

## Резистивные и магниторезистивные свойства прессованных порошков $\text{CrO}_2$ с различными типами межгранульных диэлектрических прослоек

Н.В. Далакова, Б.И. Белевцев, Е.Ю. Беляев, А.Н. Блудов, В.Н. Пащенко

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: dalakova@ilt.kharkov.ua*

М.Г. Осмоловский, О.М. Осмоловская

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

Статья поступила в редакцию 14 мая 2012 г.

Исследованы резистивные, магниторезистивные и магнитные свойства четырех видов прессованных порошков  $\text{CrO}_2$ , синтезированных гидротермальным методом из хромового ангидрида. Предложенный новый метод синтеза позволяет регулировать толщины диэлектрических оболочек. Порошки состояли из округленных частиц (со средним диаметром  $\approx 120$  нм) или игловидных кристаллов (диаметром  $\approx 22,9$  нм и длиной 302 нм). Все частицы имели поверхностную диэлектрическую оболочку различной толщины и вида (например, оксигидроксид  $\beta\text{-CrOOH}$  или оксид хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Изучено влияние свойств и толщины межгранульных диэлектрических прослоек, а также формы частиц  $\text{CrO}_2$  на величину туннельного сопротивления и магнитосопротивления (МС) прессованных порошков. Для всех исследованных образцов при низких температурах обнаружены неметаллический температурный ход сопротивления и гигантское отрицательное МС. Максимальные величины МС при  $T \approx 5$  К составляли приблизительно 37% в относительно малых полях (0,5 Тл). С повышением температуры МС быстро уменьшалось (до  $\approx 1\%$  в поле 1 Тл при  $T \approx 200$  К). При низких температурах в порошках с игловидными частицами обнаружен новый вид гистерезиса МС и немонотонная зависимость МС при повышении магнитного поля. Обнаружены немонотонная температурная зависимость  $H_p(T)$ , где  $H_p$  — поле, при котором сопротивление в магнитном поле максимально, несоответствие по величине полей  $H_p$  и коэрцитивной силы  $H_c$ , а также анизотропия МС в зависимости от взаимной ориентации транспортного тока и магнитного поля.

Досліджено резистивні, магніторезистивні та магнітні властивості чотирьох видів пресованих порошків  $\text{CrO}_2$ , які синтезовано гідротермальним методом з хромового ангідриду. Новий метод синтезу, який запропоновано, дозволяє регулювати товщину діелектричних оболонок. Порошки склалися із закруглених частинок (з середнім діаметром  $\approx 120$  нм) або голковидних кристалів (діаметром  $\approx 22,9$  нм і завдовжки 302 нм). Усі частинки мали поверхневу діелектричну оболонку різної товщини та виду (наприклад, оксигидроксид  $\beta\text{-CrOOH}$  або оксид хрому  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Вивчено вплив властивостей та товщини міжгранульних діелектричних прошарків, а також форми частинок  $\text{CrO}_2$  на величину тунельного опору та магнітоопору (МО) пресованих порошків. Для усіх досліджених зразків при низьких температурах виявлено неметалічний температурний хід опору та велетенський негативний МО. Максимальні величини МО при  $T \approx 5$  К складали приблизно 37% у відносно малих полях (0,5 Тл). З підвищенням температури МО швидко зменшувався (до  $\approx 1\%$  у полі 1 Тл при  $T \approx 200$  К). При низьких температурах в порошках з голчастими частинками виявлено новий вид гістерезису МО та немонотонну залежність МО при підвищенні магнітного поля. Виявлено немонотонну температурну залежність  $H_p(T)$ , де  $H_p$  — поле, при якому опір в магнітному полі є максимальним, невідповідність за величиною полів  $H_p$  та коерцитивної сили  $H_c$ , а також анізотропію МО залежно від взаємної орієнтації транспортного струму і магнітного поля.

PACS: 75.47.Gk Колоссальное магнитосопротивление;  
75.47.Lx Магнитные окислы;  
71.30.+h Переходы металл–изолятор и другие электронные переходы.

Ключевые слова: диоксид хрома, гидротермальный синтез, гранулированные магнитные материалы, туннельное магнитосопротивление.

## 1. Введение

Диоксид хрома (CrO<sub>2</sub>) является ферромагнетиком с температурой Кюри  $T_C \approx 390$  К. В течение длительного времени этот материал (в мелкозернистом виде) широко использовался для магнитной записи. Помимо прикладного значения интерес к диоксиду хрома обусловлен тем, что он является половинным металлом [1–3]. В таких металлах зона проводимости на уровне Ферми имеет носители только одной спиновой поляризации. При достаточно низких температурах величина поляризации  $P$  в CrO<sub>2</sub> может приближаться к 100% [2]. Собственное магнитосопротивление (МС) монокристаллического CrO<sub>2</sub> составляет около 1% (при  $H = 1$  Тл) при комнатной температуре [3]. В случае композиционного гранулированного материала, представляющего собой прессованный порошок CrO<sub>2</sub> с частицами, покрытыми тонким слоем диэлектрика, МС оказывается гигантским, достигая более 30% при низких температурах и небольших полях [1,4]. Это может представлять интерес для практических применений. В этом случае МС обусловлено наличием гранулярной структуры. В таком материале диэлектрические прослойки препятствуют прямому ферромагнитному обмену между соседними гранулами, допуская, однако, межгранульное туннелирование электронов. МС такого гранулированного материала является несобственным. Вероятность туннелирования зависит от относительной ориентации вектора намагниченности в соседних гранулах [3] и очень чувствительна к приложенному магнитному полю. Она максимальна, когда моменты в смежных гранулах ориентированы параллельно [3]. В научной литературе такого рода туннелирование называется спин-зависящим, а соответствующее магнитосопротивление называется туннельным. Величина туннельного МС зависит от толщины и свойств межгранулярных диэлектрических прослоек, что в значительной степени определяется технологией приготовления прессованного порошка.

В работе [5] (с участием некоторых из авторов настоящей статьи) были приготовлены и исследованы образцы, состоящие из округленных (диаметром около 120 нм) частиц CrO<sub>2</sub> с диэлектрическими прослойками (~1 нм) из оксигидроксида  $\beta$ -CrOOH. В настоящей работе исследованы резистивные и магниторезистивные свойства других видов прессованных порошков, состоящих из игольчатых частиц CrO<sub>2</sub>. В этом случае диэлектрические прослойки были другого вида, в частности полностью состояли из оксида Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Влияние свойств диэлектрического барьера между ферромагнетиками, в том числе свойств поверхностей раздела

ферромагнетик–диэлектрик (включая роль структурного беспорядка в барьере), на туннельное МС является одной из важных и недостаточно исследованных проблем туннельных ферромагнитных переходов [3,6]. В настоящей работе в рамках этой проблемы проведено изучение влияния свойств и толщины межгранулярных диэлектрических прослоек, а также формы частиц на величину туннельного сопротивления и МС прессованных порошков CrO<sub>2</sub>.

## 2. Методики приготовления и исследования образцов

Синтез диоксида хрома в настоящей работе был проведен гидротермальным методом. Общие особенности использованной технологии описаны в работе [7]. В качестве основной стадии диоксид хрома синтезирован из смеси CrO<sub>3</sub>, воды и специальных добавок, количество и вид которых определяют зародышеобразование, рост, размеры и форму частиц [5,7]. Синтез проводили в автоклаве при давлении 32 МПа при температуре, не превышающей 330 °С. Были приготовлены и исследованы три вида прессованных порошков диоксида хрома с игольчатыми частицами.

Порошок № 1 был получен после вышеуказанного гидротермального синтеза и сушки при 150 °С с последующим просеиванием через сито и прессованием. Образец содержал зародышевую фазу Cr<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, гетероэпитаксиально покрытую CrSbO<sub>4</sub>. Соотношение элементов (атомное = мольное) в порошке молибден:сурьма:хром составляло 0,2:2,0:100. Следовательно, в порошке было около 6% по массе немагнитных зародышевых фаз. 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 впрямую (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) и т.д. Эти фазы образуются в области температур 140–200 °С, и их можно последовательно наращивать одну на другую, доводя размер зародыша до оптимального размера. Сам диоксид хрома начинает (на зародышах) образовываться от 220–230 °С и заканчивает при 320–350 °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.

Полученные игольчатые частицы были покрыты естественным деградированным слоем, состоящим из смеси аморфного  $\beta$ -CrOОН и некоторого количества окклюзированной хромовой кислоты. Оба соединения образуются при взаимодействии диоксида хрома и паров воды в ходе охлаждения препарата в автоклаве. Деградированный слой, хотя и довольно рыхлый, обеспечивает туннелирование электронов. Порошок №1 послужил исходным материалом для приготовления посредством термической и химической обработки других порошков.

Дальнейшую обработку порошков проводили следующим образом. Часть полученного порошка № 1 прогревали на воздухе при 320 °С, в результате чего содержание  $\beta$ -CrOОН и хромовой кислоты резко уменьшалось за счет их взаимодействия друг с другом с образованием CrO<sub>2</sub> и за счет окисления  $\beta$ -CrOОН до CrO<sub>2</sub> кислородом воздуха. В конечном итоге поверхностный слой состоял практически только из CrO<sub>2</sub> (эта стадия обработки называется обогащением). Далее часть порошка была обработана раствором восстановителя [5], в результате чего частицы были покрыты стабилизирующим плотным слоем кристаллического орторомбического  $\beta$ -CrOОН (стадия стабилизации). Стадия стабилизации, за счет изменения состава поверхностного слоя, приводит к образованию на поверхности частиц плотной, хорошо защищающей от внешней среды диэлектрической оболочки. Образующаяся в процессе стабилизации диэлектрическая оболочка не имеет пор.

Прокаливание при  $T = 270$  °С в потоке гелия превращает оксигидроксидную оболочку в оксидную (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Эта процедура применена для порошка № 1 после стадий обогащения и стабилизации, полученный в результате материал был назван порошком № 2. Аналогичная обработка была применена к порошку № 1 при получении порошка № 3. Отличием от получения порошка № 2 было использование раствора восстановителя с большей концентрацией компонентов, обеспечившего образование более толстого восстановленного слоя. Оба порошка (№ 2 и № 3) обладали поверхностным слоем из Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, но у порошка № 2 он был более тонким. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> имеет ромбоэдрическую решетку, является антиферромагнетиком с температурой Нееля 309 К и проявляет слабый магнитоэлектрический эффект. Самый тонкий диэлектрический слой был у порошка № 1.

Из порошков с игольчатыми частицами посредством холодного прессования были сформированы таблетки, имеющие форму параллелепипедов с размерами 3×5×12 мм. Плотность прессованных таблеток составляла примерно 40% от рентгеновской плотности материала. В работе [5] прессование игольчатых порошков CrO<sub>2</sub> производилось до плотности 60%. Такое сильное прессование происходило в случае, когда кристаллиты имели слабовыраженную анизотропию формы. Следует отметить,

что частицы, имеющие игольчатую форму, должны ориентироваться в плоскостях при прессовании таблеток, хотя ориентация в плоскостях может быть довольно беспорядочной. Тем не менее возможно различие транспортных свойств для измерительных токов параллельных и перпендикулярных таким плоскостям.

Средний диаметр частиц в образцах № 1–3 составлял 22,9 нм, а средняя длина — 302 нм. 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%. Наряду с образцами из игольчатых частиц был исследован также образец № 4, состоящий из округленных (диаметром около 120 нм) частиц CrO<sub>2</sub> с диэлектрическими прослойками из стабилизирующего оксигидроксида  $\beta$ -CrOОН. Методика его приготовления описана в работе [5]. Плотность этого прессованного образца была гораздо выше (около 60% от рентгеновской плотности).

Средние толщины диэлектрических прослоек для исследованных образцов были различными (например, для серии образцов № 1–3 с игольчатыми частицами толщина прослоек повышалась с номером образца). Для всех образцов толщины прослоек были порядка 1 нм, хотя указанные различия достаточны для существенного влияния на туннельное сопротивление. Толщина диэлектрических прослоек определялась 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. Указанными методами определена толщина диэлектрической прослойки для образцов № 2, № 3 и № 4 (1,6; 2,1 и 3,6 нм соответственно).

Порошки были протестированы электронно-микроскопическим, рентгеновским и магнитным методами. Микрофотография игольчатого порошка, полученная в просвечивающем электронном микроскопе, показана на рис. 1. Найденные параметры решетки игольчатых частиц ( $a = 0,4424$  нм,  $c = 0,2916$  нм для решетки типа рутила) соответствуют известным данным для чистого CrO<sub>2</sub> [2]. Магнитные свойства были измерены на вибрационном (77 Гц) и SQUID (Quantum Design) магнетрах. Пример гистерезисной кривой намагниченности показан на рис. 2. Температура Кюри исследованных образцов составляла около 390 К. Обнаружены интересные особенности температурных и магнитопольевых зависимостей намагниченности, которые будут представлены в отдельной публикации. Основные характеристики исследованных образцов указаны в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики исследованных прессованных порошков CrO<sub>2</sub>

№ образца	Поверхностная оболочка частиц	$S_{sp}, \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$H_c, \text{ Тл}$ $T = 295 \text{ К}$	$H_c, \text{ Тл}$ $T \approx 5 \text{ К}$	$M_{sp}, \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$	$M_{max}, \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$	МС, %
1	Деградированная (смесь хромовой кислоты и $\beta$ -CrOOH)	~34	0,0429		78,6		-20 (0,6 Тл)
2	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	~34	0,0421		72,5		-32 (0,4 Тл)
3	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	~34	0,0422	0,0615	66,24	82,2	-36,6 (0,4 Тл)
4	Стабилизированный слой $\beta$ -CrOOH	10,5	0,0149	0,033	62,5	88,3	-18,6 (0,5 Тл)

Примечание:  $S_{sp}$  — удельная поверхность;  $H_c$  — коэрцитивная сила (при  $T = 295 \text{ К}$  и  $T \approx 5 \text{ К}$ ),  $M_{sp}$  — удельная намагниченность при комнатной температуре в поле 1 Тл,  $M_{max}$  — максимальная удельная намагниченность при низких температурах и высоких магнитных полях ( $T \approx 5 \text{ К}$ ,  $H = 5 \text{ Тл}$ ), МС — магнитосопротивление,  $[R(H) - R(0)] / R(0)$ , при  $T \approx 5 \text{ К}$  (в скобках указана величина магнитного поля).

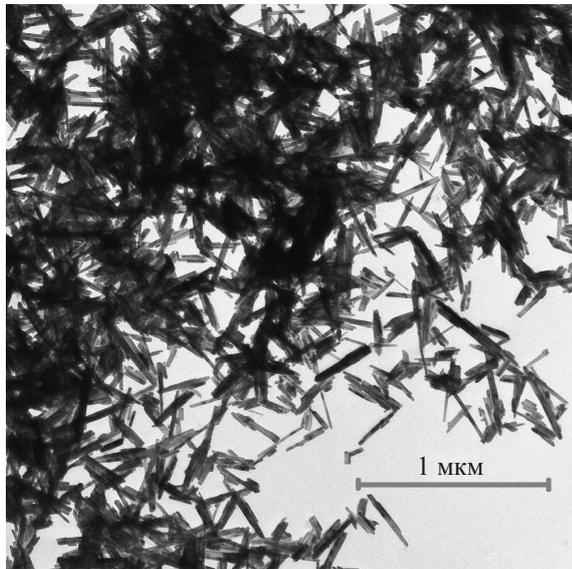


Рис. 1. Микроснимок порошка CrO<sub>2</sub> с игольчатыми частицами, полученный в просвечивающем электронном микроскопе. Из этого порошка приготовлены образцы № 1, № 2 и № 3.

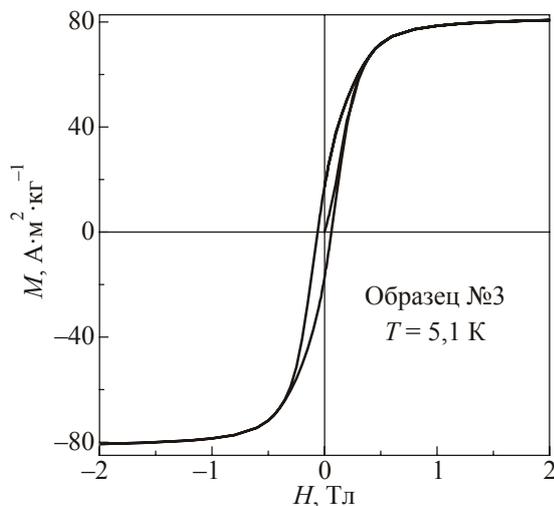


Рис. 2. Гистерезисные кривые намагниченности образца № 3 при  $T = 5,1 \text{ К}$ .

Резистивные измерения проводили по четырехпроводной схеме в режиме заданного тока ( $J = 100 \text{ мкА}$ ) и выполнения закона Ома. Расстояние между потенциальными контактами составляло 8 мм. Магнитопольные зависимости были записаны в области температур 4,4–200 К в полях до 1,5 Тл. Магниторезистивные эффекты изучали в магнитном поле, направленном перпендикулярно току. Отдельные измерения были выполнены при магнитном поле, параллельном току, что будет обсуждено ниже. Протокол измерений МС соответствовал обычному протоколу измерения гистерезисных кривых намагниченности. Измерения МС производили после ввода поля до максимального значения 1,5 Тл.

### 3. Результаты исследования

На рис. 3 показаны температурные зависимости удельного сопротивления исследованных образцов. Номера кривых на этом рисунке соответствуют номерам образцов, охарактеризованных в предыдущем разделе и в табл. 1. Наибольшим сопротивлением обладает образец № 4 с плотной стабилизированной оксигидроксидной оболочкой частиц CrO<sub>2</sub> округлой формы. Это неудивительно, так как у этого образца наибольшая толщина межгранульных прослоек (3,6 нм). Температурная зависимость сопротивления этого образца близка к экспоненциальной ( $\rho(T) \propto \exp(1/T)$ ) при  $T < 20 \text{ К}$ . Выше 20 К зависимость  $R(T)$  является не столь крутой. Для образцов с иглоидными частицами CrO<sub>2</sub> зависимость  $\rho(T)$  при  $T \leq 50 \text{ К}$  соответствует закону Мотта прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка для 3D систем:  $\rho \approx \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/4}$ . При  $T > 50 \text{ К}$  наблюдается отклонение от закона Мотта. Из образцов с игольчатыми частицами наибольшее удельное сопротивление имеет образец № 3 с более толстой диэлектрической прослойкой Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2,1 нм), а наименьшее — образец № 1 с нестабилизированными диэлектрическими покрытиями частиц. При повышении температуры до  $T \approx 140 \text{ К}$  у образца № 1 наблюда-

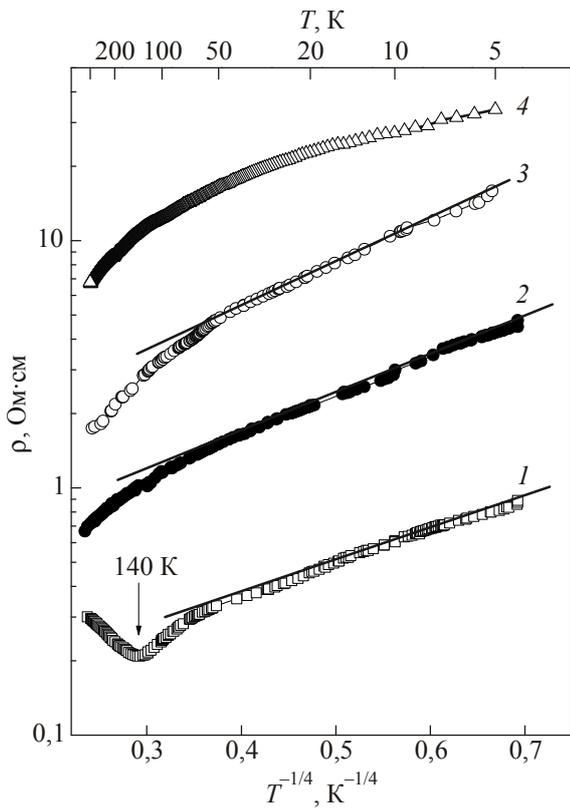


Рис. 3. Температурные зависимости удельного сопротивления исследованных образцов прессованных порошков  $\text{SrO}_2$ . Номера кривых соответствуют номеру образца.

ется минимум сопротивления и переход к металлическому температурному ходу сопротивления ( $d\rho/dT > 0$ ). В таких случаях иногда говорят о переходе диэлектрик–металл при повышении температуры. Более низкие (чем у образцов № 2 и № 3) значения удельного сопротивления этого образца могут быть связаны с неоднородностью толщины и возможной локальной несплошностью диэлектрических оболочек частиц. Такого рода минимум сопротивления — довольно типичное явление в поликристаллических или гранулированных оксидах переходных металлов с неоднородными по толщине диэлектрическими прослойками. Основной причиной его является переход от активированного к неактивированному туннелированию электронов при повышении температуры и образованию выше  $T \approx 140$  К перколяционного канала, состоящего из последовательности металлических гранул со слабыми барьерами с неактивированным туннелированием или просто металлическими «закоротками». Более подробно этот механизм минимума сопротивления гранулированных магнитных металлов описан в работе [8]. Известны также некоторые модели такого рода минимума сопротивления (см., например, работу [9]).

На рис. 4 показаны магнитополевые зависимости МС,  $[R(H) - R(0)]/R(0)$ , образца № 4 с частицами  $\text{SrO}_2$  округлой формы, записанные при 4,17 и 20,43 К.

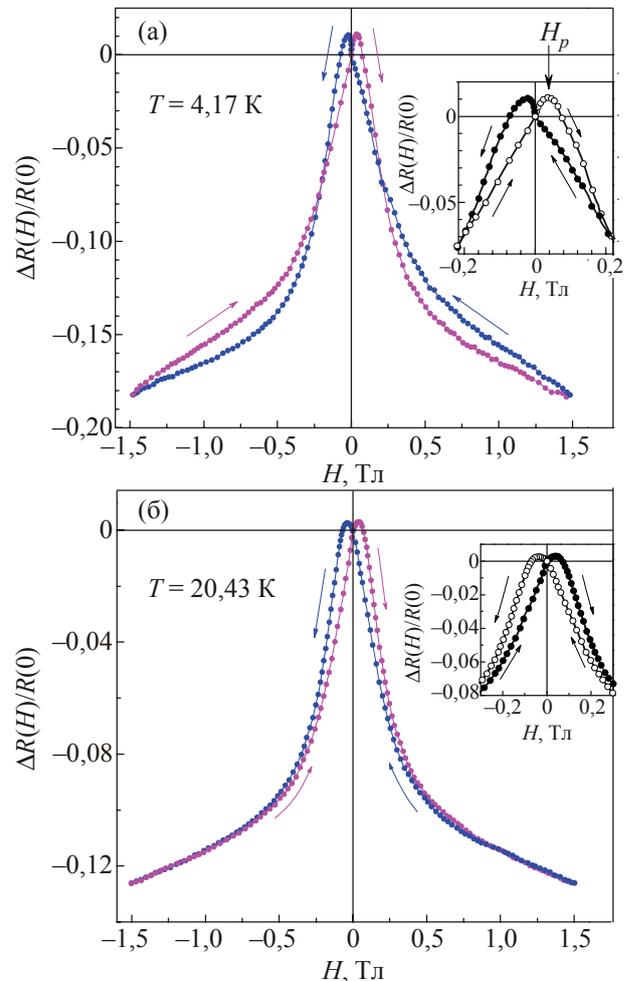


Рис. 4. Гистерезисные кривые МС образца № 4 при  $T$ , К: 4,17 (а) и 20,43 (б). На вставках показано поведение МС в малых полях. Стрелки указывают направление изменения магнитного поля при записи кривых. На вставке при  $T = 4,17$  К отмечено поле  $H_p$ , при котором достигается максимальное значение сопротивления в магнитном поле.

Нижняя часть этого рисунка ( $T = 20,43$  К) демонстрирует типичное для поликристаллических оксидов переходных магнитных металлов поведение гистерезиса туннельного МС, которое полностью соответствует гистерезису намагниченности (см. пояснения в работе [3]). При таком виде гистерезиса в области низких полей появляются два максимума положительного МС при характерных полях  $H$ , равных  $+H_p$  и  $-H_p$ , где величина  $H_p$  соответствует коэрцитивной силе  $H_c$  [3]. Этот обычный вид гистерезиса МС обнаружен для образца № 4 только при достаточно высоких температурах ( $T \geq 15$  К). При низких температурах вид гистерезиса усложнялся (см. на рис. 4(а) гистерезис МС при  $T = 4,17$  К). В этом случае наряду с двумя пиками положительного МС наблюдалось дополнительное пересечение кривых  $R(H)$  для прямой и обратной развертки магнитного поля в полях несколько выше  $H_p$ . Возможная причина такого гистерезиса обсуждена в работе [5] и связывается с перколяционным характером

ром туннельной проводимости этой гранулированной системы при низких температурах, когда проводимость всей системы может определяться немногочисленными перколяционными токовыми каналами. В этом случае гистерезис в области полей выше  $H_p$  связан с переключением небольшого количества перколяционных токовых каналов при вводе и выводе поля при низких температурах.

Следует отметить, что, несмотря на довольно большую толщину межгранулярной прослойки (3,6 нм), наибольшую среди измеренных образцов, отрицательное МС этого образца при низких температурах довольно высоко (более 18%). Согласно известным литературным данным, зависимость МС от толщины прослоек практически не исследована, но можно высказать некоторые соображения по этому поводу. Можно достаточно уверенно полагать, что МС растет с повышением толщин диэлектрических прослоек, но до определенного предела. При достаточно толстых межгранулярных диэлектрических прослойках гранулированные образцы превращаются в систему полностью изолированных гранул, в которой туннелирование и, соответственно, туннельное МС полностью отсутствует.

В поведении гистерезиса МС для образцов с игольчатыми частицами  $\text{CrO}_2$  были обнаружены существенные отличия от гистерезиса образца № 4 с округленной формой частиц. Эти отличия можно видеть на примере образца № 2 (рис. 5). На рисунке видно, что петля гистерезиса увеличивается с понижением температуры. Гистерезисы МС при температурах 20 и 10 К полностью соответствуют типам гистерезиса, описанным выше для образца № 4 (рис. 4). Гистерезис при  $T \leq 5$  К имеет, однако, ряд особенностей, не отмеченных ранее в известной нам литературе не только для прессованных порошков  $\text{CrO}_2$ , но и для других гранулированных магнитных металлов. Такой (третий) вид гистерезиса показан на рис. 5 при  $T = 4,4$  К. В этом случае при малых полях вместо двух пиков положительного МС при  $|H| = H_p$  наблюдается более сложная структура кривых  $R(H)$ , которая будет обсуждена в отдельной публикации. Кроме того, для образца № 2 при  $T = 4,4$  К (рис. 5) наблюдается немонотонная зависимость МС при повышении магнитного поля: абсолютная величина МС сначала довольно быстро возрастает с полем, а затем начинает заметно убывать, образуя максимум. Такое поведение при низких температурах было найдено для всех трех образцов (№ 1, № 2 и № 3) с игольчатыми частицами (в образце № 3 это поведение было выражено в наибольшей степени, а для образца № 1 оно проявлялось довольно слабо). Это противоречит обычно наблюдаемому гистерезису МС для магнитных оксидов переходных металлов. Для таких материалов при повышении поля обычно наблюдается монотонное увеличение отрицательного МС: сначала довольно резкий рост в малых полях с последующим гораздо

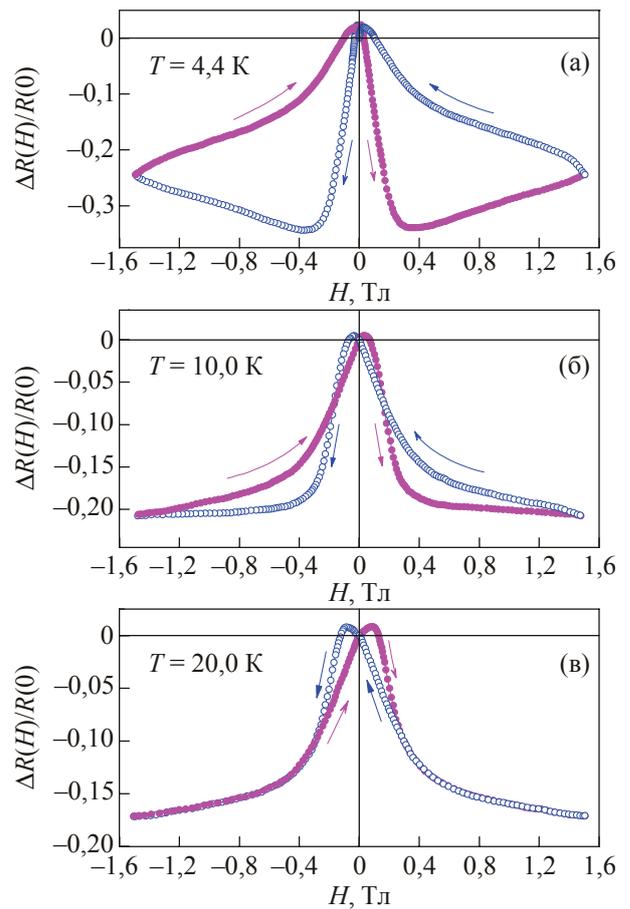


Рис. 5. Гистерезисные кривые МС образца № 2 при трех  $T$ , К: 4,4 (а), 10 (б), 20 (в). Стрелки указывают направление изменения магнитного поля при записи кривых.

более медленным повышением при более высоких полях. Считается [3], что это отражает полевую зависимость намагниченности (рис. 2): сильный рост в области малых полей с последующим слабым увеличением в достаточно высоких полях. Возможная причина несоответствия гистерезисов намагниченности и МС в неоднородных гранулированных магнитных системах указана ранее в работе [5]. Намагниченность, измеряемая магнитометром, определяется вкладом всех гранул системы. В то же время в перколяционной туннельной системе с неодинаковыми межгранулярными туннельными барьерами проводимость определяется наличием «оптимальных» цепочек гранул с максимальной вероятностью туннелирования [10]. В условиях активированной проводимости, имеющей место для исследованных образцов (рис. 3), число проводящих цепочек уменьшается с понижением температуры [10] и увеличением магнитного поля [11], так что при достаточно низких температурах и высоких магнитных полях перколяционная проводящая сетка может свестись к единственному проводящему каналу [10,11]. В таких условиях проводимость при низких температурах может определяться малой объемной долей гранул, и локаль-

ные магнитные свойства этой части гранул могут отличаться от поведения глобальной намагниченности, измеряемой магнитометром. Это может быть одной из причин обнаруженного в работе [5] сильного отличия величин  $H_c$  и  $H_p$ . Такое же явление обнаружено в настоящей работе и в прессованных порошках  $\text{CrO}_2$ , состоящих из игольчатых частиц, что будет рассмотрено ниже.

Температурные зависимости поля  $H_p$  и коэрцитивной силы  $H_c$  образца № 3 показаны на рис. 6. Обычно для ферромагнетиков величина  $H_c$  является максимальной при низких температурах и уменьшается с повышением температуры (в пределе до нуля при приближении к  $T_C$ ). Поведение  $H_c(T)$  (рис. 6) соответствует такому ожидаемому поведению. В то же время зависимость  $H_p(T)$  для образцов с игольчатыми частицами (рис. 6) оказалась необычной. Во-первых, для этих образцов не выполняется соотношение  $H_p(T) \approx H_c(T)$ , ожидаемое и наблюдаемое для прессованных порошков с достаточно малыми (субмикронными) размерами, включая и порошки  $\text{CrO}_2$  [1,4]. Во-вторых, зависимость  $H_p(T)$  оказалась немонотонной, причем в области 50–100 К величина  $H_p$  значительно превышает  $H_c$ , а при дальнейшем повышении температуры разница между  $H_p$  и  $H_c$  существенно уменьшается. Ранее немонотонная зависимость  $H_p(T)$  наблюдалась для прессованных порошков, состоящих из округленных частиц  $\text{CrO}_2$  с диэлектрическим покрытием  $\beta\text{-CrOOH}$  [5] (эти порошки соответствуют образцу № 4, исследованному в настоящей работе). В этих образцах с размерами частиц 120 нм можно ожидать, что все частицы являются однодоменными, так как известно [12], что критический диаметр сферических однодоменных частиц  $\text{CrO}_2$  составляет около 200 нм. Разброс размеров гранул, а также слабые туннельные

барьеры между некоторыми гранулами приводят, однако, к тому, что небольшая часть гранул находится в многодоменном состоянии. Между тем, как указано в работе [5], при низких температурах немногочисленные проводящие перколяционные каналы, дающие основной вклад в проводимость, состоят в основном из многодоменных частиц. В таких частицах локальные величины  $H_c$  меньше, чем в однодоменных частицах, что и приводит к уменьшению измеряемых величин  $H_p(T)$  при достаточном уменьшении температуры.

Трактовка работы [5] в значительной степени согласуется с результатами исследования [13] прессованных порошков манганитов  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  с разными размерами частиц. В этой работе было обнаружено, что для многодоменных частиц манганитов выполняется соотношение  $H_p > H_c$ . Различие величин  $H_p$  и  $H_c$  уменьшается при понижении размеров частиц. При достаточном уменьшении размеров частиц они становятся однодоменными, в результате чего начинает выполняться соотношение  $H_p \approx H_c$ . В однодоменных частицах при повышении магнитного поля магнитные моменты гранул стремятся ориентироваться параллельно приложенному полю. Это происходит путем однородного вращения магнитных моментов частиц в магнитном поле. В этом случае имеет место однозначное соответствие величины МС и измеряемой намагниченности образца, так что выполняется соотношение  $H_p \approx H_c$  [3]. В многодоменных частицах перемагничивание (т.е. изменение направления вектора намагниченности на противоположное) при  $H = H_c$  происходит легче при зарождении и росте домена с противоположным направлением магнитного момента [14,15]. При этом движение доменных стенок практически не оказывает влияния на МС, обусловленное спин-зависимым магнитным туннелированием [13]. В таких условиях выполняется неравенство  $H_p \neq H_c$  и отсутствует корреляция между измеряемой намагниченностью и МС. Эти представления применимы и к образцам № 1–3 с игольчатыми частицами. Частицы (со средним диаметром 22,9 нм и средней длиной 302 нм) являются, несомненно, многодоменными. Однако многие аспекты проблемы соотношения  $H_p$  и  $H_c$  до сих пор остаются неясными и требующими дальнейших исследований. В частности, остается в значительной степени неясной обнаруженная в настоящей работе немонотонная зависимость  $H_p(T)$ .

Данные табл. 1 показывают, что  $H_c$  порошка № 4 с частицами округленной формы намного меньше, чем у образцов № 1–3 с игольчатыми частицами. Образец № 4 имел меньшую анизотропию формы и меньшую пористость, чем образцы № 1–3. Удельная поверхность этого образца была в 2,9 раз меньше. Кроме того, поскольку кристаллическая решетка оксигидроксида (типа рутила) незначительно отличается от решетки основного материала  $\text{CrO}_2$ , граница раздела между

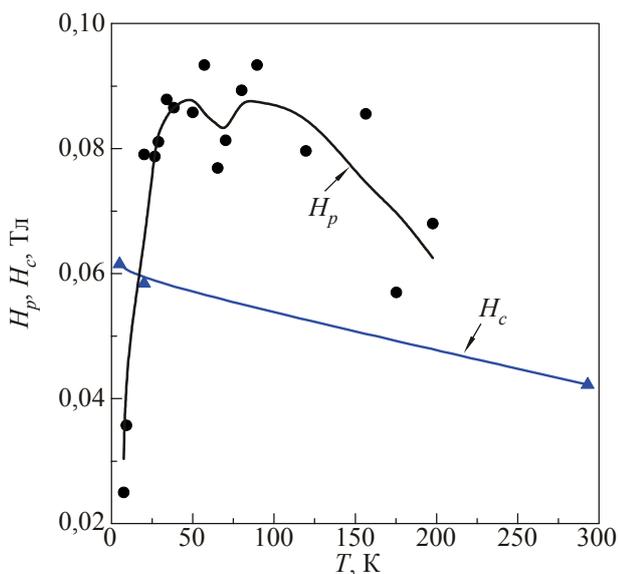


Рис. 6. Температурные зависимости поля  $H_p$  (пик положительного МС) и коэрцитивной силы  $H_c$  образца № 3.

поверхностью частицы и диэлектрической оболочкой не имеет сильных искажений кристаллической решетки, нарушающих магнитную структуру  $\text{CrO}_2$ . Таким образом, образец № 4 являлся более однородным в магнитном отношении и не имел больших внутренних напряжений, препятствующих процессам перемагничивания.

Согласно табл. 1, величина МС игольчатых образцов с диэлектрическими прослойками  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  намного превышает МС образца № 4 с частицами, форма которых близка к сферической, а межгранульные прослойки состоят из  $\beta\text{-CrOON}$ . В игольчатых образцах величина МС возрастает при увеличении средней толщины межгранульных слоев  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . В прессованных порошках диэлектрические прослойки не обладают строго одинаковой толщиной, а имеется определенный статистический и, соответственно, пространственный разброс этих величин. Вследствие этого часть межгранульных контактов представляет собой слабые барьеры, для прохождения которых не нужно активированное туннелирование. Не исключено наличие непосредственных электрических межгранульных контактов («закороток»). Все это может ослаблять роль спин-зависящего туннелирования и уменьшать туннельное МС в образцах с достаточно тонкими межгранульными прослойками. Известно, что по сравнению с оболочками из  $\beta\text{-CrOON}$  диэлектрические оболочки из  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  термодинамически более стабильны и надежнее защищают частицы  $\text{CrO}_2$  от воздействия окружающей атмосферы. Поэтому МС образцов с межгранульными прослойками из  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  является более высоким, чем с довольно рыхлыми прослойками из  $\beta\text{-CrOON}$ . Естественно также, что повышение средней толщины межгранульных слоев  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  приводит к усилению туннельного характера проводимости и увеличению туннельного МС (табл. 1).

Важный результат настоящей работы — обнаружение анизотропии МС в зависимости от взаимной ориентации магнитного поля и транспортного тока. Приведенные в табл. 1 данные по МС относятся к перпендикулярной взаимной ориентации поля и тока ( $H \perp J$ ). При параллельной ориентации ( $H \parallel J$ ) МС оказалось существенно выше. Например, для образца № 3 МС при  $T \approx 5$  К в поле 0,3 Тл составляет 36,3% при  $H \perp J$  и 40% при  $H \parallel J$ . При повышении поля анизотропия МС уменьшается. Зависимость МС от взаимной ориентации поля и тока хорошо известна для  $3d$ -металлов и считается характерным свойством ферромагнетиков [16,17]. Полагают, что такого рода анизотропное МС обусловлено спин-орбитальным взаимодействием. Для массивных ферромагнетиков величина этого эффекта обычно порядка 1% [1]. В настоящей работе величина анизотропии МС,  $[R(H_{\parallel}) - R(H_{\perp})]/R(0)$ , оказалась значительно больше (около 4%). Такая довольно большая величина не по-

зволяет однозначно отнести ее к влиянию спин-орбитального взаимодействия в соответствии с моделями [16,17]. Нельзя исключить, что имеются вклады и других источников такого рода анизотропии. Выше было указано, что при прессовании таблеток иглы располагаются в плоскостях беспорядочным образом. При  $H \parallel J$  поле направлено вдоль этих плоскостей, в то время как при  $H \perp J$  поле направлено перпендикулярно этим плоскостям. Различие транспортных свойств для измерительных токов, параллельных и перпендикулярных таким плоскостям, вполне возможно, и это может дать вклад в наблюдаемую анизотропию МС. Этот вопрос заслуживает дальнейших исследований.

Туннельное МС прессованных порошков  $\text{CrO}_2$  быстро уменьшается с повышением температуры выше 5 К (рис. 7). Например, для образца № 4 повышение температуры до 180 К приводит к уменьшению МС на два порядка (до 0,2% при  $H = 1,2$  Тл). В работах [1,4,17] было отмечено, что падение МС с повышением температуры происходит пропорционально  $\exp(-T/T_m)$ , т.е. по экспоненциальному закону. Исследованные в настоящей работе образцы также следуют этому закону, как это видно из построенных в полулогарифмическом масштабе графиков на рис. 7. Величины  $T_m$  оказались зависящими от того, в каком диапазоне магнитных полей проводятся измерения МС [1,4,17]. Значения  $T_m$  для области низких полей вблизи  $H_p$ , где происходит резкое уменьшение сопротивления с повышением магнитного поля, оказались меньшими, чем в области высоких полей, где происходит насыщение МС. Для температурных зависимостей МС, показанных на рис. 7,  $T_m = 45$  К для образца № 4 и 60 К для игольчатых образцов № 2 и № 3.

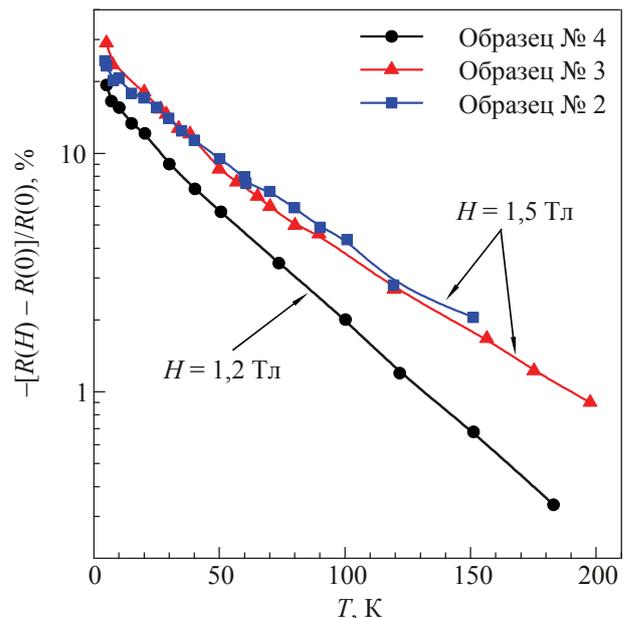


Рис. 7. Температурные зависимости МС образцов № 2, № 3 (в поле 1,5 Тл) и № 4 (в поле 1,2 Тл).

Туннельное МС гранулированных ферромагнетиков, том числе и прессованных порошков CrO<sub>2</sub>, определяется только прямым туннелированием носителей заряда с сохранением спина. Процессы прохождения туннельных барьеров, в которых спин носителей заряда не сохраняется (например, за счет переворотов спинов на примесях и дефектах на границах гранул) не дают вклада в измеряемое МС. Основная причина сильного падения МС с ростом температуры объясняется, прежде всего, уменьшением спиновой поляризации  $P$  при повышении температуры [1–4,18–21]. Согласно работам [2,3,20,21], МС связано с поляризацией формулой

$$MR = \frac{P_e^2}{1 + P_e^2}, \quad (1)$$

где  $P_e$  — эффективная поляризация без переворотов спина в барьере при туннелировании электронов. Согласно этой формуле, максимальное МС при магнитном туннелировании составляет 50%. Отметим, что в нашем исследовании максимальное МС  $\approx 40\%$ , чему соответствует  $P \approx 82\%$ . В работе [22], используя метод микроконтактной спектроскопии, было проведено измерение величины спиновой поляризации для CrO<sub>2</sub> и получено значение  $P = 90 \pm 3,6\%$  при  $T = 1,6$  К. Это вполне соответствует нашему результату (82% при  $T \approx 5$  К).

В работе [3] приведено следующее выражение для туннельного МС:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = -\frac{JP}{4kT} \frac{[M^2(H) - M^2(0)]}{M_s^2}, \quad (2)$$

где  $J$  — константа обменного взаимодействия,  $M_s$  — намагниченность насыщения. Из формул (1) и (2) видно, что туннельное МС зависит в первую очередь от поляризации.

В известной литературе обсуждение вопроса об уменьшении туннельного сопротивления с повышением температуры носит в основном качественный характер. Некоторые конкретные теоретические модели можно найти в работах [1,3,4,6,18,19,21]. В частности, в работе [21] представлена феноменологическая модель, в которой авторы предполагают, что поляризация  $P$  пропорциональна намагниченности поверхностного слоя ферромагнитных частиц, так что обе эти величины уменьшаются с повышением температуры под влиянием спин-волновых возбуждений. Для области низких температур авторы [21] приводят следующее выражение для  $P(T)$ :

$$P(T) = P_0(1 - \alpha T^{3/2}), \quad (3)$$

где  $P_0$  — поляризация при  $T = 0$  К,  $\alpha$  — константа, зависящая от материала.

Другим фактором, определяющим падение МС с ростом температуры, является наличие параллельных каналов прохождения носителями заряда межгранульных границ, в которых спин не сохраняется. К таким процессам относятся, например, указанное выше прохождение границ с переворотом спина на примесях и дефектах решетки, многоступенчатое туннелирование и другие процессы [1,4,18,19]. Роль процессов прохождения границ без сохранения спина усиливается с повышением температуры, что также дает вклад в быстрое уменьшение МС.

Одним из наиболее интересных (и неожиданных) результатов настоящего исследования является обнаружение немонотонной зависимости МС при повышении магнитного поля (абсолютная величина МС сначала довольно быстро возрастает с полем, а затем начинает заметно убывать, образуя максимум) (см. рис. 5 для образца № 2 при  $T = 4,4$  К). Этот эффект не упоминался ранее в литературе для гранулированных ферромагнитных оксидов. Мы наблюдали такой эффект только при низких температурах ( $T \leq 7,5$  К) для порошков, состоящих из игольчатых частиц, причем эффект усиливался по мере образования плотных межгранульных слоев из Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Это иллюстрирует рис. 8, где сравниваются кривые МС для образцов № 1 и № 2. В образце № 1 игольчатые частицы были покрыты естественным деградированным слоем, состоящим из смеси аморфного  $\beta$ -CrOОН и хромовой кислоты. Этот слой довольно рыхлый, и немонотонность изменения МС при повышении магнитного поля проявлялась весьма слабо. В то же время для образца № 2 с плотными межгранульными оболочками из Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> немонотонность полевой зависимости МС становится весьма выразительной.

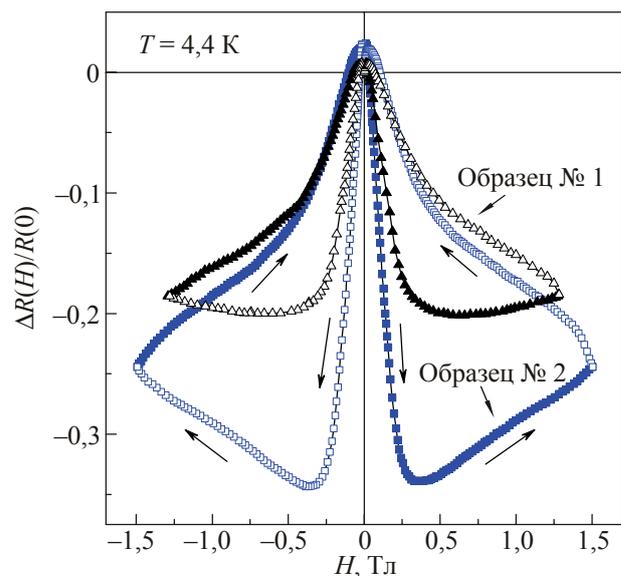


Рис. 8. Гистерезисные кривые МС при 4,4 К образцов № 1 ( $\Delta$ ,  $\blacktriangle$ ) и № 2 ( $\square$ ,  $\blacksquare$ ). Стрелки указывают направление изменения магнитного поля при записи кривых.

Немонотонное изменение МС при повышении магнитного поля означает, что сопротивление образца сначала убывает, а затем начинает возрастать за счет вклада положительного МС. Появление положительного МС может быть обусловлено тем, что достаточно сильное поле изменяет свойства межгранульных туннельных барьеров, состоящих из прослоек Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В известных теориях туннельного МС гранулированных ферромагнетиков предполагается, что диэлектрические барьеры являются немагнитными. Однако Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — антиферромагнетик, так что магнитное поле может изменять его свойства. Согласно работе [23], диэлектрические барьеры из Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> между частицами CrO<sub>2</sub> улучшают туннельное МС и чувствительность сопротивления к магнитному полю при слабых полях (по сравнению с другими видами прослоек). В работе [24] указано, что магнитное поле может легко поворачивать спины в достаточно тонких прослойках из Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в прессованных порошках CrO<sub>2</sub>. Это может приводить к изменениям свойств туннельных барьеров. Этот вопрос (а также рассмотрение других возможных причин появления положительного МС) заслуживает дальнейшего изучения.

#### 4. Заключение

Проведено исследование магниторезистивных эффектов в прессованных порошках, состоящих из ферромагнитных частиц CrO<sub>2</sub>, разделенных диэлектрическими прослойками. Показано, что сопротивление и спин-зависящее туннельное МС существенно зависят от формы частиц (игольчатая или округленная), а также от толщины и типа диэлектрического покрытия частиц. Полученные результаты свидетельствуют о возможности влияния на резистивные характеристики гранулированных систем из частиц CrO<sub>2</sub> посредством контролируемого изменения толщины и типа диэлектрических прослоек.

В работе получены новые результаты, из которых следует особо отметить следующие:

— обнаружение при низких температурах в порошках с игольчатыми частицами немонотонной зависимости МС при повышении магнитного поля (абсолютная величина МС сначала довольно быстро возрастает с полем, а затем начинает заметно убывать, образуя максимум);

— обнаружение анизотропии МС в зависимости от взаимной ориентации транспортного тока и магнитного поля;

— новый метод синтеза, позволяющий регулировать толщины диэлектрических оболочек.

1. J.M.D. Coey, *J. Appl. Phys.* **85**, 5576 (1999).
2. J.M.D. Coey and M. Venkatesan, *J. Appl. Phys.* **91**, 8345 (2002).
3. M. Ziese, *Rep. Progr. Phys.* **65**, 143 (2002).

4. J.M.D. Coey, A.E. Berkowitz, L.I. Balcells, and F.F. Putris, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3815 (1998).
5. B.I. Belevtsev, N.V. Dalakova, M.G. Osmolovsky, E.Yu. Beliayev, and A.A. Selutin, *J. Alloys Comp.* **479**, 11 (2009).
6. E.Y. Tsymbal, O.N. Mryasov, and P.R. LeClair, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, R109 (2003).
7. М.Г. Осмоловский, И.И. Кожина, Л.Ю. Иванова, О.Л. Байдакова, *Журн. прикл. химии* **74**, 3 (2001).
8. B.I. Belevtsev, D.G. Naugle, K.D.D. Rathnayaka, A. Parasiris, and J. Fink-Finowicki, *Physica B* **355**, 341 (2005).
9. А.Г. Гамзатов, А.Б. Батдалов, О.В. Мельников, О.Ю. Горбенко, *ФНТ* **35**, 290 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 219 (2009)].
10. P. Sheng, *Philos. Mag. B* **65**, 357 (1992).
11. Sheng Ju, Tian-Yi Cai, and Z.Y. Li, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 172504 (2005).
12. H. Kronmüller, in: *Aspects of Modern Magnetism*, F.C. Pu, Y.J. Wang, and C.H. Shang (eds.), World Scientific, Singapore (1996).
13. I. Panagiotopoulos, N. Moutis, M. Ziese, and A. Bollero, *J. Magn. Magn. Mater.* **299**, 94 (2006).
14. J. Smit and H.P.J. Wijn, *Ferrites*, Phillips Technical Library, Eindhoven (1959).
15. H. Morrish, *Physical Principles of Magnetism*, John Wiley & Sons, New York (1965).
16. T.R. McGuire and R.I. Potter, *IEEE Trans. Magn.* **MAG-11**, 1018 (1975).
17. E. Dan Dahlberg, Kevin Riggs, and G.A. Prinz, *J. Appl. Phys.* **63**, 4270 (1988).
18. H. Liu, R.K. Zheng, Y. Wang, H.L. Bai, and X.X. Zhang, *Phys. Status Solidi A* **202**, 144 (2005).
19. H. Sun and Z.Y. Li, *Phys. Lett. A* **287**, 283 (2001).
20. S. Inoue and S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **53**, R11927 (1996).
21. Chang He Shang, Janusz Nowak, Ronnie Jansen, and Jagadeesh S. Moodera, *Phys. Rev. B* **58**, R2917 (1998).
22. J. Soulen, J.H. Byers, M.S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S.F. Cheng, P.R. Broussard, C.T. Tanaka, J. Nowak, J.S. Moodera, A. Barry, and J.M.D. Coey, *Science* **282**, 85 (1998).
23. Jingping Wang, Ping Che, Jing Feng, Minfeng Lu, Jianfen Liu, Jian Meng, Yuanjia Hong, and Jinke Tang, *J. Appl. Phys.* **97**, 073907 (2005).
24. R.K. Zheng, Hui Liu, Y. Wang, and X.X. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 702 (2004).

#### Resistive and magnetoresistive properties of compacted CrO<sub>2</sub> powders with different types of intergranular dielectric layers

N.V. Dalakova, B.I. Belevtsev, E.Yu. Beliayev, A.N. Bludov, V.N. Pashchenko, M.G. Osmolovsky, and O.M. Osmolovskaya

Resistive, magnetoresistive and magnetic properties of four kinds of pressed powders of CrO<sub>2</sub>, synthe-

sized from chromic anhydride by the hydrothermal method were investigated. The new synthesis method allows the thickness of dielectric shells to be controlled. The powders consisted of particles ( $\approx 120$  nm in dia.) or acicular crystals ( $\approx 22.9$  nm in dia. and 302 nm in length). All the particles were covered with a surface dielectric shell of different thickness and types (e.g.  $\beta$ -CrOOH oxyhydroxide or chromium oxide  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). The influence of properties and thickness of intergranular dielectric layers as well as shapes of  $\text{CrO}_2$  particles on tunnel resistance and magnetoresistance (MR) of the pressed powders was studied. It was found that at low temperatures all the samples studied displayed a nonmetallic temperature dependence of resistance and a giant negative MR. Maximum values of MR at  $T \approx 5$  K were  $\approx 37\%$  in rather low fields (0.5 T). As temperature was increased, MR decreased rapidly (down to  $\approx 1\%$  in field 1 T at  $T \approx 200$  K). At low tem-

peratures the powders with acicular particles exhibited a new type of MR hysteresis and nonmonotonic dependence of MR with increasing magnetic field (a maximum). A nonmonotonic temperature dependence  $H_p(T)$ , where  $H_p$  being a field in which the resistance is maximal, discrepancies in the values of  $H_p$  and coercive force  $H_c$ , and anisotropy of MR as a function of mutual orientation of transport current and magnetic field were observed.

PACS: 75.47.Gk Colossal magnetoresistance;  
75.47.Lx Magnetic oxides;  
**71.30.+h** Metal-insulator transitions and other electronic transitions.

Keywords: chromium dioxide, hydrothermal synthesis, granular magnetic materials, tunneling magnetoresistance.