. прикл. химии*. 2001. Т. 74. С. 3.
6. McGuire T.R., Potter R.I. // *IEEE Trans. Magn.* 1975. MAG-11. P. 1018.
7. Dahlberg E. Dan, Riggs Kevin, Prinz G.A. // *J. Appl. Phys.* 1988. V. 63. P. 4270.