

УДК: 546.76; 537.633.9; 537.311.31

ЗАВИСИМОСТЬ МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРЕССОВАННЫХ ПОРОШКОВ CrO_2 ОТ СВОЙСТВ МЕЖГРАНУЛЬНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРОСЛОЕК

*Далакова Н.В.¹, Осмоловский М.Г.², Осмоловская О.М.², Белевцев Б.И.¹,
Беляев Е.Ю.¹*

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

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

Исследованы резистивные, магниторезистивные и магнитные свойства трех прессованных порошков CrO_2 , синтезированных гидротермальным методом из хромового ангидрида. Частицы порошка имели игловидную форму со средней толщиной 22.9 нм и средней длиной 302 нм. Один из порошков состоял из частиц, покрытых естественным деградированным слоем. Поверхность частиц двух других порошков была покрыта стабилизирующим слоем оксида Cr_2O_3 различной толщины. Для всех образцов при низких температурах обнаружено гигантское отрицательное магнитосопротивление (МС) и немагнитический температурный ход сопротивления. Величина сопротивления и МС зависела от толщины и качества межгранульных диэлектрических прослоек. При повышении температуры МС быстро уменьшалось (до 0.9% при $T \cong 200$ К). Показано, что такое поведение МС характерно для системы магнитных гранул с магнитным (спин-зависимым) туннелированием.

Ключевые слова: гидротермальный метод, межгранульные прослойки, туннельное сопротивление.

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид хрома (CrO_2) является ферромагнетиком с температурой Кюри $T_c \approx 390$ К. Как мелкозернистая среда в течение длительного времени он использовался для магнитной записи. Это вещество является половинным металлом [1-3]. В половинных металлах зона проводимости на уровне Ферми имеет носители только одной спиновой поляризации. При низких температурах величина поляризации может приближаться к 100%. Вещество является перспективным для использования в спинтронике и в нанотехнологиях. Собственное МС кристалла CrO_2 составляет около 1%/Тл при комнатной температуре [3]. Для прессованного порошка CrO_2 с достаточно слабыми связями между ферромагнитными (ФМ) гранулами МС может достигать 30% при низких температурах [1, 4]. МС такого гранулированного материала с тонкими диэлектрическими прослойками между ФМ гранулами является несобственным и определяется технологией его приготовления. Диэлектрические прослойки препятствуют прямому ФМ обмену между соседними гранулами, допуская, однако, туннелирование электронов. Туннелирование зависит

от относительной ориентации вектора намагниченности в соседних гранулах [3], и очень чувствительно к приложенному магнитному полю. Магнитосопротивление в этом случае называется туннельным (ТМС). Вероятность туннелирования максимальна, когда моменты в смежных гранулах ориентированы параллельно [3].

Ранее мы исследовали образцы, состоящие из округленных частиц CrO_2 с прослойками (~ 1 нм) ромбоэдрического $\beta\text{-CrOON}$ [5]. В настоящей работе исследованы резистивные и магниторезистивные свойства трех типов прессованных порошков, состоящих из игольчатых частиц CrO_2 , покрытых диэлектрическими оболочками разного типа и разной толщины. Средняя толщина частиц составляла 22.9 нм, а средняя длина 302 нм. Порошок № 1 был покрыт естественным деградированным слоем, который, тем не менее, обеспечивал туннелирование между частицами CrO_2 . Порошки № 2 и № 3 были покрыты стабилизирующей оболочкой антиферромагнитного Cr_2O_3 разной толщины. Цель данной работы – изучить влияние типа и толщины межгранульных диэлектрических прослоек на величину туннельного сопротивления и МС.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез диоксида хрома в данной работе был проведен гидротермальным методом. Технология приготовления порошка CrO_2 с частицами CrO_2 , стабилизированными путем нанесения тонкого слоя бета-оксигидроксида хрома ($\beta\text{-CrOON}$), подробно изложена в работе [6]. Порошок № 1 представлял собой порошок после гидротермального синтеза, высушенный при температуре 150°C , и имел естественный деградированный внешний слой. Порошки № 2 и № 3 – это порошки CrO_2 после обогащения, стабилизированные в растворе, с разной глубиной стабилизации, в результате чего на поверхности частиц CrO_2 образовался оксигидроксидный слой $\beta\text{-CrOON}$ разной толщины. После дополнительного прогрева в потоке гелия при 270°C оксигидроксидный слой превратился в оксидный (Cr_2O_3). При этом изменилось межгранульное туннельное сопротивление. Порошок № 2 имел более тонкий слой диэлектрического покрытия Cr_2O_3 , чем порошок № 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Порошки были охарактеризованы посредством рентгеновских и магнитных исследований. Получены параметры решетки $a = 0.4424$ нм, $c = 0.2916$ нм для решетки типа рутила, что соответствует известным данным для чистого CrO_2 [2]. Магнитные свойства были измерены на вибрационном магнитометре (77 Гц). Температура Кюри исследованных образцов в малом поле составляла 115°C (388 К) и незначительно увеличивалась с ростом поля до 119°C (392 К). Удельная поверхность составляла $34 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$, что отвечает средней расчетной толщине игл 24 нм. Резистивные измерения проводились по четырехпроводной схеме в режиме заданного тока и выполнения закона Ома. Ток через образец составлял 100 мкА. Магнитополевые зависимости были записаны в области температур (4.4÷200) К в полях до 1.5 Тл. Магнитное поле всегда было направлено перпендикулярно току. Протокол измерений МС соответствовал обычному протоколу измерения

гистерезисных кривых намагниченности. Измерения МС производились после ввода поля до максимального значения 1.5 Тл.

Магнитные характеристики образцов, измеренные при комнатной температуре, представлены в таблице 1. Для сравнения в таблицу включены данные из работы [5] для порошка, состоящего из округленных частиц CrO₂, покрытых слоем β-CrOОН толщиной ~ 1 нм (образец № 4).

Таблица 1

Магнитные характеристики образцов

образец	Коэрцитивная сила, Тл	Удельная максимальная намагниченность в поле 1 Тл, А·м ² ·кг ⁻¹	Коэффициент прямоугольности петли гистерезиса
1	0.0429	77.5	0.42
2	0.0421	67.9	0.417
3	0.0422	68.4	0.424
4 [5]	0.0149	62.5	-

Все три образца при низких температурах демонстрировали туннельный характер сопротивления. При $T \leq 50$ К сопротивление образцов удовлетворительно описывалось законом Мота прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка для 3D систем: $\rho \approx \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/4}$ (рис.1).

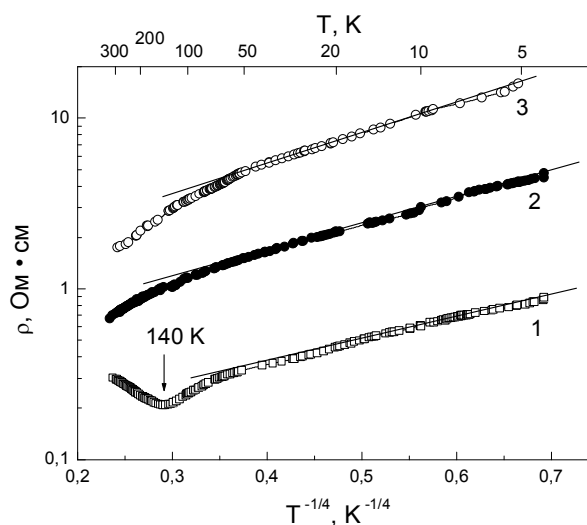


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления для трех разных образцов прессованных порошков CrO₂. Номер кривой соответствует номеру образца.

При $T > 50$ К сопротивление уменьшалось с повышением температуры более быстро, чем при $T < 50$ К. Наибольшее сопротивление имел образец № 3 с более толстой диэлектрической прослойкой Cr_2O_3 . Наименьшее сопротивление имел образец № 1 с нестабилизированными диэлектрическими покрытиями частиц. При температуре ~ 140 К у образца № 1 наблюдался даже переход диэлектрик-металл (рис. 1).

Экспоненциальная зависимость сопротивления от температуры, а также увеличение сопротивления образца с увеличением толщины диэлектрических прослоек между частицами свидетельствует о туннельном характере сопротивления. Переход диэлектрик-металл для образца № 1 свидетельствует о частичном разрушении нестабилизированных диэлектрических прослоек между частицами при повышении температуры и образовании при 140 К перколяционного канала, состоящего из последовательности металлических гранул CrO_2 , не разделенных туннельными барьерами.

На Рис. 2 показаны кривые МС для образца №3, записанные при $T = 7.5$ К. Представленная магнитолевая зависимость МС типична для всех трех образцов при низких температурах. Резкий рост отрицательного МС в малых полях с последующим гораздо более медленным изменением при более высоких полях отражает полевую зависимость намагниченности (сильный рост в области малых полей с последующим насыщением в достаточно высоких полях). При низких температурах ($T < 10$ К) максимальное значение МС достигается в сравнительно малых полях ($0.4 \div 0.5$ Тл). Дальнейшее увеличение магнитного поля до 1.5 Тл приводит к небольшому уменьшению МС (при $T < 7.5$ К), либо к насыщению. При температурах $T > 10$ К насыщения МС не происходит. При $T < 20$ К для всех трех типов образцов наблюдалось два вида гистерезиса МС: гистерезис в области малых полей (вставка на рис. 2) и гистерезис в области высоких полей.

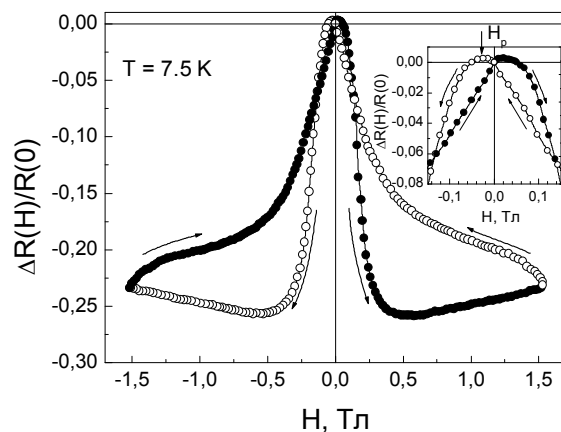


Рис. 2. Полевая зависимость МС образца № 3 при 7.5 К. На вставке показано поведение МС в малых полях. Стрелка на вставке показывает поле H_p , при котором достигается максимальное значение положительного МС.

При более высоких температурах ($T \geq 20$ К) кривые ввода и вывода поля в достаточно больших полях совпадают, и наблюдается только первый тип гистерезиса, характерный для малых полей. Гистерезис в области высоких полей связан с перколяционными процессами при низких температурах, в условиях переключения небольшого количества перколяционных каналов при вводе и выводе поля. Все кривые МС в области малых полей выявляют небольшое положительное МС (вставка на рис. 2), положение максимума которого при H_p должно соответствовать коэрцитивной силе H_c [3]. Это дает возможность оценить величины H_c на основе магниторезистивных измерений. Температурная зависимость H_p образцов № 2 и № 3 показана на Рис. 3. Ожидается, что для однородных порошковых систем величина H_c должна быть максимальной при низких температурах и уменьшаться с повышением температуры. Поле H_p соответствует такому поведению только при $T > 30$ К (образец № 3) и $T > 20$ К (образец № 2). Поведение H_p при $T < 30$ К (рис. 3) представляется неожиданным. Ранее подобная аномалия наблюдалась в [5] для порошков, состоящих из округленных частиц CrO_2 , с диэлектрическим покрытием $\beta\text{-CrOOH}$.

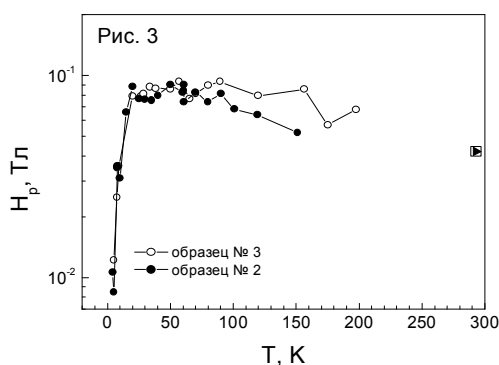


Рис. 3. Температурная зависимость поля H_p для двух образцов CrO_2 . Точки при $T = 293$ К показывают значение коэрцитивной силы образцов № 2 и № 3, полученной из магнитных измерений (см. таблицу).

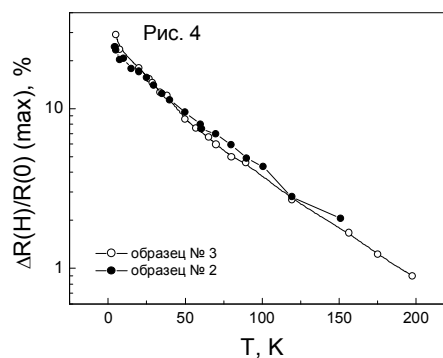


Рис. 4. Температурная зависимость МС двух образцов прессованных порошков CrO_2 в поле 1.5 Тл.

Величина МС была максимальной при низких температурах и довольно быстро уменьшалась с повышением температуры (рис.4). Для всех трех образцов обнаружено гигантское отрицательное МС в области низких температур. Для образца № 3 в поле 0.4 Тл МС составило $\sim 36.5\%$ при $T \approx 5$ К и 27% при 7.5 К. Для этого же образца при 7.5 К в поле $H = 1.5$ Тл МС составило 23.5% (рис.2). Рисунок 4 показывает, что величина МС убывает с ростом температуры по экспоненциальному закону, и составляет менее 0.9% при $T > 200$ К. Такое поведение характерно для ТМС.

Влияние толщины диэлектрического покрытия на ТМС незначительно, но все же заметно. В большей степени оно проявляется при низких температурах (< 10 К). Образец с более толстым слоем диэлектрического покрытия (№ 3) обладает большим отрицательным МС (рис. 5). При 5 К в поле 1.5 Тл МС образца № 3 примерно на 20% больше, чем МС образца № 2.

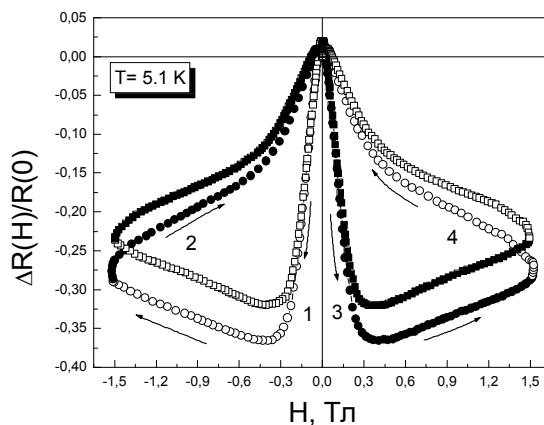


Рис. 5. Полевая зависимость МС при 5.1 К образцов № 3 (кружки) и № 2 (квадраты). Цифры показывают последовательность ввода и вывода поля с момента начала записи гистерезисных кривых МС.

При повышении температуры различие в величине МС двух образцов уменьшается. Быстрое уменьшение МС с ростом температуры не позволяет однозначно ответить на вопрос о влиянии толщины покрытия на величину МС при температурах $T > 50$ К. Наблюдаемое на рис. 4 различие в этой области температур, скорее всего, связано с погрешностью измерений. Таким образом, изменение толщины диэлектрического покрытия влияет на ТМС в значительно меньшей степени, чем на туннельное сопротивление.

Влияние толщины покрытия на коэрцитивную силу более заметно. Это видно как из таблицы, так и из результатов резистивных измерений (рис.3). Величины H_p ($\approx H_c$) образцов № 2 и № 3 близки. Однако образец № 3 с более толстым слоем диэлектрического покрытия Cr_2O_3 обладает несколько большей коэрцитивной силой, чем образец № 2. Из трех образцов наибольшее значение коэрцитивной силы H_c и величины H_p наблюдалось у образца № 1 с нестабилизированными диэлектрическими оболочками частиц CrO_2 . Возможно, это свидетельствует о более неоднородном состоянии образца № 1 и наличии больших внутренних напряжений. Данные, представленные в таблице, показывают, что H_c порошка № 4 из [5] намного меньше, чем у образцов, исследованных в настоящей работе. Образец № 4 обладал меньшей анизотропией формы и меньшей пористостью, чем образцы №№ 1, 2 и 3. Удельная поверхность этого образца была в 2.9 раз меньше, и составляла $10,5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Это говорит о большей однородности образца и меньших внутренних напряжениях, препятствующих процессам перемагничивания.

ВЫВОД

Результаты магниторезистивных измерений трех разных типов образцов порошковой системы, состоящей из ФМ частиц CrO_2 игловидной формы, показали, что толщина диэлектрического покрытия частиц и свойства покрытия довольно сильно влияют на туннельное сопротивление и незначительно (но вполне заметно при низких температурах) на МС и коэрцитивную силу.

Туннельное сопротивление растет с увеличением толщины диэлектрического покрытия. Образец с естественным деградированным слоем обладает наиболее низким туннельным сопротивлением и демонстрирует переход диэлектрик-металл при повышении температуры.

Увеличение толщины диэлектрической прослойки затрудняет процессы перемагничивания в порошковых системах и приводит небольшому увеличению коэрцитивной силы. Однако более существенное влияние на процессы перемагничивания и величину H_c оказывает анизотропия формы и пористость образца.

Список литературы

1. Coey J.M.D. Powder magnetoresistance / J.M.D. Coey // J. Appl. Phys. – 1999. – V. 85, No. 5. – P. 5576–5581.
2. Coey J. M. D. Half-metallic ferromagnetism: Example of CrO_2 / J. M. D. Coey and M. Venkatesan // J. Appl. Phys. – 2002. – V. 91, No. 10. – P. 8345–8350.
3. Ziese M. Extrinsic magnetotransport phenomena in ferromagnetic oxides // Rep. Progr. Phys. – 2002. – V. 65, No. 2. – P. 143–249.
4. Coey J.M.D. Magnetoresistance of chromium dioxide powder compacts / J.M.D. Coey, A.E. Berkowitz, L.I. Balcells and F.F. Putris // Phys. Rev. Lett. – 1998. – V. 80, No. 17. – P. 3815–3818.
5. Belevtsev B.I. Transport and magnetotransport properties of cold-pressed CrO_2 powder, prepared by hydrothermal synthesis / B.I. Belevtsev, N.V. Dalakova, M.G. Osmolowsky, E.Yu. Belyaev, A.A. Selutin // Journal of Alloys and Compound. – 2009. – V. 479, No. 1–2. – P. 11–16.
6. Белевцев Б.И. Магниторезистивные свойства пресованного порошка диоксида хрома, синтезированного гидротермальным методом / Б.И. Белевцев, Н.В. Далакова, М.Г. Осмоловский, Е.Ю. Беляев, А.А. Селютин // Известия РАН. Серия Физическая. – 2009. – Т. 73, вып. 8. – С. 1192–1195.

Далакова Н.В. Залежність магніторезистивних характеристик пресованих порошків CrO_2 від властивостей міжгранульних діелектричних прошарків / Н.В. Далакова, М.Г. Осмоловській, О.М. Осмоловська, Б.І. Белевцев, Є.Ю. Біляєв // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 88–95.

Досліджено резистивні, магніторезистивні і магнітні властивості трьох пресованих порошків CrO_2 , синтезованих гідротермальним методом з хромового ангідриду. Частинки порошку мали игловидну форму з середньою товщиною 22.9 нм і середньою довжиною 302 нм. Один з порошків складався з частинок, покритих природним деградованим шаром. Поверхня частинок двох інших порошків була покрита стабілізуючим шаром оксиду Cr_2O_3 різної товщини. Для всіх зразків при низьких температурах виявлено гігантський негативний магнітоопір (МО) і неметалічний температурний хід опору. Величина опору і МО залежала від товщини і якості міжгранульних діелектричних прошарків. При підвищенні температури МО швидко зменшувалася (до 0.9% при $T \cong 200$ K). Показано, що така поведінка МО є характерною для системи магнітних гранул з магнітним (спін-залежним) тунелюванням.

Ключові слова: гідротермальний метод, міжгранульні прошарки, тунельний опір.

Dalakova N.V. Dependence of magnetoresistive characteristics for pressed CrO₂ powders on the properties of intergranular dielectric layers / N.V. Dalakova, M.G. Osmolovsky, O.M. Osmolovskaya, B.I. Belevtsev, E.Yu. Beliayev // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 88-95.

We investigated resistive, magnetoresistive and magnetic properties of three pressed CrO₂ powders, synthesized of chromium anhydride by the hydrothermal method. The powder particles had a needle-like shape with an average thickness of 22.9 nm and average length of 302 nm. One of the powders consisted of particles coated with naturally degraded layer. The surface of particles in two other powders was coated with a stabilizing layer of Cr₂O₃ oxide with different thicknesses. For all the samples at low temperatures we observed the giant negative magnetoresistance (MR) and non-metallic temperature dependence of the resistance. The values of the resistance and MR depended on the thickness and quality of inter-crystalline dielectric layers. With rising temperature the MR rapidly decreased (to 0.9% at T ≅ 200 K). It is shown that such MR behavior is typical of systems of magnetic granuli with magnetic (spin-dependent) tunneling.

Keywords: Hydrothermal method, intergranular layer, tunneling resistance.

Поступила в редакцию 12.09.2011 г.