

МАГНИТНАЯ АНИЗОТРОПИЯ И АНИЗОТРОПНОЕ ТУННЕЛЬНОЕ МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ ПРЕССОВАННЫХ НАНОПОРОШКОВ ПОЛОВИННОГО МЕТАЛЛА CrO₂

**Н.В. Далакова¹, А.Н. Блудов¹, Е.Ю. Беляев¹, В.А. Горелый¹
О.М. Осмоловская², М.Г. Осмоловский²**

¹*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины,
Харьков 61103, Украина*

²*Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет,
Санкт-Петербург 198504, Россия
E-mail: dalakova@ilt.kharkov.ua*

Исследованы низкотемпературные магнитные и магниторезистивные свойства прессованного порошка ферромагнитного половинного металла CrO₂ с анизотропией формы наночастицы. Обнаружена магнитная анизотропия, обусловленная формированием магнитной текстуры при прессовании порошков. Показано, что анизотропия туннельного магнитосопротивления определяется различием в скорости намагничивания образца в продольном и поперечном поле.

MAGNETIC ANISOTROPY AND ANISOTROPIC TUNNELING MAGNETORESISTANCE IN COMPACTED NANOPOWDER HALF METAL CrO₂

**N.V. Dalakova¹, A.N. Bludov¹, E.Yu. Belyayev¹, V.A. Horielyi¹,
O.M. Osmolowskaya², M.G. Osmolowsky²**

¹*B.I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering, NAS of Ukraine,
61103, Kharkov, Ukraine.*

²*Sankt Petersburg State University, Department of Chemistry, St. Petersburg 198504, Russia.
E-mail: dalakova@ilt.kharkov.ua*

Low-temperature magnetic and magnetoresistive properties of compacted powder ferromagnetic half metal CrO₂ with shape anisotropy of nanoparticles was studied. The measurements revealed magnetic anisotropy due to the formation of magnetic texture in the process of powder pressing. It is shown that the anisotropy of the tunnel MR is determined by the difference in the rate of the sample magnetization in longitudinal and transverse magnetic field.

Диоксид хрома известен как половинный металл (half metal) типа I_A, у которого на уровне Ферми (E_F) имеются только электроны со спинами направленными вверх ($\uparrow$). Главным образом, это t_{2g} электроны хрома [1]. CrO₂ имеет тетрагональную структуру типа рутила пространственной группы $R4_2/mnm$ с параметрами решетки $a = 0,4422$ нм и $c = 0,2917$ нм. Объемный CrO₂ обычно рассматривается, как неаксиальный ферромагнетик с заметным неаксиальным вкладом второго порядка, у которого ось c является осью легкого намагничивания. Температура Кюри диоксида хрома $T_C \approx 390$ К. Начиная с 1968 года, высокодисперсный порошок диоксида хрома получил промышленное применение в качестве рабочего материала для магнитных носителей. По этой причине огромное внимание исследователей и технологов привлекает проблема повышения коэрцитивной силы, намагниченности и туннельного магнитосопротивления (МС) этого материала. Улучшение функциональных характеристик диоксида хрома предполагает изучение влияния различных технологических факторов на магнитные и магниторезистивные свойства прессованных порошков. При исследовании влияния типа и толщины диэлектрического покрытия наночастиц CrO₂ на туннельное МС была обнаружена анизотропия МС, не связанная со спин-орбитальным взаимодействием [2]. Величина отрицательного МС была существенно больше в случае продольной ориентации поля относительно плоскости образца. То есть, спиновая поляризация образцов в продольном поле (перпендикулярно оси прессования) больше, чем поляризация в поперечном поле (вдоль оси прессования). Было установлено, что изменение анизотропии МС

прессованных порошков CrO_2 с ростом магнитного поля отражает ожидаемое поведение намагниченности образца, а величина анизотропии в значительной степени зависит от анизотропии формы наночастицы [3]. Эти результаты свидетельствуют о существовании магнитной анизотропии прессованных порошков. Цель данной работы — установить соответствие между анизотропией туннельного МС и магнитной анизотропией порошка CrO_2 .

В работе исследованы магниторезистивные и магнитные свойства порошка, состоящего из наночастиц CrO_2 игольчатой формы. Наночастицы были покрыты диэлектрической оболочкой оксигидроксида хрома $\beta\text{-CrOOH}$ толщиной $\sim 1,3$ нм, что обеспечивало туннелирование электронов. Синтез порошка диоксида хрома проводился гидротермальным методом. Общие особенности использованной технологии синтеза описаны в работе [4]. Толщина и длина синтезируемых частиц CrO_2 определяются размерами и количеством зародышевых частиц, создаваемых за счет применения при синтезе малых добавок, например Sb, Te, Sn+Te, Mo+Sb. В нашем случае соотношение диаметра частицы к ее длине составляло примерно 1:13. Средний диаметр частиц составлял $\sim 22,9$ нм, а средняя длина частиц — 302 нм. Ось анизотропии формы частицы примерно совпадала с кристаллографической осью c . После приготовления порошок был протестирован электронно-микроскопическим, рентгеновским и магнитным методом. С помощью холодного прессования были сформированы таблетки, в форме параллелепипедов с размерами $3 \times 5 \times 12$ мм. Плотность таблеток соответствовала $\sim 40\%$ рентгеновской плотности материала. В случае частиц с резко выраженной анизотропией формы более сильное прессование не допустимо, так как может привести к деформации или поломке частицы и к изменению вследствие этого магниторезистивных и магнитных характеристик. Основные характеристики исследованного порошка приведены в таблице.

Таблица

H_C — коэрцитивная сила, $M_{\max}$, $M_{\text{ост}}$ — максимальная и остаточная намагниченность образца соответственно. Остаточная намагниченность указана в параллельном и в продольном поле.

H_C , Тл ($T = 293$ К)	H_C , Тл ($T = 5$ К)	$M_{\max}$, $\text{А м}^2 \text{ кг}^{-1}$ ($T = 5$ К, $H = 2$ Тл)	$M_{\text{ост}}$, $\text{А м}^2 \text{ кг}^{-1}$ ($T = 5$ К, $H_{\parallel}$)	$M_{\text{ост}}$, $\text{А м}^2 \text{ кг}^{-1}$ ($T = 5$ К, $H_{\perp}$)	A , % ($T = 4,2$ К)
0,0429	0,0730	76,6	31,6	21,1	15,8

Резистивные измерения проводили по четырехпроводной схеме в режиме заданного тока ($J = 100$ мкА) и выполнения закона Ома. Ток пропусклся в плоскости образца вдоль его длинной оси. Для регистрации напряжения и тока использовались нановольтметр Keithley-2182 и мультиметры Keithley-2000. Скорость ввода магнитного поля при записи гистерезиса МС $dH/dt = 0,021$ Тл/сек. Намагниченность измерялась на SQUID (Quantum Design) магнитометре. Максимальная величина анизотропии МС, найденная по формуле $A = [R(H_{\parallel}) - R(H_{\perp})]/R(0)$, указана в таблице. Здесь $R(H_{\parallel})$ и $R(H_{\perp})$ — сопротивление в продольном и поперечном магнитном поле соответственно, записанное на восходящей ветви гистерезиса туннельного МС.

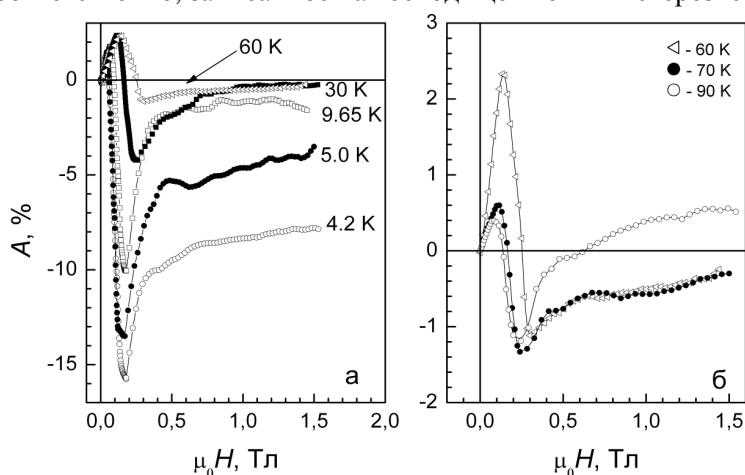


Рис.1. Зависимость анизотропии туннельного МС прессованного порошка CrO_2 от магнитного поля при разных температурах.

На рис. 1 показана зависимость $A(H)$ при нескольких фиксированных температурах в интервале от 4,2 К до 90 К. Измерения МС проводились при $T < T_B$, где T_B – температура блокировки. Видно, что максимальная анизотропия наблюдается при 4,2 К и постепенно уменьшается по мере повышения температуры до 60 К. При $T > 60$ К анизотропия меняется с температурой значительно слабее (рис.1б). Уменьшение величины A с ростом температуры наблюдалось во всем интервале экспериментально достижимых магнитных полей. Оно объясняется уменьшением спиновой поляризации образца в результате усиления тепловых флуктуаций магнитных моментов отдельных частиц при увеличении температуры.

Положительные значения A соответствуют области малых полей, при которых обычно наблюдается положительное МС. Отрицательная анизотропия имеет место при $H > H_C$, где H_C – поле коэрцитивности. Отрицательная величина $A(H)$ резко возрастает в малых полях $H < 0,2$ Тл при увеличении поляризации образца с ростом магнитного поля. В полях $H > 0,2$ Тл анизотропия уменьшается и постепенно стремится к постоянной величине, что отражает ожидаемое поведение намагниченности. Поскольку вероятность туннелирования больше в случае, когда спины в соседних гранулах ориентированы параллельно, отрицательные значения анизотропии МС указывают на то, что намагничивание образца более легко происходит в случае, когда поле направлено в плоскости образца перпендикулярно оси прессования.

Магнитные измерения, выполненные в продольном и поперечном поле, показали, что не только намагниченность $M(T)$, но и скорость намагничивания образца (dM/dH) в малых полях больше в продольном поле (рис.2а и рис.2б). Таким образом, вид зависимости $A(H)$ на рис.1 — следствие магнитной анизотропии порошка.

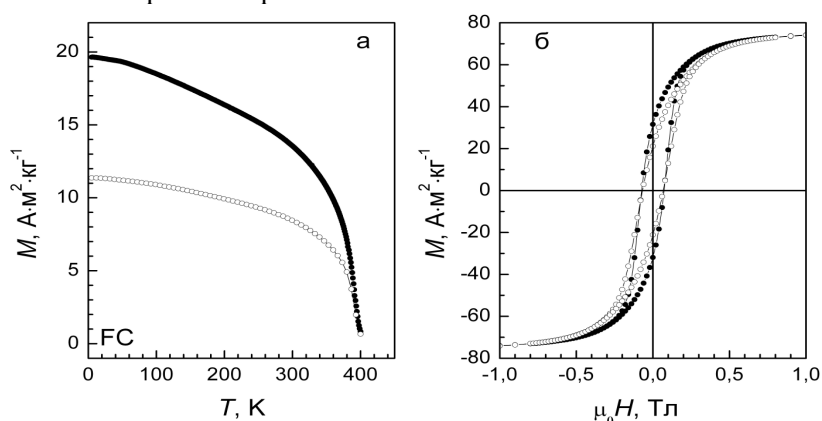


Рис.2. Температурная зависимость намагниченности порошка, записанная в режиме FC в поле 100 Э (а), и гистерезисные петли намагниченности при температуре $T = 5$ К (б). Кривые сняты для двух направлений магнитного поля. Темные точки соответствуют случаю продольной ориентации поля относительно плоскости образца ($H_{||}$), светлые точки соответствуют поперечной ориентации поля ($H_{\perp}$).

В нашем случае игольчатых частиц CrO_2 магнитная анизотропия — результат формирования магнитной текстуры в процессе прессования порошковых материалов. Согласно данным электронно-микроскопических исследований игольчатые частицы CrO_2 преимущественно ориентировались в плоскости образца. При такой ориентации частиц проекция легкой оси c на направление внешнего магнитного поля существенно больше в продольном поле $H_{||}$, что и приводит к более высокому значению намагниченности M в этом направлении. Помимо различия в ориентации вектора спонтанной намагниченности при прессовании могут возникать внутренние напряжения, которые также влияют на процессы намагничивания и перемангничивания ансамбля наночастиц. При прессовании игольчатых частиц неизбежно возникает неоднородность в распределении компонент тензора плотности. Расстояние между игольчатыми частицами в направлении оси прессования меньше (а концентрация частиц CrO_2 больше), чем в плоскости образца. Магнитное взаимодействие между частицами зависит от их пространственного распределения, поэтому различие в плотности порошка может влиять на критические поля перемангничивания [5]. Из-за более высокой плотности порошка вдоль оси прессования намагничивание и перемангничивание

образца в поперечном поле $H_{\perp}$ может быть затруднено, и скорость намагничивания dM/dH при $H_{\perp}$ будет меньше. Зависимость $dM(H)/dH$ от ориентации внешнего поля видна на рис. 2б.

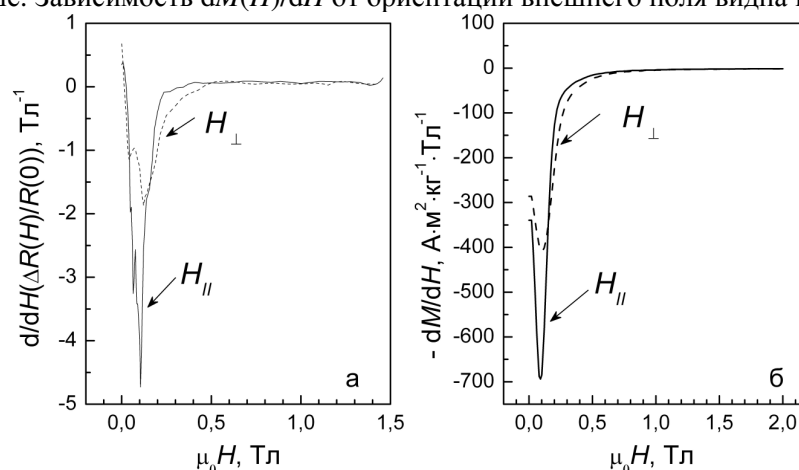


Рис.3. Зависимости от магнитного поля производной туннельного МС по полю (а) и намагниченности по полю (б). $H_{\parallel}$ – поле направлено вдоль плоскости образца, $H_{\perp}$ – поле направлено перпендикулярно плоскости образца. $T = 5$ К.

Непосредственное сравнение скорости изменения с магнитным полем МС ($\Delta R(H)$) и намагниченности ($M(H)$) показывает, что в полях $H < 0,2$ Тл выполняются следующие неравенства: $[d\Delta R(H)/dH]_{\perp} < [d\Delta R(H)/dH]_{\parallel}$, $[dM(H)/dH]_{\perp} < [dM(H)/dH]_{\parallel}$ (рис.3). Отсюда следует, что анизотропия туннельного МС в основном связана с различием в скорости намагничивания образца в продольном и поперечном поле. Более высокая скорость увеличения туннельного МС ($d\Delta R(H)/dH$) в продольном поле — результат более легкого намагничивания образца в этом направлении. Примечательно, что поле максимума $[d\Delta R(H)/dH]_{\parallel}$ совпадает с полем максимума $[dM(H)/dH]_{\parallel}$: $(H_{\max})_{\parallel} = 0,1$ Тл. Таким образом, величина МС и характер изменения МС в магнитном поле полностью отражают поведение намагниченности.

Ранее было показано, что прессованные порошки с анизотропией формы наночастицы в небольшом внешнем магнитном поле при низких температурах находятся в неравновесном состоянии [6]. Помимо ориентирующего действия внешнего магнитного поля и дипольного поля образца на спиновую систему таких порошков действуют поля анизотропии, которые могут препятствовать намагничиванию образца. В исследованном порошке CrO_2 имеет место одноосная магнитная анизотропия наночастиц, поэтому размагничивающий фактор в поле $H_{\perp}$ выше, чем для $H_{\parallel}$. С этим обстоятельством, по-видимому, связана более низкая скорость намагничивания образца и более высокое сопротивление R в поперечном поле.

Таким образом, мы показали, что анизотропия формы наночастицы позволяет создавать магнитные наноструктуры с преимущественной ориентацией магнитных моментов параллельно продольной оси частицы, что заметно меняет магнитные свойства материала и величину туннельного МС. Контролируя анизотропию формы наночастицы и плотность прессованного порошка, можно управлять процессом намагничивания и магниторезистивными свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lewis S. P., Allen P. B., and Sasaki T. // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. N 16. P. 10253-10260.
2. Далакова Н.В., Белевцев Б.И., Беляев Е.Ю., Блудов А.Н., Пащенко В.Н., Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М. // Физика низких температур. 2012. Т. 38. № 12. С. 1422-1432.
3. Далакова Н.В., Беляев Е.Ю., Осмоловская О.М., Осмоловский М.Г., Горелый В.А. // Известия РАН. Серия Физическая. 2015. Т. 79. №6. С. 875-879.
4. Осмоловский М.Г., Кожина И.И., Иванова Л.Ю., Байдакова О.Л. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 1. С. 3-7.
5. Афремов Л.Л., Панов А.В. Остаточная намагниченность ультрадисперсных ферромагнетиков. Владивосток. Изд-во Дальневосточного университета, 2004. С. 191.
6. Далакова Н.В., Беляев Е.Ю., Колесниченко Ю.А., Горелый В.А., Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М. // Известия РАН. Серия Физическая. 2016. Т. 80. № 6. С. 733-736.