

# Анизотропное туннельное магнитосопротивление прессованных нанопорошков диоксида хрома

Н.В. Далакова, Е.Ю. Беляев, А.Н. Блудов, В.А. Горелый

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина*

E-mail: dalakova@ilt.kharkov.ua

О.М. Осмоловская, М.Г. Осмоловский

*Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет,  
г. Санкт-Петербург, 198504, Россия*

Статья поступила в редакцию 23 мая 2018 г., опубликована онлайн 26 сентября 2018 г.

Исследованы резистивные, магниторезистивные и магнитные свойства нанопорошков диоксида хрома  $\text{CrO}_2$ . Порошки состояли либо из сферических, либо из игольчатых наночастиц. Наночастицы были покрыты диэлектрическими оболочками разного состава и разной толщины. Для всех порошков была обнаружена анизотропия туннельного магнитосопротивления. Показано, что анизотропия туннельного магнитосопротивления порошков  $\text{CrO}_2$  связана с формированием наведенной магнитной текстуры и определяется различием в скорости намагничивания образца вдоль и перпендикулярно плоскости прессования порошков.

Ключевые слова: половинные металлы, диоксид хрома, гранулированные магнитные материалы, туннельное магнитосопротивление, магнитная анизотропия.

## 1. Введение

Получение новых магнитных материалов, магнитных туннельных структур с эффектом туннельного магнитосопротивления (МС) и спин-вентильных структур с эффектом гигантского МС — одна из актуальных задач современной нанотехнологии. Открытие эффекта гигантского МС послужило толчком в развитии новой области электроники — спинтроники. Поскольку функциональность и эффективность работы устройств спинтроники в значительной степени зависит от максимально достижимой величины туннельного МС, изучению туннельного сопротивления магнитных туннельных структур и ферромагнитных материалов уделяется большое внимание. В этой связи представляет интерес всестороннее исследование влияния технологических факторов на магниторезистивные свойства уже известных магнитных материалов. Помимо различного рода многослойных туннельных структур эффект туннельного МС может наблюдаться в гранулированных материалах, таких как керамические системы, состоящие из ферромагнитных зерен, или мел-

кодисперсные порошки ферромагнитного металла с наночастицами, разделенными диэлектрическими прослойками. Такие системы известны как кооперативные системы магнитных туннельных контактов.

Эффект туннельного МС обусловлен различием в вероятности прохождения туннельного барьера электронами с противоположной ориентацией спина. Величина туннельного МС зависит от ориентации магнитных моментов соседних гранул (или частиц) и от свойств туннельного барьера между ферромагнитными гранулами. Отрицательное туннельное МС максимально, когда магнитные моменты соседних гранул ориентированы параллельно. Ранее в рамках решения проблемы повышения величины туннельного МС мы исследовали резистивные и магниторезистивные свойства нескольких видов прессованных нанопорошков диоксида хрома  $\text{CrO}_2$ . Было показано, что сопротивление и спин-зависящее туннельное МС в значительной степени определяются формой частиц (игольчатая или округленная), а также толщиной и типом диэлектрического покрытия частиц [1]. В настоящей работе рассмотрено возможное влияние плотности упаковки час-

тиц CrO<sub>2</sub>, влияние магнитной текстуры, формируемой в процессе приготовления образцов, и влияние примесей в туннельном барьере на величину MC. С этой целью была измерена величина магниторезистивного эффекта нескольких порошков CrO<sub>2</sub> при разной ориентации магнитного поля относительно оси прессования.

Диоксид хрома известен как половинный металл (half metal) типа I<sub>A</sub>, у которого на уровне Ферми E<sub>F</sub> имеются только электроны со спинами, направленными вверх (↑). Главным образом, это t<sub>2g</sub> электроны хрома [2]. CrO<sub>2</sub> имеет тетрагональную структуру типа рутила пространственной группы P4<sub>2</sub>/mm с параметрами решетки a = 0,4422 нм и c = 0,2917 нм. Объемный CrO<sub>2</sub> обычно рассматривается как неаксиальный ферромагнетик с заметным неаксиальным вкладом второго порядка, у которого ось c является осью легкого намагничивания. Температура Кюри диоксида хрома T<sub>C</sub> ≈ 390 К. Начиная с 1968 года, высокодисперсный порошок диоксида хрома получил промышленное применение в качестве рабочего материала для магнитных носителей. Его доля до сих пор составляет около 70% в мировом производстве жестких дисков. Перспективы дальнейшего применения порошка CrO<sub>2</sub> в качестве функционального материала связаны с развитием технологии увеличения туннельного MC этого порошка. Кроме практического применения порошки CrO<sub>2</sub> представляют интерес как модельный материал при изучении спинзависимых транспортных явлений в кооперативных системах магнитных туннельных контактов.

Как известно, собственное (intrinsic) MC кристаллического CrO<sub>2</sub> очень мало (около 1%/Тл при комнатной температуре) [3] и незначительно изменяется при понижении температуры. В то же время MC прессованных порошков с достаточно слабыми связями между ферромагнитными (ФМ) гранулами может достигать значительной величины (30% и более) при низких температурах [4,5]. Это MC обусловлено внешними фак-

торами. Оно определяется технологией приготовления прессованных порошков, состоящих из ФМ наночастиц CrO<sub>2</sub>, покрытых диэлектрическими оболочками. Достаточно тонкие изолирующие прослойки препятствуют прямому ФМ обмену между соседними гранулами, допуская, однако, межгранульное туннелирование. Вероятность туннелирования зависит от относительной ориентации вектора намагниченности в соседних гранулах [3] и от свойств магнитных туннельных контактов между ФМ гранулами. Вероятность туннелирования очень чувствительна к приложенному магнитному полю.

Исследованные в этой работе порошки диоксида хрома отличались формой, размерами частиц и типом диэлектрических прослоек между частицами. Основные характеристики порошков приведены в табл. 1. Порошок № 1 состоял из округленных частиц CrO<sub>2</sub> со средним диаметром d ≈ 120 нм. Порошки № 2–4 состояли из игловидных частиц. Средний диаметр частиц составлял 23 нм, а длина ≈ 302 нм. В порошках № 5 и № 6 частицы имели призматическую форму с диаметром частиц 24 и 34 нм соответственно. Соотношение диаметра частицы к ее длине в последних двух порошках составляло ~1:10. Порошок № 6 представлял собой твердый раствор диоксида хрома с примесью железа. Содержание железа составляло 75 ммоль на 1 моль Cr.

## 2. Синтез, методики приготовления и исследования образцов

Порошки диоксида хрома были приготовлены и всесторонне протестированы на кафедре общей и неорганической химии Санкт-Петербургского государственного университета. Синтез диоксида хрома проводился гидротермальным методом. Общие особенности использованной технологии описаны в работе [6]. В качестве основной стадии диоксид хрома синтезирован из смеси CrO<sub>3</sub>, воды и специальных модифицирующих

Таблица 1. Основные характеристики образцов

Образец	Форма частиц	Оболочка	d, нм	H <sub>p</sub> , Тл	H <sub>C</sub> , Тл	M <sub>max</sub> , А м <sup>2</sup> кг <sup>-1</sup>	A <sub>max</sub> , % T = 4,2 К	A <sub>max</sub> , % T = 5,21 К
1	Сферические	β-CrOОН	3,6	0,0169	0,0149	88,8	-6,4	-2,7
2	Игловидные	β-CrOОН	1,8	0,0195	0,0429	91,2	-13,03	~ -9,97
3	Игловидные	β-CrOОН	~1,3	0,0220	0,0429	93,6	-15,7	-13,5
4	Игловидные	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,1	0,021	0,0422	82,2		-13,4
5	Призматические	β-CrOОН	0,8	0,025 H <sub>  </sub> 0,0076 H <sub>⊥</sub>	0,0522	99,97	-12,2	
6	Призматические	β-CrOОН	1,2	0,0484 H <sub>  </sub> 0,0142 H <sub>⊥</sub>	0,0761	76,2	-15,9	

d — толщина диэлектрической оболочки, H<sub>p</sub> — коэрцитивное поле при T = 5 К, найденное из магниторезистивных измерений в поле H<sub>||</sub>, H<sub>C</sub> — коэрцитивная сила при T = 293 К, M<sub>max</sub> — максимальная намагниченность образца при T = 5 К в поле 5 Тл, A<sub>max</sub> — максимальная величина анизотропии MC

добавок, количество и вид которых определяют зародышеобразование, рост, размеры и форму частиц [6,7]. Синтез проводили в автоклаве из нержавеющей стали при давлении 32 МПа при температуре  $T$ , не превышающей 330 °С. Роль добавок при синтезе — создание зародышевых частиц абсолютно другого состава, но со структурой, как у диоксида хрома, и с параметрами решетки, отличными от диоксида хрома до 5%. В присутствии добавок из упомянутого раствора напрямую (без примеси «промежуточных» оксидов хрома) идет образование диоксида хрома на зародышевых инородных частицах — гетероэпитаксиальный процесс кристаллизации. Создаются эти зародыши за счет образования смешанных оксидов со структурой типа рутила или трирутила, которые содержат хром(3) или молибден(6) (в скобках — валентность) и т.д. Эти фазы образуются в области температур  $T = 140\text{--}200$  °С, и их можно последовательно наращивать одну на другую, доводя размер зародыша до оптимального. Сам диоксид хрома начинает образовываться (на зародышах) при  $T = 220\text{--}230$  °С и заканчивает при  $T = 320\text{--}350$  °С, в зависимости от количества воды. В момент окончания синтеза в автоклаве имеется диоксид хрома, в который включены частицы зародышей, а также вода в виде пара и жидкости. На этой стадии синтеза частицы  $\text{CrO}_2$  покрыты естественным деградированным слоем, состоящим из смеси аморфного  $\beta\text{-CrOON}$  и некоторого количества окклюзированной хромовой кислоты. Эти соединения образуются при взаимодействии диоксида хрома и паров воды в ходе охлаждения препарата в автоклаве.

Деградированный поверхностный слой частицы  $\text{CrO}_2$ , хотя и довольно рыхлый, уже обеспечивает туннелирование электронов. Полученный таким образом порошок служит исходным материалом для приготовления других порошков посредством термической и химической обработки. Дальнейшие стадии синтеза заключались в следующем. Часть полученного исходного порошка прогревали на воздухе при  $T = 320$  °С, в результате чего содержание  $\beta\text{-CrOON}$  и хромовой кислоты резко уменьшалось за счет их взаимодействия друг с другом с образованием  $\text{CrO}_2$  и за счет окисления  $\beta\text{-CrOON}$  до  $\text{CrO}_2$  кислородом воздуха. В конечном итоге поверхностный слой состоял практически только из  $\text{CrO}_2$  (эта стадия обработки называется обогащением). Далее часть порошка была обработана раствором восстановителя [7], в результате чего частицы были покрыты стабилизирующим плотным слоем кристаллического орторомбического  $\beta\text{-CrOON}$  (стадия стабилизации). Стадия стабилизации, за счет изменения состава поверхностного слоя, приводит к образованию на поверхности частиц плотной, хорошо защищающей от внешней среды диэлектрической неферромагнитной оболочки  $\beta\text{-CrOON}$ . Образующаяся в процессе стабилизации диэлектрическая оболочка не имеет пор. Толщина диэлектрической оболочки определяется концен-

трацией компонентов раствора восстановителя. Порошки № 1, 2, 3, 5, 6 имели диэлектрическую оболочку  $\beta\text{-CrOON}$ , полученную по этой технологии (см. табл. 1).

Прокаливание при  $T = 270$  °С в потоке гелия превращает оксигидроксидную оболочку в оксидную ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Эта процедура была применена для части исходного порошка после стадий обогащения и стабилизации. Полученный в результате материал был назван порошком № 4. Синтез порошка № 6 проводили обычным образом. В данном случае в качестве модифицирующих добавок использованы  $\text{H}_6\text{TeO}_6$ ,  $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Продуктом гидротермального синтеза в присутствии соединений железа является твердый раствор  $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ . Кроме того, в порошке № 6 методом рентгенофлуоресцентного анализа регистрируется примесь  $(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$ . Первое соединение обеспечивает высокую коэрцитивную силу. Вторая фаза балластная. Она присутствует в виде отдельных малых частиц. Эти частицы антиферромагнитны или имеют намагниченность на два порядка ниже, чем у  $\text{CrO}_2$ . Фаза  $(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_3$  не дает вклада в проводимость. Концентрация железа меняется по толщине частицы, на поверхности она существенно выше, поэтому перемагничивание контролируется составом поверхности. В работе [8] методом мессабауэровской спектроскопии на атомах  $^{57}\text{Fe}$  было установлено, что ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в порошках диоксида хрома присутствуют также в оксигидроксидах хрома  $\beta\text{-CrOON}$ , который входит в состав диэлектрической оболочки.

В образцах № 5 и № 6 частицы не содержат специально сконструированной оболочки. Частицы этих порошков имеют естественную деградированную аморфную оболочку  $\beta\text{-CrOON}$ .

Из полученных порошков посредством холодного прессования были сформированы таблетки, имеющие форму параллелепипедов с размерами  $3 \times 5 \times 12$  мм. 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  $\text{CrO}_2$  представляют собой монокристаллические образования, в большинстве своем состоящие из двух доменов, разориентированных на небольшой угол  $\alpha$ . Вектор, направленный вдоль длины игольчатой частицы, примерно совпадает с направлением тетрагональной оси  $c$ , являющейся осью легкого намагничивания. 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 существенно меньше, чем между частицами, лежащими в плоскости прессования. Тяжелая ось направлена вдоль оси прессования.

Средние размеры частиц определяли по электронным микрофотографиям. Обычно это делалось для 30 частиц. Затем рассчитывали средние арифметические размеры. Разброс показаний составлял не более 4–5%. Например, для среднего диаметра игольчатых частиц получено значение  $(22,9 \pm 0,8)$  нм. Иногда измерения проводили для большего числа частиц (до 400). Разница данных по сравнению с использованием 30 частиц составляла не более 5%. Толщины диэлектрических прослоек определялись как непосредственно (с помощью просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения), так и косвенным образом, например по расходу реагентов при образовании диэлектрических слоев или по удельной намагниченности.

Порошки были протестированы электронно-микроскопическим, рентгеновским и магнитным методами. Найденные параметры решетки игольчатых частиц ( $a = 0,4424$  нм,  $c = 0,2916$  нм для решетки типа рутила) соответствуют известным данным для чистого  $\text{CrO}_2$  [4]. Микрофотографии двух порошков, полученные в просвечивающем электронном микроскопе, показаны на рис. 1. Магнитные свойства порошков были измерены на вибрационном (77 Гц) и SQUID (Quantum Design) магнитометрах.

Резистивные измерения всех порошков  $\text{CrO}_2$  проводили по четырехзондовой схеме в режиме заданного тока в области выполнения закона Ома. Измерительный ток  $I = 100$  мкА. Образцы имели форму параллелепипедов размерами  $3 \times 5 \times 12$  мм. При измерении температурной зависимости сопротивления ток пропускался вдоль максимальной длины образца в плоскости прессования. Расстояние между потенциальными контактами составляло  $\approx 8$  мм. Для регистрации напряжения и тока использовались нановольтметр Keithley-2182 и мультиметры Keithley-2000. Температурная зависимость сопротивления снималась при нагреве образца после его

охлаждения до гелиевой температуры в нулевом магнитном поле при выключенном токе. Гистерезисные кривые МС записывали согласно обычному протоколу записи гистерезисных циклов намагниченности после ввода поля до максимального значения  $H_{\text{max}} (\approx 1,2\text{--}1,4$  Тл). Запись гистерезисных кривых проводилась в последовательности  $+H_{\text{max}} \rightarrow 0 \rightarrow -H_{\text{max}} \rightarrow 0 \rightarrow +H_{\text{max}} \rightarrow 0$ , что аналогично измерениям гистерезисных кривых намагниченности. При записи гистерезисных кривых МС скорость ввода магнитного поля составляла  $dH/dt = 0,021$  Тл/с.

### 3. Результаты исследований

Примеры температурных зависимостей намагниченностей, записанные в режимах ZFC и FC, показаны на рис. 2. Для определения температуры Кюри были использованы FC зависимости  $M(T)$ . Процедура определения  $M(T)$  описана в [9]. Температура Кюри порошков  $\text{CrO}_2$  составила около 390 К. Для порошка с примесью железа (порошок № 6) температура Кюри оказалась несколько выше ( $T_C = (414 \pm 5)$  К).

На рис. 3 и 4 показаны температурные зависимости удельного сопротивления пяти образцов. Наибольшим сопротивлением обладал образец № 1 с наибольшей толщиной межгранульных прослоек (3,6 нм). Зависимость  $\rho(T)$  для этого образца близка к экспоненциальной (рис. 3), однако точный функциональный вид этой зависимости определить не удалось. Для образцов с

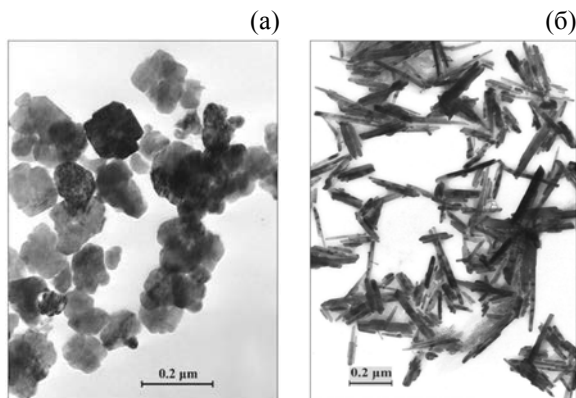


Рис. 1. Типичные микроснимки двух порошков, полученные в просвечивающем электронном микроскопе: округленные частицы (а); игольчатые частицы (б).

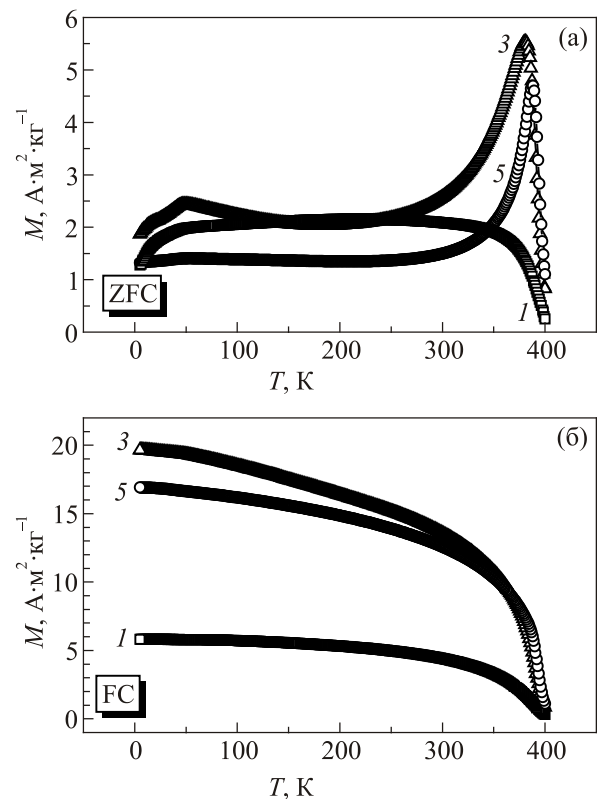


Рис. 2. Типичные примеры температурной зависимости намагниченности, записанные в режимах ZFC и FC в поле  $H = 100$  Э. Номера кривых  $M(T)$  соответствуют номерам образцов в табл. 1.

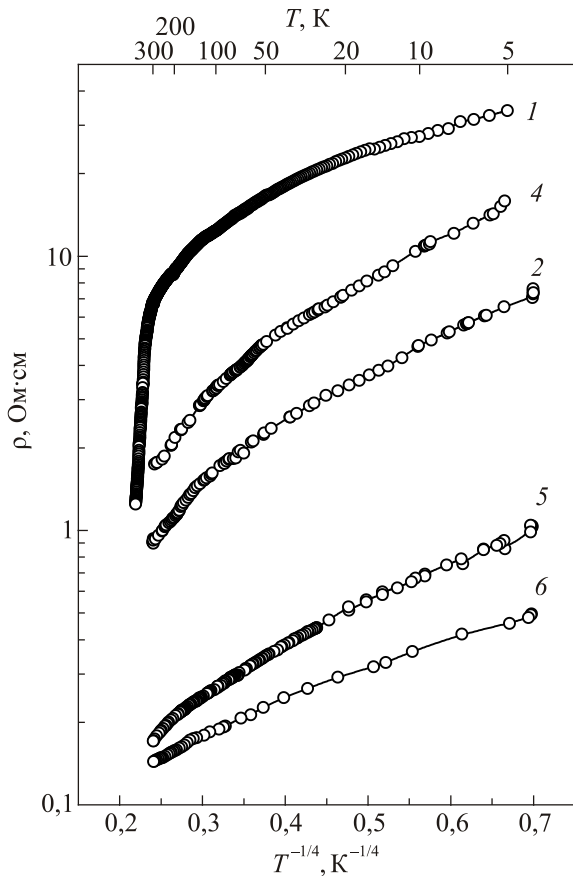


Рис. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления нескольких прессованных порошков  $\text{CrO}_2$ , построенные в координатах Мотта. Номера кривых  $\rho(T)$  соответствуют номерам образцов в табл. 1.

игольчатыми и призматическими частицами  $\text{CrO}_2$  зависимость  $\rho(T)$  при  $T \leq 50$  К соответствует закону Мотта прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка для 3D систем:  $\rho \approx \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/4}$ . Выполнение закона Мотта указывает на то, что туннелирование осуществляется через цепочку локализованных состояний вблизи уровня Ферми в туннельном барьере. Источником локализованных состояний могут быть примеси, различного рода дефекты структуры внутри диэлектрического барьера, а также дефекты структуры на границе раздела металл–диэлектрик. При  $T > 50$  К наблюдается отклонение от закона Мотта, и при дальнейшем повышении температуры (при  $T \geq 144$  К) происходит переход к термически активированному туннелированию: начинает выполняться закон Аррениуса  $\rho \approx \rho_0 \exp(T_0/T)$  (рис. 4). Исключение составляет образец № 5. Однако и для этого образца при  $T \geq 200$  К сопротивление уменьшается с повышением температуры гораздо быстрее, чем при  $T < 200$  К.

Экспериментальные зависимости  $\rho(T)$ , представленные на рис. 3 для пяти образцов, показывают, что уменьшение толщины диэлектрического покрытия частиц приводит к уменьшению сопротивления (росту

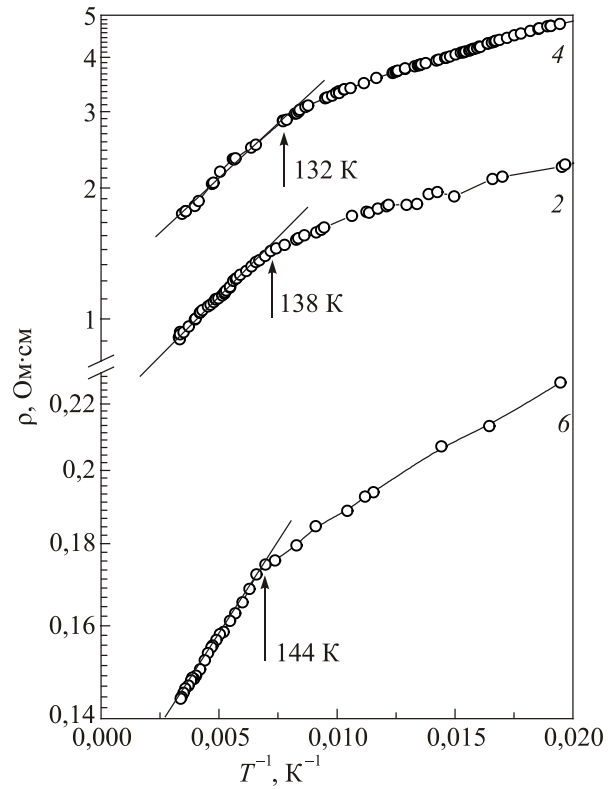


Рис. 4. Температурные зависимости удельного сопротивления прессованных порошков  $\text{CrO}_2$  в области высоких температур. Номера кривых  $\rho(T)$  соответствуют номерам образцов в табл. 1.

проводимости). Исключение из этого правила составляет только образец № 6. Эти результаты соответствуют выводам работы [1], в которой подробно рассматривалось влияние толщины диэлектрических прослоек на туннельное сопротивление и туннельное МС порошков диоксида хрома. Существенно более низкие значения  $\rho(T)$  образцов № 5 и № 6 объясняются как более тонким диэлектрическим покрытием частиц, так и возможной неоднородностью толщины нестабилизированных аморфных оболочек  $\beta\text{-CrOON}$ . В прессованных порошках диэлектрические прослойки не обладают строго одинаковой толщиной. Имеет место определенный статистический и, соответственно, пространственный разброс этих величин. В результате часть межгранульных контактов может представлять собой слабые барьеры, для прохождения которых не нужно активированное туннелирование. Не исключено также наличие прямых электрических межгранульных контактов («закороток»). В случае достаточно тонких прослоек  $\beta\text{-CrOON}$  неоднородность прослоек по толщине может приводить к образованию изолированных перколяционных каналов (цепочек), состоящих из последовательности металлических гранул  $\text{CrO}_2$  со слабыми барьерами с неактивированным туннелированием или просто металлическими «закоротками». В этом

случае общая проводимость определяется как туннельной проводимостью между ферромагнитными гранулами, так и туннельной проводимостью между проводящими кластерами, состоящими из последовательности частиц  $\text{CrO}_2$ . Это приводит к уменьшению полного сопротивления кооперативной системы туннельных контактов. Более низкие, чем у образца № 5, значения  $\rho(T)$  образца № 6, по-видимому, связаны с образованием в туннельном барьере дополнительных локализованных состояний на примесях железа.

Магниторезистивные измерения, выполненные с использованием вращающегося магнита Капицы, обнаружили сильную зависимость величины МС,  $\Delta R(H)/R(0) = [R(H) - R(0)]/R(0)$ , от ориентации магнитного поля относительно плоскости образца или плоскости прессования. Пример такой зависимости демонстрируют гистерезисные кривые туннельного МС порошка № 2, записанные при температуре  $T = 4,3 \text{ К}$  для разных направлений магнитного поля (см. рис. 5). Как видно на рис. 5, наибольших значений отрицательное  $\Delta R(H)$  достигает в малых полях  $H \leq 0,2 \text{ Тл}$  при продольной ориентации магнитного поля относительно плоскости образца ( $H_{\parallel}$ , угол  $\varphi = 0^\circ, 180^\circ$ ). В этом случае максимальная величина  $\Delta R(H_{\parallel})/R(0)$  в поле  $0,16 \text{ Тл}$  составляет 36%. Наименьшие значения  $\Delta R(H)/R(0)$  соответствуют поперечной ориентации поля относительно плоскости образца ( $H_{\perp}$ ,  $\varphi = 90^\circ, 270^\circ$ ). Эта закономерность отчетливо прослеживается на графиках зависимости  $\Delta R(H_i, \varphi)/R(0)$  (рис. 6). Таким образом, образец № 2 демонстрирует анизотропное отрицательное туннельное МС. Согласно данным, представленным на рис. 5, максимальная вероятность тунnelирования носителей для этого образца достигается при продольной ориентации магнитного поля за счет того, что затраты на намагничивание вдоль плоскости образца минимальны.

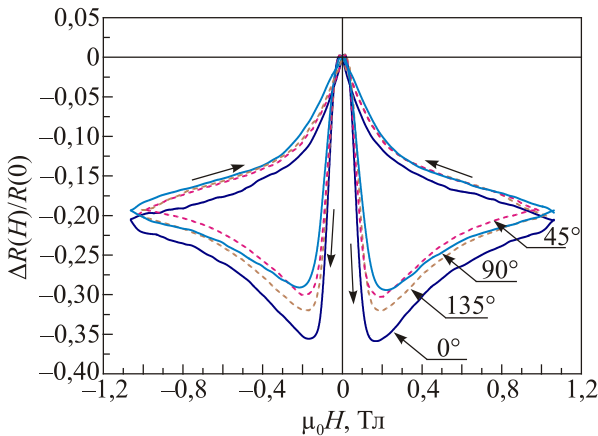


Рис. 5. (Онлайн в цвете) Гистерезисные кривые туннельного МС порошка № 2 при разных направлениях магнитного поля относительно плоскости образца и тока. Ток  $I = 100 \text{ мкА}$  направлен в плоскости образца вдоль длинной его оси.  $T = 4,3 \text{ К}$ . Направление магнитного поля относительно направления тока указано на рисунке. Стрелки показывают направление ввода и вывода магнитного поля.

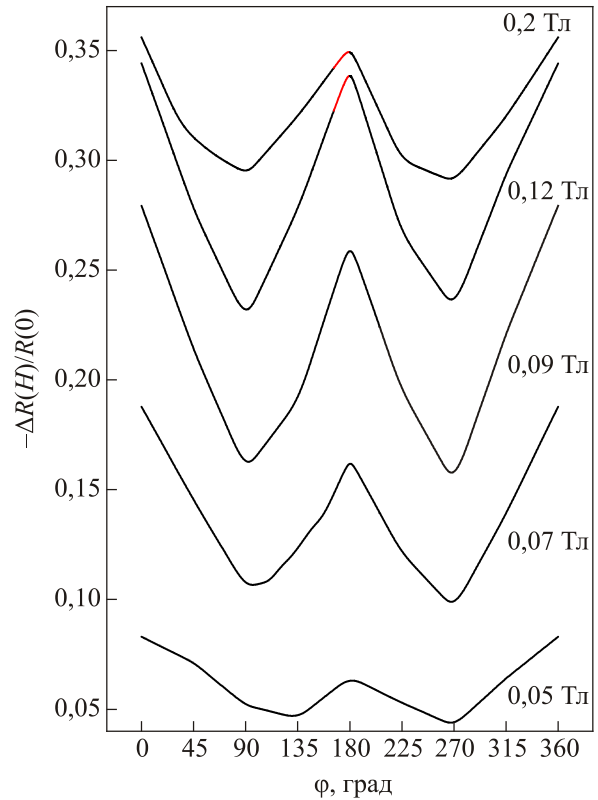


Рис. 6. Зависимость туннельного МС порошка № 2 от угла между направлением магнитного поля и плоскостью образца в разных магнитных полях.  $T = 4,3 \text{ К}$ .  $I = 100 \text{ мкА}$  направлен вдоль плоскости образца в направлении его длинной оси.

Немонотонная зависимость  $\Delta R(H)$  на рис. 5 в возрастающем поле связана с перколяционным характером низкотемпературной проводимости [1]. Увеличение внешнего магнитного поля понижает потенциальные барьеры между ФМ гранулами и приводит к удлинению проводящих цепочек-кластеров с пониженной энергией активации [10]. В результате происходит резкий рост отрицательного МС в малых полях. Однако процесс увеличения протяженности кластеров постепенно изменяет соотношение между внешним магнитным полем, полем анизотропии и полем диполь-дипольного взаимодействия [11]. При  $H = H(\Delta R_{\text{max}})$  размагничивающий фактор становится сильнее действия внешнего поля и МС начинает уменьшаться. При температурах  $T \geq 8 \text{ К}$  эффект уменьшения МС с ростом поля исчезает.

Впервые анизотропия МС прессованных порошков  $\text{CrO}_2$  была обнаружена нами в работе [1]. Анизотропия  $A = [R(H_{\parallel}) - R(H_{\perp})]/R(0)$  в [1] существенно превышала характерную величину анизотропии объемных ферромагнетиков ( $\sim 1\%$ ), обусловленную спин-орбитальным взаимодействием [12]. Это дает основание предположить существование и других вкладов в анизотропию МС порошков  $\text{CrO}_2$ . В частности, несмотря на то, что гранулированные прессованные порошки изотропны, на микроуровне может иметь место анизотропия свойств,

связанная с формированием магнитной текстуры. Известно, что магнитная текстура часто является следствием кристаллографической текстуры. В поликристаллах кристаллографическая текстура возникает при кристаллизации или пластической деформации. В порошковых материалах текстура может возникать в результате прессования в магнитном поле. Чтобы выяснить природу обнаруженной в [1] анизотропии МС, в настоящей работе было измерено туннельное МС нескольких образцов  $\text{CrO}_2$  с наночастицами разной формы и разного размера. Измерения МС проводились при продольной и поперечной ориентации магнитного поля относительно плоскости образца. Результаты низкотемпературных измерений гистерезиса МС порошков  $\text{CrO}_2$  с наночастицами округленной и игольчатой или призматической формы представлены на рис. 7 и 8. Геометрия измерений показана на вставках к рисункам. Хорошо видно, что для кривых ввода магнитного поля в полях  $|H| < 1,5$  Тл выполняется неравенство  $|\Delta R(H_{\parallel})| > |\Delta R(H_{\perp})|$ . Это неравенство нарушается только для порошка № 1 при  $|H| > 0,25$  Тл (рис. 7). В последнем случае разница  $|\Delta R(H_{\parallel})| - |\Delta R(H_{\perp})|$  находится в пределах погрешности эксперимента. Наиболее заметные различия между  $\Delta R(H_{\parallel})$  и  $\Delta R(H_{\perp})$  наблюдаются для порошков с игольчатыми или призматическими части-

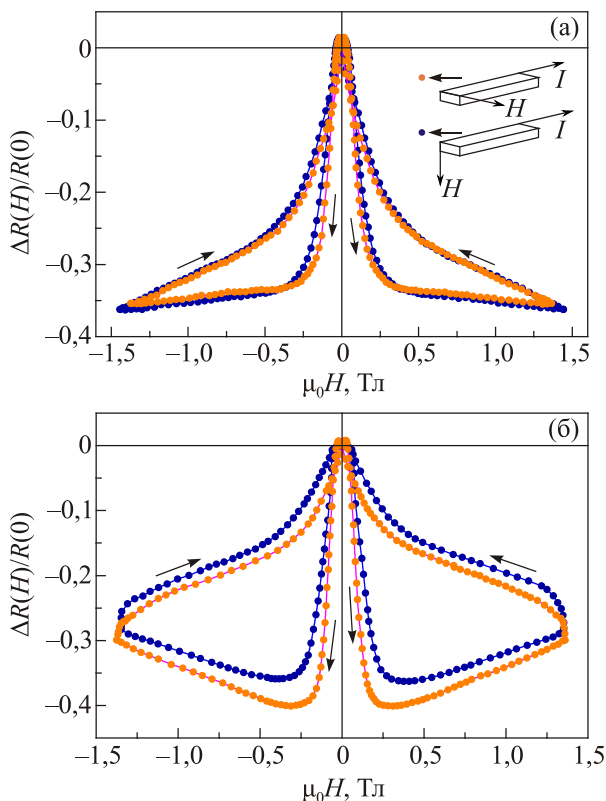


Рис. 7. (Онлайн в цвете) Гистерезисы туннельного МС прессованных порошков  $\text{CrO}_2$ , записанные в поле  $H_{\perp} I$  при  $T = 5,21$  К: порошок № 1 с округленными частицами (а), порошок № 4 с игольчатыми частицами (б). Ориентация тока и магнитного поля показана на вставке рис. 7(а).  $I = 100$  мкА.

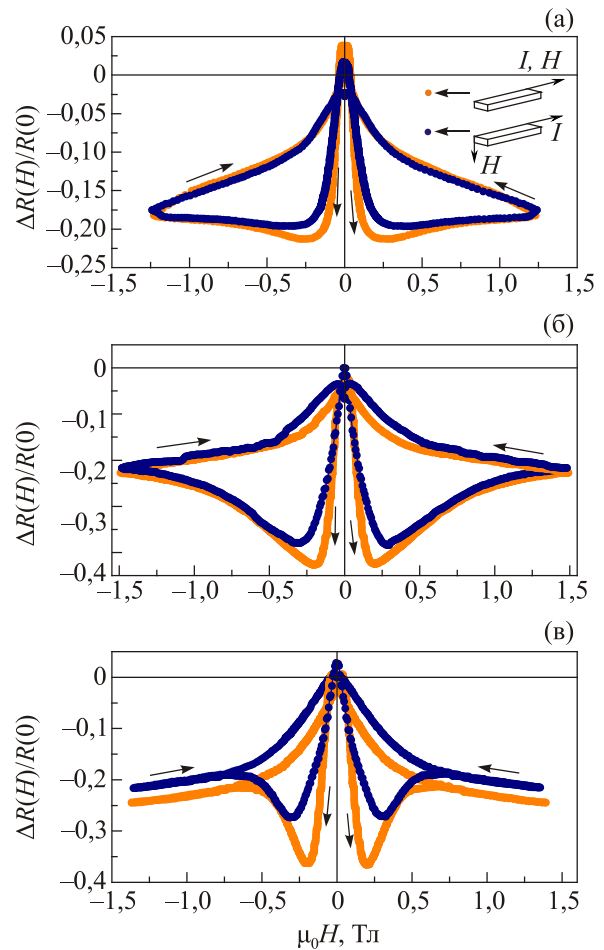


Рис. 8. (Онлайн в цвете) Гистерезисы туннельного МС прессованных порошков  $\text{CrO}_2$ , записанные при  $T = 4,2$  К: порошок № 1 с округленными частицами (а), порошок № 5 (б), порошок № 6 (в). Ориентация тока и магнитного поля показана на вставке рис. 8(а).  $I = 100$  мкА.

цами в достаточно малых полях  $|H| < 0,2$  Тл (рис. 7(б), 8(б), 8(в)). Максимальная величина анизотропии МС ( $A_{\text{max}}$ ) порошков № 2–6 в несколько раз превышает анизотропию МС порошка № 1 с округленными частицами (см. табл. 1). Характерно, что зависимость анизотропии  $A(H)$  от магнитного поля немонотонна и коррелирует с поведением намагниченности  $M(H)$ . Увеличение анизотропии  $A(H)$  с ростом поля в малых полях сменяется ее уменьшением, и при дальнейшем увеличении поля анизотропия стремится к небольшой постоянной величине (см. рис. 9 и 10). Намагниченность  $\text{CrO}_2$ , как известно, резко возрастает с ростом поля в результате усиления спиновой поляризации в сравнительно слабых полях ( $H < 0,2$  Тл), а затем быстро достигает насыщения. Изменение производной  $dM(H)/dH$  на рис. 9 и 10 отражает поведение намагниченности. Согласованное изменение функций  $A(H)$ ,  $M(H)$  и  $dM(H)/dH$  указывает на то, что анизотропия туннельного МС порошков  $\text{CrO}_2$  может быть следствием магнитной анизотропии. Считается, что в изотропных материалах магнитная анизотропия в макромасштабе не

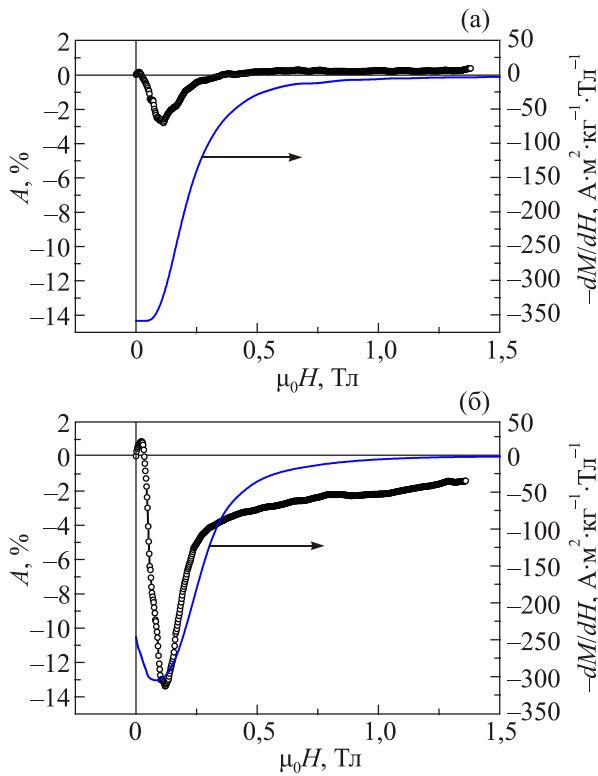


Рис. 9. Зависимость анизотропии  $A = [R(H_{\parallel}) - R(H_{\perp})] / R(0)$  (левая ось ординат) и производной намагниченности по полю  $dM/dH$  (правая ось ординат) от магнитного поля  $H$  при  $T = 5,21$  К: порошок № 1 (а), порошок № 4 (б). Значения  $A$  рассчитывались по данным рис. 7. При измерении намагниченности магнитное поле было направлено в плоскости образца.

проявляется. Однако магнитные измерения образца № 3, выполненные в продольном и поперечном поле, показали, что при низких температурах удельная намагниченность  $M(T)$  и скорость намагничивания ( $dM(H)/dH$ ) в малых полях больше в продольном поле (см. рис. 11 и рис. 12). Необходимо, однако, отметить, что обнаруженная анизотропия магнитных свойств не отражает симметрию решетки  $\text{CrO}_2$ , и поэтому она не совпадает с естественной магнитокристаллической анизотропией монокристаллического  $\text{CrO}_2$ . Подобного рода магнитная анизотропия называется наведенной. Наведенная анизотропия, как правило, возникает в процессе приготовления и обработки материала и зависит от ряда технологических факторов. Выявление этих факторов представляет практический интерес. Зная индуцирующие анизотропию факторы, можно управлять константами анизотропии, магнитными и магниторезистивными параметрами.

#### 4. Обсуждение результатов

Рассмотрим возможные технологические причины анизотропии туннельного МС прессованных порошков  $\text{CrO}_2$ . Прежде всего, необходимо учесть влияние спин-орбитального взаимодействия. При измерении гистерезиса туннельного МС образцов № 1 и № 4 (рис. 7)

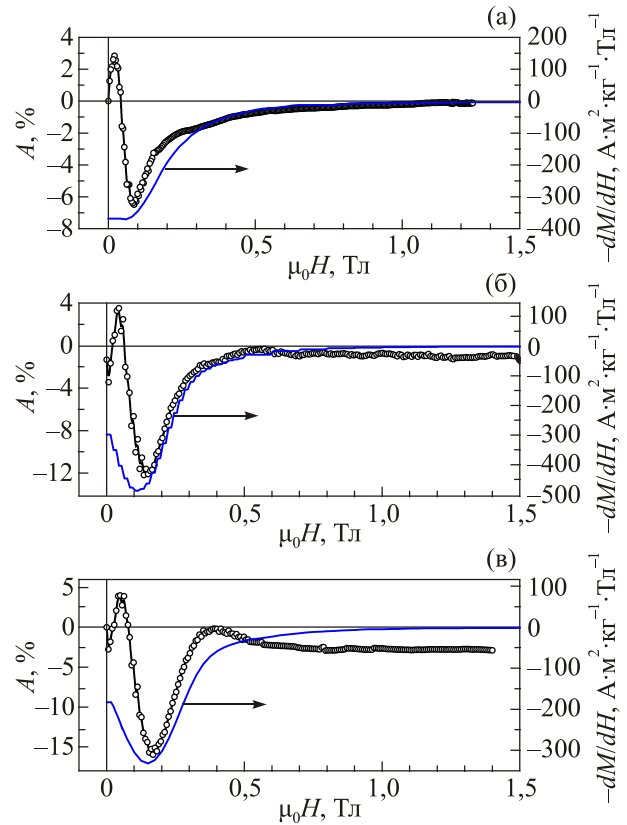


Рис. 10. Зависимость анизотропии  $A = [R(H_{\parallel}) - R(H_{\perp})] / R(0)$  (левая ось ординат) и производной намагниченности по полю  $dM/dH$  (правая ось ординат) от магнитного поля  $H$  при  $T = 4,2$  К: порошок № 1 (а), порошок № 5 (б), порошок № 6 (в). Значения  $A$  рассчитывались по данным рис. 8. При измерении намагниченности магнитное поле было направлено в плоскости образца.

ток был направлен перпендикулярно магнитному полю, как при продольной, так и при поперечной ориентации поля  $H$ , поэтому вклад спин-орбитального взаимодействия в полную анизотропию МС образцов № 1 и № 4 при 5,21 К можно считать пренебрежимо малым. В геометрии, показанной на вставке к рис. 8, небольшой вклад в МС от спин-орбитального взаимодействия имел место только при поперечной ориентации магнитного поля. В этом случае полная анизотропия МС образцов № 1, 5 и 6 (см. рис. 10) включает вклад и от спин-орбитального взаимодействия. Однако максимальная величина  $A(H)$  этих образцов многократно превышает спин-орбитальный вклад ( $\sim 1\%$ ). Таким образом, анизотропию туннельного МС прессованных порошков  $\text{CrO}_2$  невозможно объяснить влиянием только спин-орбитального взаимодействия. Магниторезистивные характеристики, записанные при разной ориентации магнитного поля (рис. 7–10), а также представленные в табл. 1 численные данные величины  $A_{\max}(H)$ , показывают, что для порошков  $\text{CrO}_2$  существенный фактор, влияющий на величину анизотропии МС — анизотропия формы наночастиц. Роль анизо-



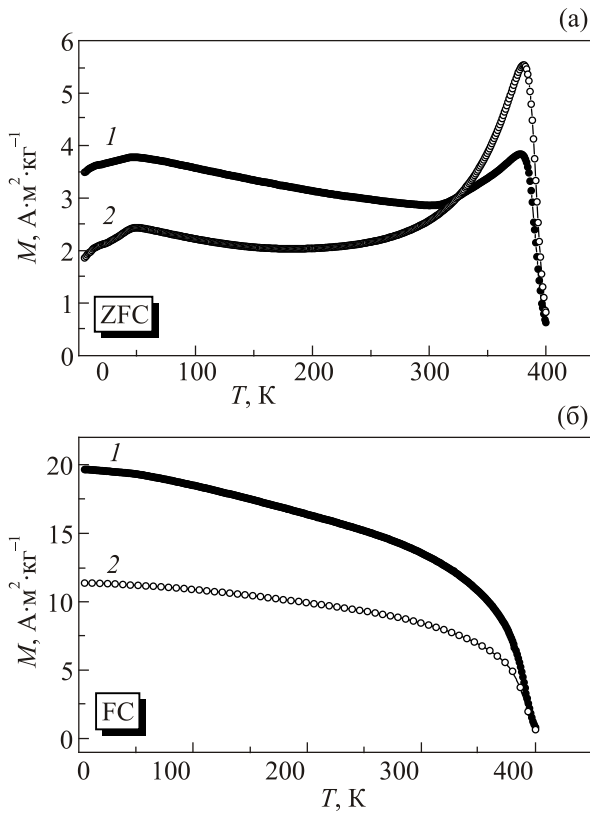


Рис. 11. Температурные зависимости удельной намагниченности порошка № 3, записанные в поле 100 Э в режиме ZFC (а) и FC (б). Темные точки соответствуют случаю продольной ориентации поля относительно плоскости образца ( $H_{\parallel}$ ), светлые точки соответствуют поперечной ориентации поля ( $H_{\perp}$ ).

тропии формы наночастицы в возникновении анизотропии МС рассматривалась нами ранее в работе [1]. На основании косвенных данных в [1] был сделан вывод о формировании магнитной текстуры в порошках, состоящих из игольчатых частиц. Поскольку при формировании магнитной текстуры происходит преимущественная ориентация осей лёгкого намагничивания ферромагнитного материала в определенном направлении, это приводит к анизотропии его магнитных и магниторезистивных свойств. Данные электронно-микроскопических исследований наших порошков показывают, что игольчатые (и призматические) частицы  $\text{SrO}_2$  преимущественно ориентировались в плоскости образца. При такой ориентации частиц проекция легкой оси  $c$  на направление внешнего магнитного поля существенно больше в продольном поле  $H_{\parallel}$ , что приводит к более высокому значению спонтанной намагниченности  $M$  в этом направлении. Таким образом, наблюдаемая магнитная анизотропия образцов № 2–6 в настоящей работе может быть результатом формирования магнитной текстуры в процессе прессования порошков. В то же время мы наблюдаем и довольно заметную анизотропию МС порошка, состоящего из сферических частиц (порошок № 1):  $A_{\max} \approx -2,7$  при

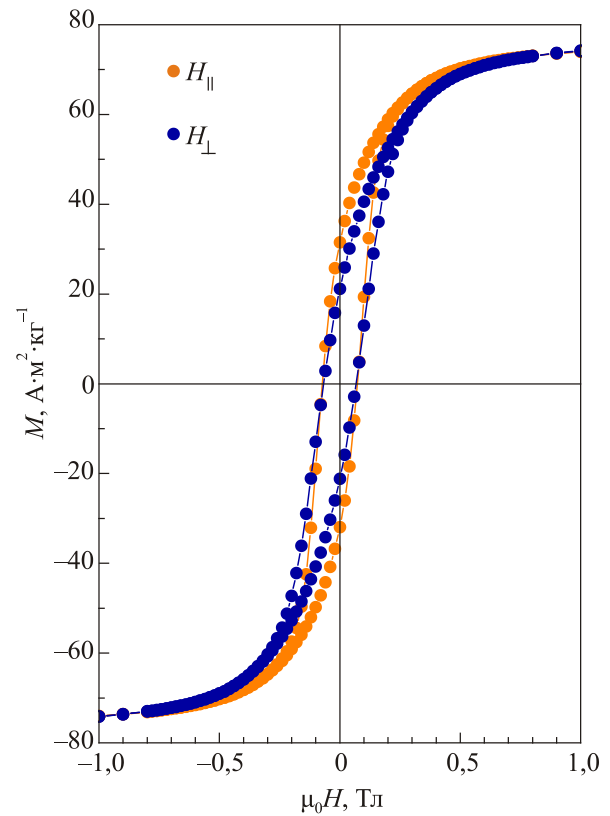


Рис. 12. (Онлайн в цвете) Гистерезисные петли намагниченности порошка № 3 при  $T = 5$  К.  $H_{\parallel}$  — магнитное поле ориентировано в плоскости образца,  $H_{\perp}$  — магнитное поле ориентировано перпендикулярно плоскости образца.

5,1 К и  $-6,4$  при 4,2 К. Отсюда следует, что механизм возникновения анизотропии МС прессованных порошков до конца не ясен.

Можно предположить, что 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, чем в поперечном направлении. 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.

Важный результат — зависимость величины  $A(H)$  от скорости намагничивания  $dM/dH$  (рис. 9,10). Эта зависимость означает, что скорость изменения МС с магнитным полем  $d(\Delta R(H))/dH$  зависит от скорости намагничивания  $dM/dH$  в данном направлении (рис. 13). Примечательно, что поле максимума  $[d\Delta R(H)/dH]_{\parallel}$  совпадает с полем максимума  $[dM(H)/dH]_{\parallel} : (H_{\max})_{\parallel} = 0,1$  Тл. Отсюда следует, что величина МС и характер изменения МС в магнитном поле полностью отражают поведение намагниченности.

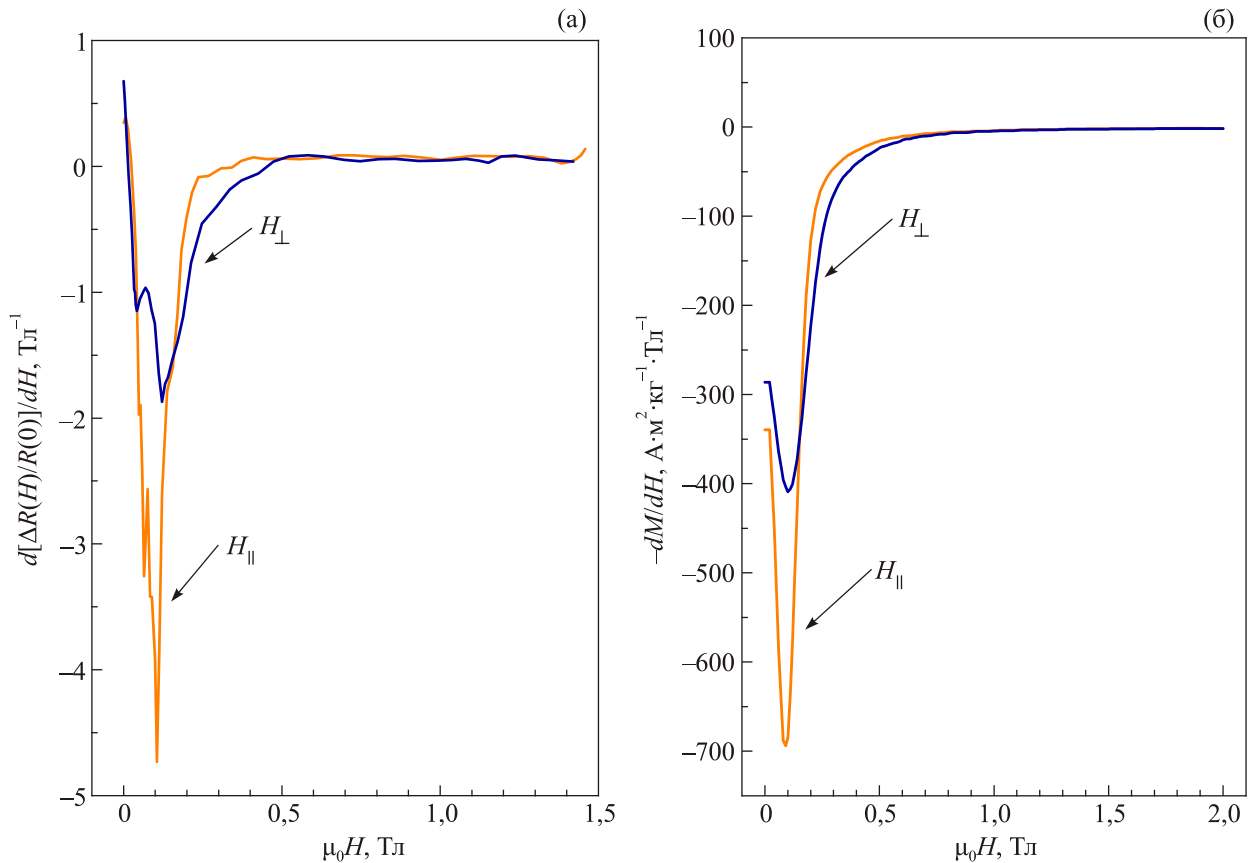


Рис. 13. (Онлайн в цвете) Зависимости от магнитного поля производных  $d[\Delta R(H)/R(0)]/dH$  (а) и  $dM/dH$  (б) для образца № 3.  $H_{\parallel}$  — поле направлено вдоль плоскости образца,  $H_{\perp}$  — поле направлено перпендикулярно плоскости образца.  $T = 5$  К.

### 5. Выводы

Проведенные исследования показали следующее.

1. Прессованные порошки  $\text{CrO}_2$  обладают наведенной магнитной анизотропией.
2. Основной причиной магнитной анизотропии в исследованных образцах  $\text{CrO}_2$  является магнитная текстура, которая формируется при прессовании частиц с анизотропией формы.
3. Величина анизотропии МС связана с различием в скорости намагничивания образца вдоль оси легкого намагничивания и перпендикулярно этой оси.
4. Величину спиновой поляризации и, следовательно, величину туннельного МС прессованных порошков можно контролировать как путём изменения анизотропии формы частиц, так и изменением направления магнитного поля относительно оси прессования.

6. М.Г. Осмоловский, И.И. Кожина, Л.Ю. Иванова, О.Л. Байдакова, *Журн. прикл. химии* **74**, 3 (2001).
7. V.I. Belevtsev, N.V. Dalakova, M.G. Osmolowsky, E.Yu. Beliayev, and A.A. Selutin, *J. Alloys Comp.* **479**, 11 (2009).
8. С.И. Бондаревский, В.В. Еремин, В.В. Панчук, В.Г. Семенов, М.Г. Осмоловский, *ФТТ* **68**, 77 (2016).
9. Ю.А. Колесниченко, Н.В. Далакова, Е.Ю. Беляев, А.Н. Блудов, В.А. Горелый, О.М. Осмоловская, М.Г. Осмоловский, *ФНТ* **43**, 772 (2017) [*Low Temp. Phys.* **43**, 617 (2017)].
10. S. Ju, T.-Y. Cai, and Z.Y. Li, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 172504 (2005).
11. S. Sankar, A.E. Berkowitz, and D.J. Smith, *Phys. Rev. B* **62**, 14273 (2000).
12. J.M.D. Coey, *J. Appl. Phys.* **85**, 5576 (1999).

1. Н.В. Далакова, Б.И. Белевцев, Е.Ю. Беляев, А.Н. Блудов, В.Н. Пашенко, М.Г. Осмоловский, О.М. Осмоловская, *ФНТ* **38**, 1422 (2012) [*Low Temp. Phys.* **38**, 1121 (2012)].
2. S.P. Lewis, P.B. Allen, and T. Sasaki, *Phys. Rev. B* **55**, 10253 (1997).
3. M. Ziese, *Rep. Prog. Phys.* **65**, 143 (2002).
4. J.M.D. Coey and M. Venkatesan, *J. Appl. Phys.* **91**, 8345 (2002).
5. J.M.D. Coey, A.E. Berkowitz, L.I. Balcells, F.F. Putris, and A. Barry, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3815 (1998).

### Анізотропний тунельний магнітоопір пресованих нанопорошків діоксиду хрому

Н.В. Далакова, Е.Ю. Біляєв, О.М. Блудов,  
В.О. Горелый, О.М. Осмоловська,  
М.Г. Осмоловський

Досліджено резистивні, магніторезистивні та магнітні властивості нанопорошків діоксиду хрому  $\text{CrO}_2$ . Порошки склалися або з сферичних, або з голчастих наночастинок.

Наночастинки були покриті діелектричними оболонками різного складу та різної товщини. Для всіх порошоків було виявлено анізотропію тунельного магнітоопору. Показано, що анізотропія тунельного магнітоопору порошоків  $\text{CrO}_2$  пов'язана з формуванням наведеної магнітної текстури і визначається різницею в швидкості намагнічування зразка вздовж і перпендикулярно площині пресування порошоків.

Ключові слова: половинні метали, діоксид хрому, гранульовані магнітні матеріали, тунельний магнітоопір, магнітна анізотропія.

### **Anisotropic tunnel magnetoresistance of pressed nanopowders of chromium dioxide**

**N.V. Dalakova, E.Yu. Belyaev, O.M. Bludov,  
V.A. Gorelyi, O.M. Osmolovskaya,  
and M.G. Osmolovskiy**

Resistive, magnetoresistive and magnetic properties of chromium dioxide nanopowders  $\text{CrO}_2$  are investigated. The powders consisted of either spherical or needle-shaped nanoparticles. The nanoparticles were covered with dielectric shells of different composition and thickness. Anisotropy of the tunnel magnetoresistance was observed for all the powders. It is shown that the anisotropy of the tunnel magnetoresistance of  $\text{CrO}_2$  powders is explained by the formation of an induced magnetic texture and is determined by the difference in the magnetization rate of the sample along and perpendicular to the plane of compaction of the powders.

Keywords: half metals, chromium dioxide, granular magnetic materials, tunnel magnetoresistance, magnetic anisotropy.