

УДК 546.76-31;538.955;537.311.31

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СПИНОВАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ПРЕССОВАННЫХ ПОРОШКАХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ CrO₂ С ПРИМЕСЬЮ ЖЕЛЕЗА

© 2016 г. Н. В. Далакова¹, Е. Ю. Беляев¹, Ю. А. Колесниченко¹,
В. А. Горелый¹, О. М. Осмоловская², М. Г. Осмоловский²

E-mail: dalakova@ilt.kharkov.ua

Исследовано влияние примеси железа на низкотемпературное поведение туннельного магнитосопротивления прессованных порошков ферромагнитного половинного металла CrO₂ с анизотропией формы частицы. Обнаружена сильная зависимость магнитосопротивления от скорости спиновой релаксации в процессе перемагничивания образца. Показано, что добавление примеси Fe приводит к увеличению коэрцитивной силы порошка и уменьшению туннельного магнитосопротивления. Предполагается резонансный механизм туннелирования носителей в порошках твердых растворов CrO₂ с примесью железа.

DOI: 10.7868/S0367676516060107

Диоксид хрома (CrO₂) представляет собой ферромагнитный половинный металл (*half metal*) с температурой Кюри $T_C \approx 390$ К [1–3]. В половинных металлах зона проводимости на уровне Ферми имеет носители только одной спиновой поляризации. В течение длительного времени этот материал (в мелкозернистом виде) широко использовали для магнитной записи. Перспективы дальнейшего применения порошка CrO₂ связаны с возможностью увеличения плотности магнитной записи за счет увеличения коэрцитивной силы H_c . 80% величины коэрцитивной силы порошка обеспечивается анизотропией формы частицы. Дополнительный фактор управления H_c – замена части атомов хрома Cr(IV) на атомы железа Fe(III). При этом рост H_c достигается за счет увеличения магнитной кристаллографической анизотропии при образовании твердого раствора Cr_{1-x}Fe_xO₂ [4]. Помимо использования в устройствах магнитной записи и считывания информации диоксид хрома, как половинный металл, представляет интерес для изучения спин-поляризованного транспорта и может рассматриваться как перспективный материал для изготовления приборов спинтроники. Поскольку эффективность работы устройств спинтроники зависит от максимально достижимой величины туннельного магнитосопротивления (МС), улучшение функциональных характеристик порошка

CrO₂ предполагает увеличение как коэрцитивной силы, так и туннельного МС.

Ранее в работах [5–7] мы рассматривали влияние на величину МС различных факторов, контролируемых технологией синтеза. Это анизотропия формы частицы, толщина и тип диэлектрических прослоек между частицами CrO₂. Максимальная величина отрицательного МС (около 36% при температурах $T \leq 5$ К в полях до 0.3 Тл) была получена для порошков, состоящих из игольчатых частиц ~2 нм. При низких температурах ($T \leq 10$ К), когда проводимость гранулированной структуры носит перколяционный характер, в порошках CrO₂ отсутствовала корреляция между изменением намагниченности и изменением МС [6, 7]. По мере монотонного роста намагниченности с увеличением магнитного поля рост отрицательного МС сменялся его уменьшением (увеличением сопротивления). Такое поведение свидетельствует о том, что при низких температурах магнитные свойства ограниченного числа проводящих токовых каналов перколяционной системы могут отличаться от магнитных свойств макроскопического образца. Однако механизм аномальной зависимости МС от магнитного поля до сих пор не ясен.

В этой работе мы исследовали резистивные и магниторезистивные свойства порошка диоксида хрома с примесью Fe. С этой целью методом гидротермального синтеза были приготовлены два порошка. Один из порошков представлял собой порошок чистого CrO₂, а второй – твердый раствор CrO₂–Fe. Общие особенности использованной технологии синтеза описаны в [7]. Частицы были покрыты естественным деградированным слоем, состоящим из смеси аморфного β-Cr(OH)

¹ Физико-технический институт низких температур имени Б.И. Веркина НАН Украины, Харьков, Украина.

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

H_c – коэрцитивная сила, M_{max} , $M_{ост}$ – максимальная и остаточная намагниченности образцов соответственно, k_{II} – прямоугольность петли гистерезиса, a и c – параметры решетки типа рутила, $S_{уд}$ – удельная поверхность, $d_{эф}$ – эффективный диаметр частицы. Магнитные характеристики соответствуют температуре $T = 293$ К

№ образца	H_c , Э	M , А · м ² /кг		k_{II}	a , Å	c , Å	$V_{ячейки}$, Å ³	$S_{уд}$ м ² /г	$d_{эф}$ нм
		max	ост						
1	522	83.9	36.6	0.437	4.4253	2.9120	57.0265	34	24
2	761	75.3	34.6	0.459	4.4270	2.9140	57.1095	24	34

и некоторого количества окклюзированной хромовой кислоты. Оба соединения образуются при взаимодействии диоксида хрома и паров воды в ходе охлаждения препарата в автоклаве. Поверхностный слой, хотя и довольно рыхлый, обеспечивает туннелирование электронов. Железо присутствует в двух формах: в виде твердого раствора $Cr_{1-x}Fe_xO_2$ и в виде $Cr_{2-2x}Fe_{2x}O_3$. Первое соединение обеспечивает высокую коэрцитивную силу. Вторая фаза балластная. Она присутствует в виде отдельных малых частиц. Эти частицы антиферромагнитны или имеют намагниченность на два по-

рядка ниже, чем у CrO_2 . Фаза $Cr_{2-2x}Fe_{2x}O_3$ не дает вклада в проводимость. Концентрация железа меняется по толщине частицы, на поверхности она существенно выше, поэтому перемагничивание контролируется составом поверхности. Основные параметры порошков приведены в таблице. Образец № 2 содержал железо в количестве 75 ммоль/1 моль хрома. Оба порошка состояли из частиц призматической формы с соотношением диаметра частицы к ее длине $\sim 1 : 10$. Из таблицы видно, что при введении примеси Fe все магнитные характеристики и параметры решетки CrO_2 изменяются.

Измерения сопротивления проводили по стандартной четырехпроводной методике в режиме заданного тока и выполнения закона Ома. Запись зависимости МС от магнитного поля велась согласно обычному протоколу записи гистерезисных циклов намагниченности. Образцы имели форму параллелепипеда размерами $12 \times 5 \times 3$ мм. Расстояние между потенциальными контактами составляло ~ 8 мм. Результаты измерения температурной и магнитолевой зависимостей сопротивления показаны на рис. 1 и рис. 2 соответственно. Для обоих образцов наблюдается неметаллический ход сопротивления ($d\rho/dT < 0$). При $T < 20$ К зависимость $\rho(T)$ близка к экспоненциальной, что свидетельствует о туннельном характере проводимости. Гистерезисные кривые МС $\Delta R(H)/R(0) = [R(H) - R(0)]/R(0)$ показывают два максимума положительного МС при характерных полях H , равных $+H_p$ и $-H_p$ (рис. 2б), где поле H_p соответствует коэрцитивной силе H_c , полученной из магнитных измерений. Величина коэрцитивного поля H_p оказалась больше для твердого раствора $Cr_{1-x}Fe_xO_2$ (образец № 2). Для этого образца наблюдаются существенно более низкие значения отрицательного МС по сравнению с МС порошков чистого CrO_2 (рис. 2а). Поскольку тип и качество диэлектрических оболочек частиц двух образцов примерно совпадают, мы полагаем, что более низкие значения МС образца № 2 в основном связаны с введением примеси Fe. В работе [8] методом мёссбауэровской спектроскопии на атомах ^{57}Fe было установлено, что ионы Fe^{3+} в порошках диоксида хрома распределяются между тремя магнитными твердыми растворами. Помимо твердых растворов $Cr_{1-x}Fe_xO_2$

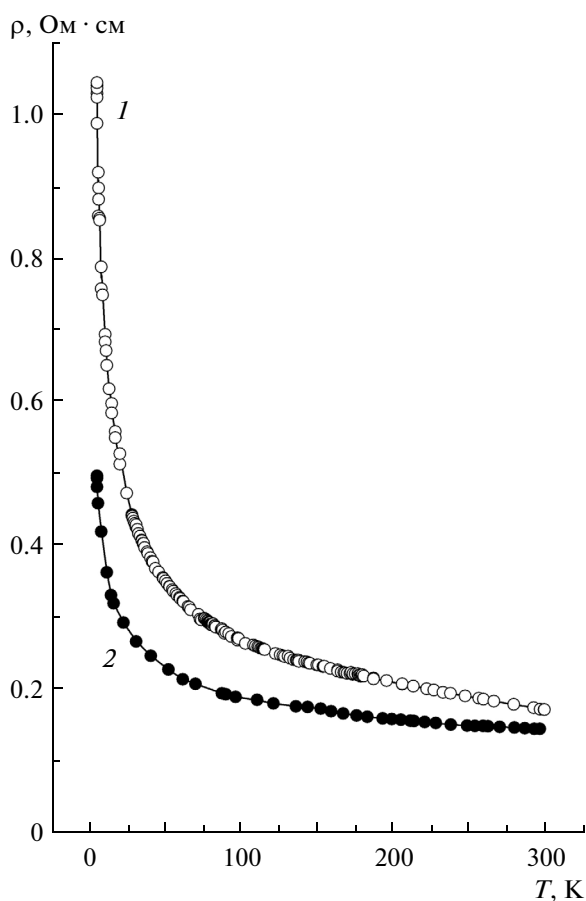


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления образца № 1 (светлые кружки) и образца № 2 (темные кружки). Ток $J = 100$ мкА.

(массивное вещество и обогащенный железом поверхностный слой) и включений $\text{Cr}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$ железо присутствует в оксигидроксида хрома $\beta\text{-CrOOH}$, который входит в состав диэлектрической оболочки. Таким образом, уменьшение МС твердых растворов $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ можно объяснить образованием резонансных состояний на примесях Fe в поверхностном диэлектрическом слое частицы. Кроме того, понижение МС возможно при образовании локализованных состояний на примесях $\text{Cr}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$, которые частично находятся в межгранульной диэлектрической среде. В последнем случае туннелирование осуществляется через цепочку локализованных электронных состояний, что приводит к уменьшению поляризации туннелирующих электронов и к понижению отрицательного МС. Подобный механизм был рассмотрен в работе [9] для туннельных контактов ферромагнетик–изолятор–ферромагнетик, включающих половинный металл. Свой вклад в уменьшение поляризации дает и хаотическое распределение примесей. Влияние примесей на проводимость туннельной системы неоднозначно. С одной стороны, примеси в диэлектрической прослойке могут способствовать простому туннелированию электронов, понижая сопротивление системы. С другой стороны, эти же примеси затрудняют магнитное туннелирование, что приводит к понижению МС. Представленные на рис. 1 и 2а зависимости $\rho(T)$ и $\Delta R(H)$ соответствуют этой картине. Рисунок 2 демонстрирует дополнительное пересечение кривых $\Delta R(H)$ для прямой и обратной развертки магнитного поля при $H > H_p$. Дополнительный гистерезис наблюдался нами и ранее [5–7, 10, 11]. Он связан с перколяционным характером туннельной проводимости гранулированной системы при низких температурах и объясняется переключением небольшого числа токовых каналов при вводе и выводе поля. Кроме того, зависимости $\Delta R(H)$ на рис. 2 показывают немонотонное изменение МС с ростом магнитного поля, ранее наблюдавшееся на порошках чистого CrO_2 [6, 7]. Видно, что при намагничивании резкий рост отрицательного МС в малых полях сменяется его уменьшением, начиная со сравнительно небольших полей $H_{max} \approx 0.2$ Тл. Здесь H_{max} – поле максимума отрицательного МС. Этот эффект постепенно исчезал при повышении температуры или измерительного тока. Новой особенностью низкотемпературного поведения МС является более сложный характер зависимости $\Delta R(H)$ для твердого раствора $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ в полях до 1.5 Тл. Уменьшение МС образца № 2 при $H > 0.2$ Тл сменяется его повторным ростом, начиная с некоторого поля H_A , равного полю смыкания восходящей и нисходящей ветвей зависимости $\Delta R(H)$. Это означает, что при $H < H_A$ на гистерезисных кривых МС проявляются эффекты блокировки.

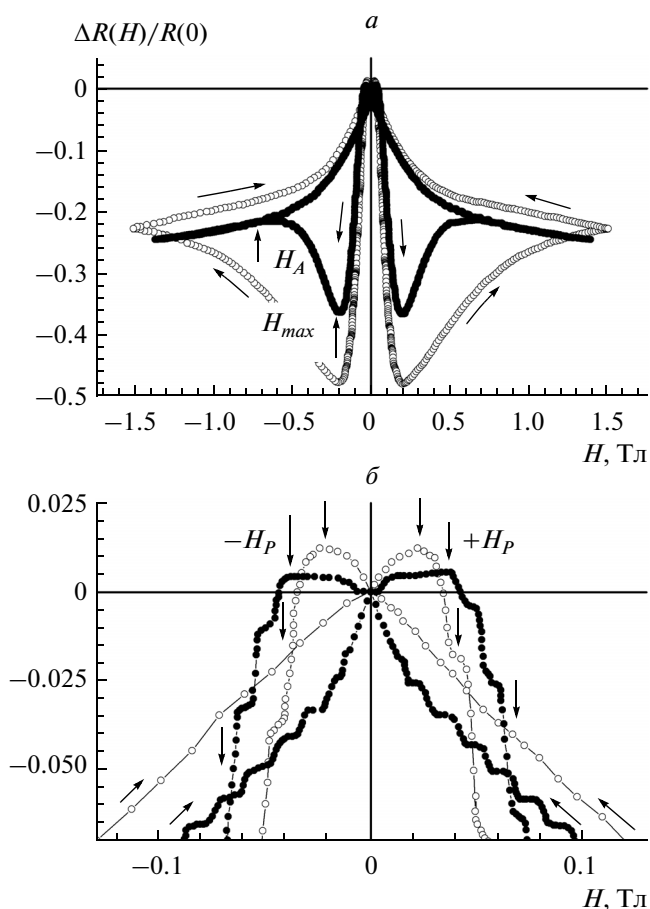


Рис. 2. а – гистерезисные кривые МС, снятые при температуре $T = 4.25$ К в магнитном поле $\vec{H} \parallel \vec{J}$ ($dH/dt \approx 0.021$ Тл \cdot с $^{-1}$). Светлые кружки – образец № 1. Темные кружки – образец № 2; б – соответствующие зависимости МС в увеличенном масштабе в области малых полей.

Очевидно, что для образца № 1 поле H_A существенно больше экспериментально достижимых нами полей, поэтому эффект повторного увеличения МС для этого образца не наблюдался. В заблокированном состоянии должно выполняться неравенство $\tau > t_i$, где τ – время релаксации спиновой системы, t_i – время наблюдения. Отсюда следует, что при $H < H_A$ вид гистерезиса МС должен зависеть от скорости ввода магнитного поля dH/dt . Действительно, для порошка № 2 на восходящих участках зависимостей $\Delta R(H)$ ход кривых МС определяется скоростью протяжки поля dH/dt (рис. 3а). С уменьшением dH/dt уменьшаются: коэрцитивное поле H_p , максимально достижимая величина МС, поле максимума отрицательного МС (H_{max}) и площадь петли гистерезиса. Таким образом, наши результаты показывают, что максимальные значения отрицательного МС в малых полях достигаются только при высокой скорости изменения магнитного поля и соответствуют неравновесно-

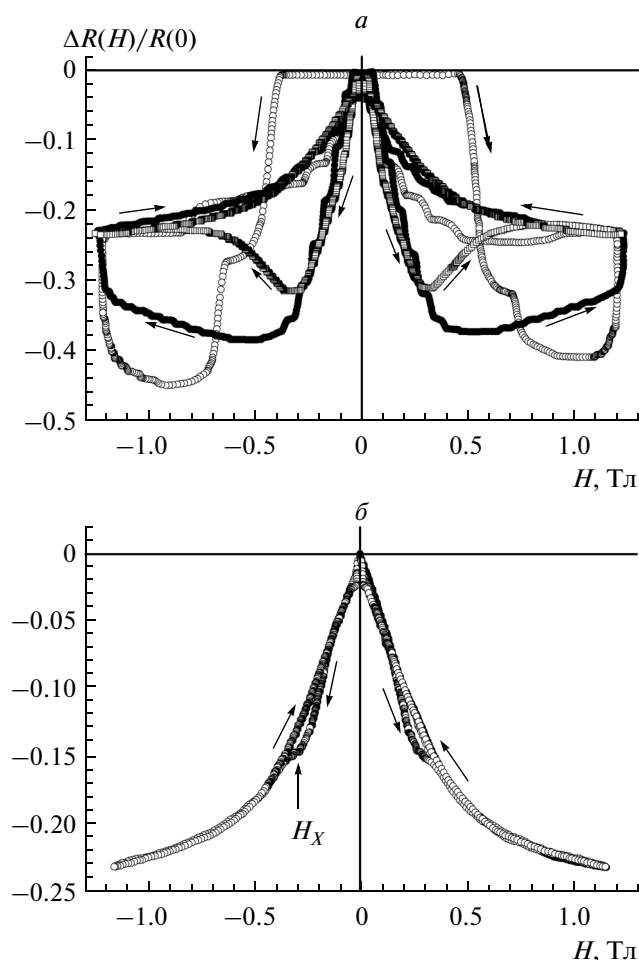


Рис. 3. Гистерезисные кривые МС *a* – образца № 2 при температуре $T = 4.25$ К, записанные с разной скоростью протяжки магнитного поля: \circ – 0.25 Тл \cdot с $^{-1}$, \bullet – 0.125 Тл \cdot с $^{-1}$, \square – 0.037 Тл \cdot с $^{-1}$, $\vec{H} \perp \vec{J}$, $J = 100$ мкА; *b* – образца № 2 при температуре $T = 4.25$ К, записанные при минимальной скорости протяжки поля $dH/dt = 0.0029$ Тл \cdot с $^{-1}$.

му состоянию магнитной системы. При минимальной скорости $dH/dt = 0.0029$ Тл/с, система приближается к равновесному состоянию ($\tau < t_i$), и экстремум на кривых ввода поля вырождается в небольшое плечо при H_x . Уменьшение МС при вводе поля в этом случае не наблюдается (рис. 3б).

Поскольку описанные особенности поведения $\Delta R(H)$ проявляются только при достаточно низких температурах, когда МС определяется проводимостью небольшого числа “оптимальных” цепочек гранул с максимальной вероятностью туннелирования, ясно, что процессы намагничивания макроскопического ансамбля ферромагнитных гранул и квазиодномерных цепочек гранул (структур с пониженной размерностью) происходят по разному сценарию. Уменьшение отрицательного МС при намагничивании в полях $H > H_{max}$ указы-

вает на то, что помимо внешнего магнитного поля и дипольного поля образца на спиновую систему действует дополнительный фактор, препятствующий намагничиванию. Релаксационные процессы при перемагничивании гранул в проводящих цепочках могут быть связаны с действием полей анизотропии и с взаимодействием магнитных моментов этих гранул с магнитными моментами остальной части образца (соседних частиц, не участвующих в проводимости). Следует отметить, что эффект уменьшения МС в основном наблюдался в случае игольчатых частиц. В таких частицах диаметром 24–34 нм и длиной 300 нм имеет место одноосная магнитная анизотропия, которая способствует повышению коэрцитивной силы и может препятствовать намагничиванию образца. Одним из факторов, влияющих на низкотемпературное поведение $\Delta R(H)$, может быть доменная структура частиц, формирующих квазиодномерные проводящие цепочки. В то же время на основании наших результатов однозначного вывода о механизме спиновой релаксации в исследованных образцах сделать нельзя. Рассмотренная проблема требует дальнейшего изучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Groot R.A., Mueller F.M., van Engen P.G., Buschow K.H.J. // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 50. P. 2024.
2. Coey J.M.D. // J. Appl. Phys. 1999. V. 83. P. 5576.
3. Coey J.M.D., Venkatesan M. // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. P. 8345.
4. Осмоловская О.М., Осмоловский М.Г., Дзидзигури Э.Л., Архипов Д.И., Далакова Н.В., Беляев Е.Ю. // Научная сессия НИЯУ МИФИ. 2013. Т. 1. С. 170.
5. Белевцев Б.И., Далакова Н.В., Осмоловский М.Г., Беляев Е.Ю., Селютин А.А., Колесниченко Ю.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2010. Т. 74. № 8. С. 1111; Belevtsev B.I., Dalakova N.V., Osmolowsky M.G., Belyayev E.Yu., Selutin A.A., Kolesnichenko Yu.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2010. V. 74. № 8. P. 1062.
6. Далакова Н.В., Белевцев Б.И., Беляев Е.Ю., Блудов А.Н., Пащенко В.Н., Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М. // ФНТ. 2012. Т. 38. С. 1422.
7. Далакова Н.В., Беляев Е.Ю., Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М., Горелый В.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 6. С. 875; Dalakova N.V., Belyayev E.Yu., Osmolowsky M.G., Osmolowskaya O.M., Horielyi V.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 79. № 6. P. 789.
8. Осмоловский М.Г., Кожина И.И., Иванова Л.Ю., Байдакова О.Л. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. С. 3.
9. Бондаревский С.И., Еремин В.В., Панчук В.В., Семенов В.Г., Осмоловский М.Г. // Физика тв. тела. 2016. Т. 58. С. 77.
10. Bratkovsky A.M. // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. P. 2344.
11. Belevtsev B.I., Dalakova N.V., Osmolowsky M.G., Belyayev E.Yu., Selutin A.A. // J. Alloys Comp. 2009. V. 479. P. 11.