

# Особенности низкотемпературного туннельного магнитосопротивления прессованных нанопорошков диоксида хрома $\text{CrO}_2$

Ю.А. Колесниченко, 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  
Санкт-Петербург, 198504, Россия*

Статья поступила в редакцию 16 августа 2016 г., опубликована онлайн 24 марта 2017 г.

Исследованы резистивные и низкотемпературные магниторезистивные свойства прессованных порошков ферромагнитного половинного металла диоксида хрома  $\text{CrO}_2$  с анизотропией формы наночастиц. Изучено влияние примеси Fe на величину туннельного сопротивления и магнитосопротивления порошков  $\text{CrO}_2$ . Установлено, что примесь Fe приводит к уменьшению сопротивления и туннельного магнитосопротивления диоксида хрома. Высказано предположение, что уменьшение магнитосопротивления твердого раствора  $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  связано с образованием дополнительных локализованных состояний на примесях железа в туннельном барьере. Рассмотрено влияние скорости ввода магнитного поля на вид гистерезиса низкотемпературного туннельного магнитосопротивления порошка  $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ . Показано, что низкотемпературные особенности гистерезиса магнитосопротивления зависят от скорости релаксации магнитных моментов наночастиц к равновесному состоянию. Обсуждаются возможные причины такой зависимости.

Досліджено резистивні та низкотемпературні магніторезистивні властивості пресованих порошоків ферромагнітного половинного металу діоксиду хрому  $\text{CrO}_2$  з анізотропією форми наночастинок. Вивчено вплив домішки Fe на величину тунельного опору і магнітоопору порошоків  $\text{CrO}_2$ . Встановлено, що домішка Fe призводить до зменшення опору і тунельного магнітоопору діоксиду хрому. Висловлено припущення, що зменшення магнітоопору твердого розчину  $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  пов'язано з утворенням додаткових локалізованих станів на домішках заліза в тунельному бар'єрі. Розглянуто вплив швидкості введення магнітного поля на вигляд гістерезису низькотемпературного тунельного магнітоопору порошку  $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ . Показано, що низькотемпературні особливості гістерезису магнітоопору залежать від швидкості релаксації магнітних моментів наночастинок до рівноважного стану. Обговорюються можливі причини такої залежності.

PACS: **75.47.-m** Магнитотранспортные явления, материалы для магнитотранспорта;  
75.47.Lx Магнитные окислы;  
75.50.Ss Материалы для магнитной записи;  
**72.25.-b** Спин-поляризованный транспорт.

Ключевые слова: половинные металлы, диоксид хрома, гранулированные магнитные материалы, туннельное магнитосопротивление, заблокированное состояние.

## Введение

Диоксид хрома ( $\text{CrO}_2$ ) — один из наиболее известных и широко используемых магнитных материалов. Это единственный оксидный ферромагнетик при ком-

натной температуре. В мелкодисперсном виде  $\text{CrO}_2$  давно применяется в устройствах записи и считывания информации. В настоящее время как ферромагнитный половинный металл (half-metal) с температурой Кюри  $T_C \approx 390$  К [1,2]  $\text{CrO}_2$  может представлять интерес для изу-

чения спин-поляризованного транспорта и использования в устройствах спинтроники. Известно, что эффективность работы приборов спинтроники зависит от максимально достижимой величины магнитосопротивления (МС). В связи с этим перспективы применения порошка диоксида хрома связаны, в частности, с развитием технологии получения порошков с высоким значением МС. Несмотря на то что собственное МС монокристаллического CrO<sub>2</sub> при комнатной температуре составляет около 1% в поле  $H = 1$  Тл [3] и слабо меняется при понижении температуры, в композиционном гранулированном материале, состоящем из частиц CrO<sub>2</sub>, покрытых тонким слоем диэлектрика, МС оказывается гигантским. МС гранулированного материала может достигать более 30 % при низких температурах и небольших полях [2,4]. Такое МС является несобственным. Оно обусловлено межгранульным спин-зависимым туннелированием и зависит от свойств магнитных туннельных контактов между ферромагнитными гранулами и от относительной ориентации вектора намагниченности в соседних гранулах. МС такого рода называется туннельным. Ранее в работах [5–7] мы рассматривали влияние на величину туннельного МС различных факторов, контролируемых технологией синтеза. Это — толщина и тип диэлектрических прослоек между частицами CrO<sub>2</sub>, а также анизотропия формы наночастицы. Максимальная величина отрицательного туннельного МС (около 36 % при температурах  $T \leq 5$  К в полях до 0,3 Тл) была получена для порошков, состоящих из игольчатых частиц с толщиной диэлектрических покрытий частиц ~ 2 нм. Цель этой работы — исследование влияния примеси ферромагнитного металла на сопротивление и величину МС порошков диоксида хрома, а также исследование низкотемпературного поведения гистерезиса туннельного МС порошков CrO<sub>2</sub> с примесью железа.

Одна из интригующих и недостаточно исследованных особенностей низкотемпературного поведения МС порошков CrO<sub>2</sub> — немонотонная зависимость МС от магнитного поля. Установлено, что при повышении магнитного поля абсолютная величина МС вначале довольно быстро возрастает, а затем начинает заметно убывать, образуя максимум [6]. Такое поведение МС при низких температурах ( $T \leq 10$  К) было обнаружено

для всех образцов CrO<sub>2</sub> с анизотропией формы частицы. Для образцов, состоящих из сферических частиц CrO<sub>2</sub>, немонотонная зависимость не проявлялась или проявлялась очень незначительно. Немонотонная зависимость МС противоречит обычно наблюдаемому гистерезису МС для магнитных оксидов переходных металлов. Для таких материалов при повышении поля обычно наблюдается монотонное увеличение отрицательного МС: резкий рост в малых полях с последующим более медленным ростом по мере того, как намагниченность образца стремится к насыщению.

Возможная причина несоответствия гистерезисов намагниченности и МС неоднородных гранулированных магнитных систем — перколяционный характер проводимости. При низких температурах проводимость определяется малой объемной долей гранул, и локальные магнитные свойства этой части гранул могут отличаться от глобальной намагниченности объемного образца, измеряемой магнитометром. Несмотря на то что факт влияния гранулярности на наблюдаемую аномалию в поведении гистерезиса МС не вызывает сомнений, механизм уменьшения МС ограниченного числа проводящих каналов при достаточном увеличении поля остается неясным.

#### Методики приготовления и исследования образцов

В настоящей работе приведены результаты измерения температурной зависимости сопротивления в широкой области температур (4,2–300 К), а также результаты исследования низкотемпературных магниторезистивных свойств двух прессованных порошков диоксида хрома. Один из образцов (образец № 1) представлял собой порошок чистого CrO<sub>2</sub>, а второй (образец № 2) — твердый раствор CrO<sub>2</sub>–Fe. Содержание железа в образце № 2 составляло 75 ммоль/(1 моль хрома). Оба порошка были приготовлены в одинаковых условиях и состояли из частиц игольчатой формы с соотношением диаметра частицы к ее длине ~ 1:10.

Порошки были приготовлены методом гидротермального синтеза. Общие особенности использованной технологии синтеза описаны в работе [8]. Частицы CrO<sub>2</sub> были покрыты диэлектрической оболочкой, которая

Таблица 1. Изменение основных параметров порошка CrO<sub>2</sub> при добавлении примеси Fe

№ образца	$T_C$ , К	$H_c$ , Э	$M$ , А·м <sup>2</sup> /кг		$k_n$	$a$ , Å	$c$ , Å	$V_{cell}$ , Å <sup>3</sup>	$S_{specific}$ , м <sup>2</sup> /г	$d_{eff}$ , нм
			$M_{max}$	$M_{res}$						
1	398 ± 1	522	83,9	36,6	0,437	4,4253	2,9120	57,0265	34	24
2	414 ± 5	761	75,3	34,6	0,459	4,4270	2,9140	57,1095	24	34

Пр и м е ч а н и е:  $H_c$  — коэрцитивная сила,  $M_{max}$ ,  $M_{res}$  — максимальная и остаточная намагниченность образцов соответственно,  $k_n$  — прямоугольность петли гистерезиса,  $a$  и  $c$  — параметры решетки типа рутила,  $S_{specific}$  — удельная поверхность,  $d_{eff}$  — эффективный диаметр частицы,  $V_{cell}$  — объем элементарной ячейки. Магнитные характеристики соответствуют температуре 293 К.

Таблица 2. Магнитные характеристики двух образцов при 4,2 К. Максимальная намагниченность  $M_{\max}$  оценивалась в поле 5 Тл

№ образца	$H$ , Э	$H_p$ , Э	$M$ , А·м <sup>2</sup> /кг		$H_A$ , Э	$H'_A$ , Э
			$M_{\max}$	$M_{\text{res}}$		
1	848	232	101,10	31,93	3804	> 1500
2	1138	376	76,25	28,03	4592	6975

представляла собой естественный деградированный слой, состоящий из смеси аморфного  $\beta$ -CrOОН и некоторого количества окклюзированной хромовой кислоты.

В работе [9] методом мессбауэровской спектроскопии на атомах  $^{57}\text{Fe}$  было установлено, что ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в порошках диоксида хрома распределяются между тремя магнитными твердыми растворами. Помимо твердых растворов  $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  (это массивное вещество и обогащенный железом поверхностный слой) и включений частиц  $\text{Cr}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$  железо присутствует в оксигидроксиде хрома  $\beta$ -CrOОН, который входит в состав диэлектрической оболочки. Таким образом, мы полагаем, что в образце № 2 железо присутствует в двух формах: в виде твердого раствора  $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  и в виде  $\text{Cr}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$ . Первое соединение обеспечивает высокую коэрцитивную силу. Вторая фаза балластная и присутствует в виде отдельных малых частиц. Эти частицы антиферромагнитны или имеют намагниченность на два порядка ниже, чем у  $\text{CrO}_2$ . Фаза  $\text{Cr}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$  является диэлектрической и не дает вклада в проводимость. Концентрация железа меняется по толщине частицы. На поверхности она существенно выше, поэтому перемагничивание контролируется составом поверхности.

Готовые порошки были протестированы электронно-микроскопическим, рентгеновским и магнитным методами. Примеры микрофотографий двух исследованных порошков, полученных в просвечивающем электронном микроскопе JEOLS JEM-107, показаны на

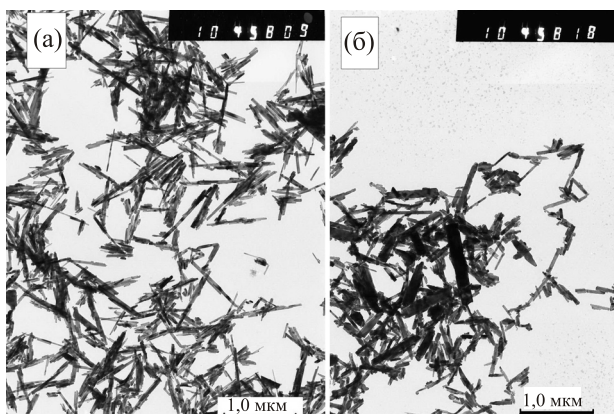


Рис. 1. Микроснимки двух порошков, полученные в просвечивающем электронном микроскопе: порошок № 1 ( $\text{CrO}_2$ ) (а); порошок №2 ( $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ) (б).

рис. 1. Из порошков посредством холодного прессования были сформированы таблетки, имеющие форму параллелепипедов с размерами  $3 \times 5 \times 12$  мм.

Магнитные свойства образцов измеряли на вибрационном (77 Гц) и на SQUID (Quantum Design) магнитометрах. Температурную зависимость удельного сопротивления снимали с использованием четырехзондового метода в режиме заданного тока  $J = 100$  мкА и выполнения закона Ома. При резистивных измерениях расстояние между потенциальными контактами составляло  $\sim 8$  мм. Для регистрации напряжения и тока использовались нановольтметр Keithley-2182 и мультиметры Keithley-2000. Зависимость МС от магнитного поля, заданная как  $\Delta R(H)/R(0) = [R(H) - R(0)]/R(0)$ , записывалась согласно обычному протоколу записи гистерезисных циклов намагниченности в последовательности  $+H_{\max} \rightarrow 0 \rightarrow -H_{\max} \rightarrow 0 \rightarrow +H_{\max} \rightarrow 0$ . Интервал магнитных полей при записи МС составлял  $\pm 1,5$  Тл. Изме-

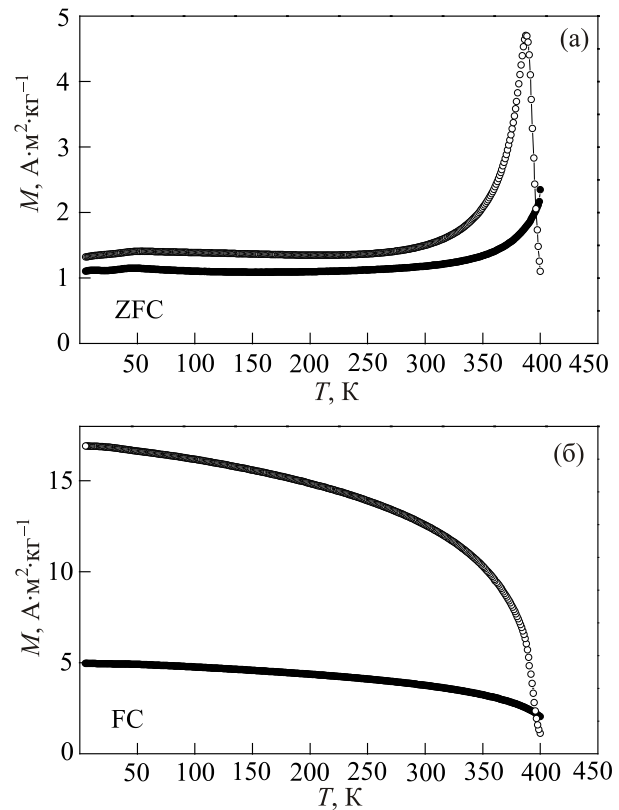


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности образцов № 1 (○) и № 2 (●), записанные в поле 100 Э в режимах FC и ZFC.

рения МС проводили с использованием вращающегося магнита Капицы.

Основные характеристики исследованных порошков приведены в табл. 1 и 2. Представленные в таблицах данные показывают, что примесь Fe изменяет не только все магнитные характеристики порошка, но и влияет на параметры решетки  $\text{CrO}_2$ .

### Результаты исследования и обсуждение

Результаты измерения магнитных характеристик двух порошков представлены на рис. 2–4. Температурные зависимости удельной намагниченности  $M(T)$ , записанные в режиме ZFC (охлаждение в режиме отсутствия магнитного поля) и FC (охлаждение при наложении магнитного поля), показывают, что введение примеси железа с образованием твердого раствора замещения  $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  приводит к понижению намагниченности порошка чистого  $\text{CrO}_2$  и увеличению температуры Кюри (см. рис. 2 и табл. 1). Для определения температуры Кюри нами были использованы FC зависимости  $M(T)$ . Для образца № 1 высокотемпературный участок зависимости  $M(T)$  вблизи температуры магнитного упорядочения, на котором происходит резкое уменьшение намагниченности, был аппроксимирован линейной функцией. Температура Кюри определена по точке пересечения этой функции с осью абсцисс ( $398 \pm 1$  К). Для образца № 2 температура Кюри оказалась больше максимально доступной в эксперименте температуры  $T = 400$  К. Учитывая сравнительно низкое содержание железа и качественное подобие функциональной зависимости  $M_{FC}(T)$  двух образцов, мы предположили, что эти зависимости должны совпадать в относительных координатах  $y = M(T)/M(5 \text{ К})$ ,  $x = T/T_C$ , где  $T_C$  — температура Кюри соответствующего образца. Используя указанное выше предположение и значение температуры Кюри образца № 1, можно определить температуру Кюри образца № 2. Несмотря на то что это довольно грубый подход, не лишенный недостатков, он дал разумное значение  $T_C = 414 \pm 5$  К для образца с примесью железа (№ 2).

Сравнение температурных зависимостей намагниченности в режимах ZFC и FC для каждого из образцов обнаруживает довольно большое различие между кривыми  $M_{ZFC}(T)$  и  $M_{FC}(T)$  уже при температурах, близких к  $T_C$ . Отсюда следует, что при  $H = 100$  Э направления магнитных моментов частиц в порошках  $\text{CrO}_2$  и  $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  блокируются полями анизотропии, и в малых полях намагничивание происходит неравновесно при всех температурах  $T \leq T_C$ . Это означает, что при  $T \leq T_C$  имеет место магнитная необратимость на перемагничивание.

Низкотемпературные измерения гистерезиса намагничивания были выполнены при нескольких температурах в интервале 4,2–150 К. В качестве примера на рис. 3 приведены петли гистерезиса  $M(H)$  двух образцов, запи-

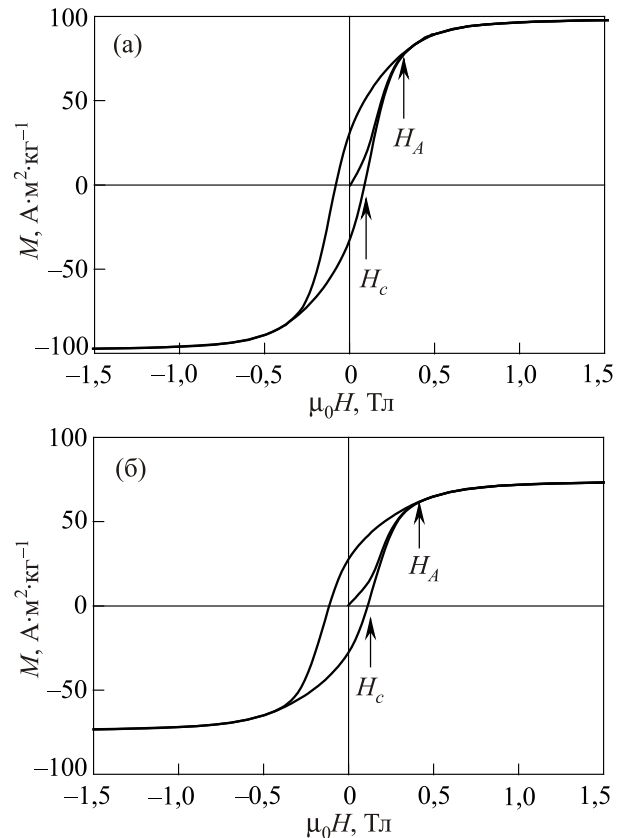


Рис. 3. Гистерезисные петли намагниченности образца № 1 (а) и № 2 (б), записанные при температуре 4,2 К. Стрелками отмечены поля анизотропии  $H_A$  макроскопических образцов и коэрцитивная сила  $H_C$ .

санные при  $T = 4,2$  К. Сравнение рис. 3(а) и рис. 3(б) показывает, что примесь железа заметно понижает максимальную и остаточную намагниченности порошка  $\text{CrO}_2$ , увеличивая коэрцитивную силу  $H_C$  и поле анизотропии  $H_A$  (см. табл. 2). Такие же изменения магнитных параметров при введении примеси железа обнаружены во всем температурном интервале измерений (см. рис. 4). Монотонное изменение с температурой остаточной намагниченности и поля анизотропии на рис. 4 свидетельствует о том, что даже при  $T \approx 4,2$  К часть частиц в порошках № 1 и № 2 остается неблокированной. Количество неблокированных частиц в обоих образцах постепенно уменьшается при понижении температуры. Заметное уменьшение максимальной намагниченности при добавлении примеси Fe частично может быть связано с разбавлением ферромагнитной фазы  $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  антиферромагнитной фазой  $\text{Cr}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$ . Возможна также антипараллельная направленность спинов ионов Fe и Cr основной фазы  $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ . Как показано в [9], регулятором коэрцитивной силы помимо размерного фактора наночастицы является концентрация примеси железа в поверхностном слое  $\text{CrO}_2$ . Установлено [9], что коэрцитивная сила порошка  $\text{CrO}_2$  практически линейно увеличивается при увеличении содержания железа.

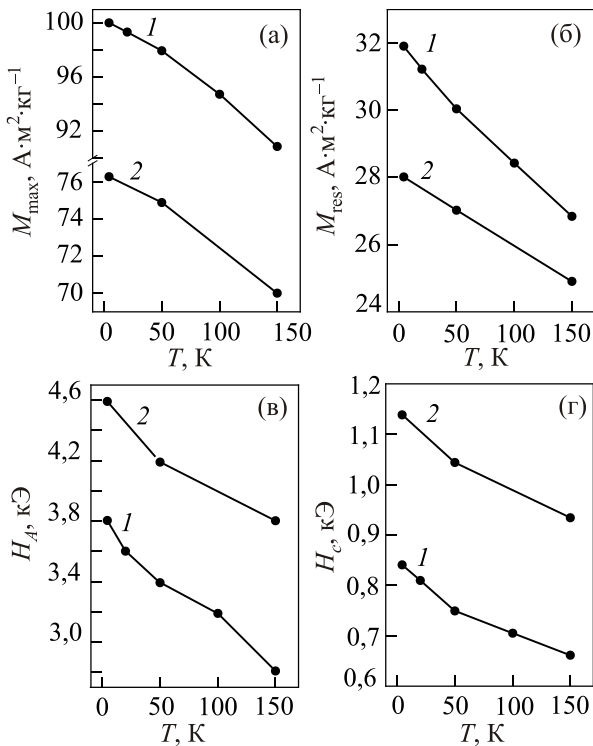


Рис. 4. Температурные зависимости максимальной намагниченности (а), остаточной намагниченности (б), поля анизотропии (в) и коэрцитивной силы (г). Номера кривых соответствуют номерам образцов. Максимальная намагниченность определялась в поле 5 Тл.

Увеличение поля анизотропии и коэрцитивной силы порошка  $\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  по сравнению с соответствующими величинами для  $\text{SrO}_2$  указывают на то, что энергия перемагничивания порошка  $\text{SrO}_2$  существенно повышается при добавлении примеси железа.

Поскольку вероятность туннелирования электронов зависит от направления магнитных моментов соседних гранул, можно ожидать, что изменение магнитного поведения порошка приведет к соответствующим изменениям в поведении гистерезиса МС. Магниторезистивные измерения  $\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  были проведены с целью получения новой информации об особенностях низкотемпературного туннельного МС прессованных порошков  $\text{SrO}_2$ . В то же время, как было отмечено выше, в условиях активированной проводимости низкотемпературное МС гранулированной системы зависит от магнитных свойств ограниченного числа проводящих каналов, поэтому условия перемагничивания той части гранул, которая участвует в проводимости, могут отличаться от условий перемагничивания объемного образца.

Рассмотрим результаты резистивных и магниторезистивных исследований. Измерения температурной зависимости удельного сопротивления были выполнены в интервале 4,2–300 К. Рисунок 5 демонстрирует неметал-

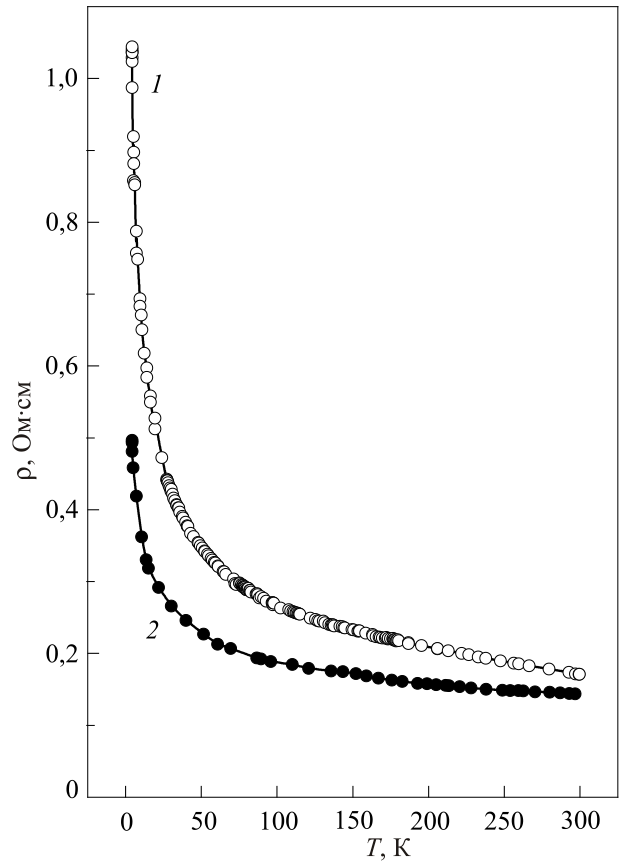


Рис. 5. Температурные зависимости удельного сопротивления образца № 1 (○) и образца № 2 (●). Ток  $J = 100$  мкА.

лический ход сопротивления ( $dp/dT < 0$ ) двух образцов. При  $T < 20$  К зависимость  $\rho(T)$  близка к экспоненциальной, что свидетельствует о туннельном характере проводимости. Для твердого раствора  $\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  (образец № 2) получены более низкие значения удельного сопротивления. В то же время отрицательное МС этого образца оказалось меньше, чем МС образца № 1 (рис. 6). Поскольку тип, качество и толщина диэлектрического покрытия частиц двух порошков примерно одинаковы, можно предположить, что наблюдаемые изменения величины сопротивления образца № 2 в нулевом (рис. 5) и в конечном магнитном поле (рис. 6) в основном связаны с присутствием примеси железа. Представленные на рис. 5 и 6 результаты измерения  $\rho(T)$  и туннельного МС, показывают, что влияние примесей на проводимость туннельной системы неоднозначно. Примеси, которые присутствуют в диэлектрической прослойке, могут способствовать простому туннелированию электронов, понижая сопротивление системы (рис. 5). С другой стороны, эти же примеси затрудняют магнитное (зависящее от спина) туннелирование, что приводит к уменьшению МС (см. рис. 6). Эти изменения происходят за счет формирования дополнительных локализованных состояний в туннельных барьерах. Локализованные состояния могут быть сформированы как на ионах Fe, которые при-

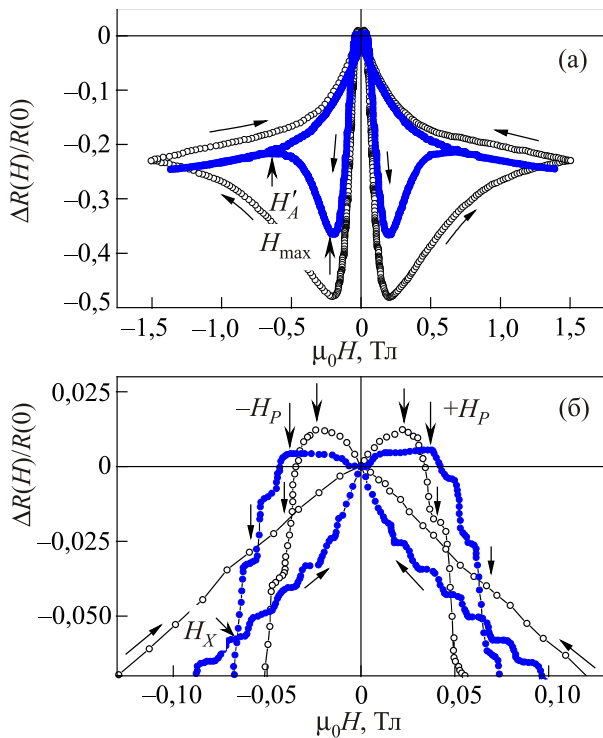


Рис. 6. (а) Гистерезисные кривые МС, снятые при температуре  $T = 4,25$  К в магнитном поле  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{J}$  ( $dH/dt \cong 0,021$  Тл/с). (○) — образец № 1. (●) — образец № 2. (б) Соответствующие зависимости МС в увеличенном масштабе в области малых полей.  $H_p$  — поле максимума положительного МС,  $H_X$  — поле пересечения кривых ввода и вывода поля.

существуют в поверхностном диэлектрическом слое наночастиц, так и на примесях  $\text{Cr}_{2-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_3$ , находящихся в межгранулярной диэлектрической среде в виде отдельных малых частиц [9]. Уменьшение МС твердых растворов  $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  можно объяснить двумя причинами: уменьшением намагниченности части ферромагнитных гранул и потерей спиновой ориентации электрона при туннелировании через цепочку локализованных в туннельном барьере электронных состояний за счет процессов, происходящих с переворотом спина. Последний механизм уменьшения МС рассмотрен в работе [10] для случая туннельных контактов ферромагнетик–изолятор–ферромагнетик, включающих половинный металл. Дополнительный вклад в уменьшение спиновой поляризации может давать и хаотическое распределение примесей.

На рис. 6 кривые МС в области малых полей выявляют небольшое положительное МС, положение максимума которого  $\pm H_p$  должно соответствовать коэрцитивной силе  $H_c$ . Как мы видим, введение примеси Fe приводит к заметному увеличению поля коэрцитивности  $H_p$ , найденного из резистивных измерений, что коррелирует с результатами магнитных измерений.

В гранулированных половинных металлах туннельная проводимость определяется двумя факторами:

толщиной и свойствами межгранулярных диэлектрических прослоек и ориентацией магнитных моментов соседних гранул. По этой причине ход гистерезисных кривых туннельного МС должен отражать известное гистерезисное поведение намагниченности  $M(H)$ : резкое увеличение  $M(H)$  с увеличением поля в области малых полей с последующим слабым ростом до насыщения. В нашем случае ход гистерезисных кривых МС показывает отсутствие корреляции между поведением  $M(H)$  и  $\Delta R(H)$ . В некотором небольшом поле  $H_X > H_p$  мы наблюдаем дополнительное пересечение кривых ввода и вывода поля (см. рис. 6(б)). Это приводит к появлению второго гистерезиса  $\Delta R(H)$ . Для этого гистерезиса кривые вывода поля при  $H > H_X$  расположены ниже, чем кривые ввода, что соответствует более низкому значению намагниченности образца при выводе поля. Такое поведение МС не отвечает поведению намагниченности, поскольку зависимости  $M(H)$  имеют только один гистерезис в полях  $H < H_A$  (см. рис. 3). Гистерезис МС, описанного выше типа, наблюдался нами и ранее [5–7, 11]. Он связан с перколяционным характером туннельной проводимости гранулированной системы при низких температурах и объясняется переключением ограниченного числа токовых каналов при вводе и выводе поля.

Второй необычной особенностью низкотемпературного поведения отрицательного МС на рис. 6 является уменьшение  $\Delta R(H)$  с ростом магнитного поля, начиная со сравнительно небольших полей  $H_{\text{max}} \cong 0,2$  Тл, где  $H_{\text{max}}$  — поле максимума отрицательного МС. Этот эффект уменьшается и постепенно исчезает при повышении температуры или измерительного тока (рис. 7).

Для твердого раствора  $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  наблюдается новая особенность в поведении  $\Delta R(H)$ . Начиная с некоторого поля  $H'_A$ , равного полю смыкания восходящей и нисходящей ветвей зависимости  $\Delta R(H)$  (рис. 6(а)), уменьшение отрицательного МС с увеличением поля сменяется его повторным ростом. По аналогии с поведением гистерезиса  $M(H)$  поле  $H'_A$  мы условно назовем полем анизотропии. Это поле не соответствует полю анизотропии  $H_A$ , найденному из магнитных измерений. Поле  $H_A$  блокирует направления магнитных моментов частиц при размагничивании объемного образца внешним полем. Поле  $H'_A$  «блокирует» направления магнитных моментов отдельных частиц и нанокластеров, формирующих проводящие каналы в «диэлектрической» матрице при низких температурах. Образование нанокластеров может быть связано с локальной неоднородностью толщины диэлектрических оболочек частиц. Величина  $H'_A$  определяется соотношением энергии внешнего поля, энергии магнитной анизотропии и энергии диполь-дипольного взаимодействия наночастиц и нанокластеров. В любом случае в полях  $H < H'_A$  система находится в заблокированном состоянии. Условие блокировки  $\tau > t_i$ , где  $\tau$  — время релаксации магнитных моментов частиц к равно-

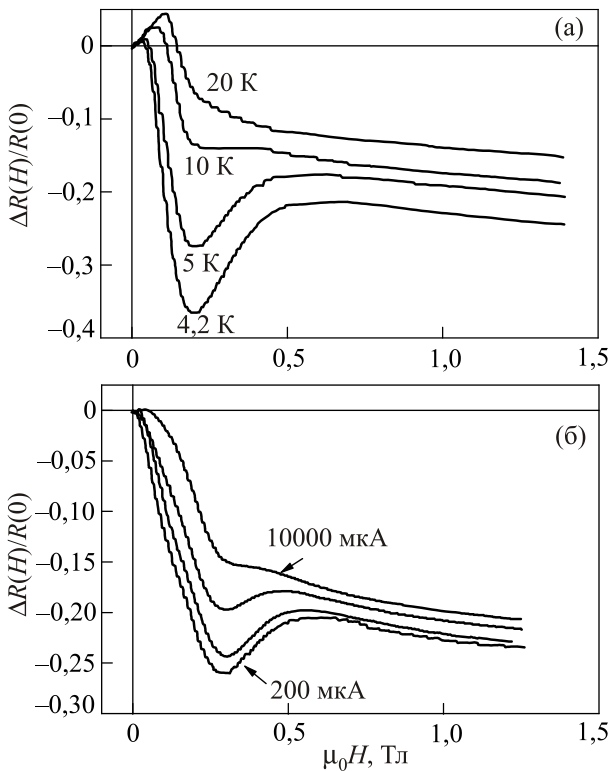


Рис. 7. (а) Зависимости  $\Delta R(H)/R(0)$  для образца № 2, записанные при разных температурах ( $J = 100$  мкА,  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{J}$ ). (б) Зависимости  $\Delta R(H)/R(0)$  для образца № 2, записанные при различных токах  $J$ , мкА: 200, 2000, 5000, 10000 ( $T = 4,93$  К,  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{J}$ ). Скорость ввода поля  $dH/dt = 0,021$  Тл/с.

весному распределению по ориентациям,  $t_i$  — время наблюдения. При  $\tau < t_i$  система успевает прийти к равновесному состоянию за время наблюдения и гистерезисное поведение МС не проявляется. Изменить соотношение между  $\tau$  и  $t_i$  можно либо путем увеличения температуры (уменьшения  $\tau$ ), либо увеличивая время наблюдения  $t_i$ . Второй способ можно реализовать, уменьшая при фиксированной температуре скорость ввода магнитного поля  $dH/dt$ . По мере постепенного уменьшения  $dH/dt$  время наблюдения  $t_i \rightarrow \tau$ . Отсюда следует, что в полях  $H < H'_A$  вид гистерезиса МС должен зависеть от скорости ввода магнитного поля. Чтобы проверить это предположение, мы записали петли гистерезиса  $\Delta R(H)$  образца № 2 при разной скорости протяжки магнитного поля. Результаты этого эксперимента представлены на рис. 8. Для дальнейшего обсуждения обозначим ветви гистерезисных кривых, соответствующих вводу магнитного поля, как  $\Delta R(H^\uparrow)$ , и ветви, соответствующие выводу поля, как  $\Delta R(H^\downarrow)$ .

Экспериментальные данные рис. 8 показывают, что вид гистерезисных кривых МС действительно определяется скоростью ввода магнитного поля  $dH^\uparrow/dt$ . В то же время кривые вывода поля  $\Delta R(H^\downarrow)$  практически совпадают при всех значениях  $dH^\downarrow/dt$ . По мере уменьшения

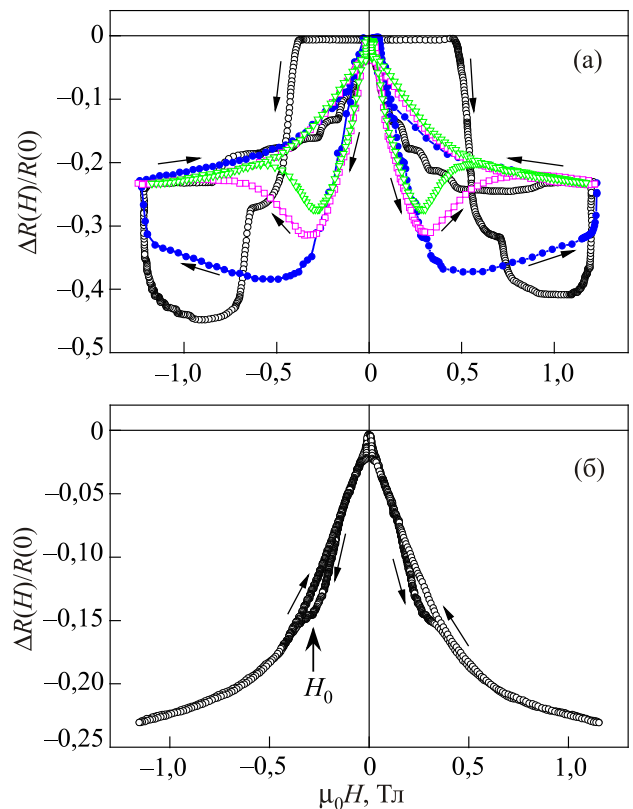


Рис. 8. (Онлайн в цвете) (а) Гистерезисные кривые МС образца № 2 при  $T = 4,25$  К, записанные с разной скоростью протяжки магнитного поля: (○) — 0,25 Тл/с, (●) — 0,125 Тл/с, (□) — 0,037 Тл/с; (▽) — 0,021 Тл/с. (б) Гистерезисные кривые МС образца № 2 при температуре  $T = 4,25$  К, записанные при минимальной скорости протяжки поля  $dH/dt = 0,0029$  Тл/с. Магнитное поле направлено перпендикулярно плоскости образца и перпендикулярно току.  $J = 100$  мкА.

$dH^\uparrow/dt$  уменьшается площадь петли гистерезиса, коэрцитивное поле  $H_p$ , величина  $\Delta R(H^\uparrow_{\max})$  и поле максимума отрицательного МС ( $H^\uparrow_{\max}$ ). При минимальной скорости ввода магнитного поля  $dH^\uparrow/dt = 0,0029$  Тл/с кривые  $\Delta R(H^\uparrow)$  и  $\Delta R(H^\downarrow)$  практически схлопываются, и экстремум на кривых ввода поля вырождается в небольшое плечо при  $H_0$  (рис. 8(б)). Таким образом, кривые ввода магнитного поля  $\Delta R(H^\uparrow)$  соответствуют неравновесному состоянию магнитной системы ( $\tau > t_i$ ). При уменьшении  $dH^\uparrow/dt$  время наблюдения увеличивается ( $t_i \rightarrow \tau$ ) и магнитная система постепенно приближается к равновесному состоянию ( $\tau < t_i$ ).

При фиксированном значении  $dH^\uparrow/dt$  величина  $\Delta R(H^\uparrow_{\max})$  будет зависеть только от скорости релаксации магнитной спиновой подсистемы к равновесному состоянию. Время релаксации  $\tau$  определяется конкуренцией между действием внешнего поля  $H$  и суммарным действием внутренних размагничивающих полей. На рис. 8(б) видно, что даже при минимальной скорости  $dH/dt = 0,0029$  Тл/с равновесное состояние магнитной

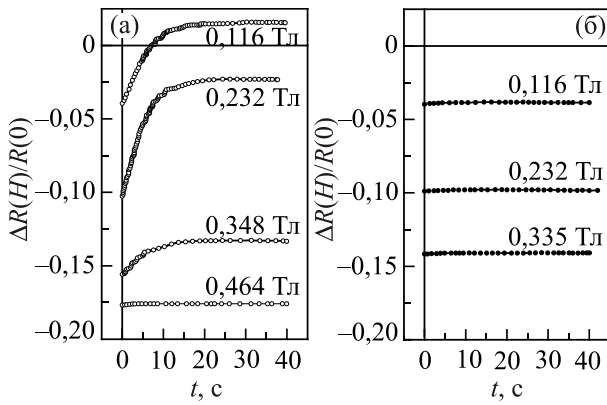


Рис. 9. Временная развертка отрицательного МС образца № 2 в разных полях  $\mathbf{H} \perp \mathbf{J}$  при вводе (а) и выводе (б) магнитного поля. Скорость ввода поля  $dH/dt = 0,0029$  Тл/с,  $J = 100$  мкА,  $T = 4,25$  К.

системы еще не достигается. Это подтверждают данные рис. 9, на котором представлена временная развертка  $\Delta R(H_i, t)$ , записанная в разных фиксированных полях  $H_i$ . Протокол записи МС был следующий. После перемагничивания образца магнитное поле постепенно вводили в течение 40 с с минимальной скоростью, равной 0,0029 Тл/с, до достижения 0,116 Тл. После этого поле стабилизировали и записывали временную зависимость  $\Delta R(t)$  при  $H = 0,116$  Тл. Постепенно увеличивая поле с шагом  $\Delta H = 0,116$  Тл, эту процедуру повторяли до тех пор, пока не достигали состояния, близкого к равновесному при  $H = 0,464$  Тл. В этом состоянии уменьшение  $\Delta R(H, t)$  практически не наблюдалось (см. рис. 9(а)). Аналогичным образом записывали временную развертку на кривых вывода магнитного поля (рис. 9(б)).

На рис. 9 видно, что скорость уменьшения МС со временем ( $d\Delta R(H)/dt$ ) при вводе магнитного поля постепенно понижается по мере того, как поле стремится к значению поля анизотропии  $H'_A \cong 0,47$  Тл. Кривые ввода магнитного поля при  $H < H'_A$  соответствуют неравновесному состоянию системы. Таким образом, результаты временной развертки подтверждают, что помимо внешнего магнитного поля на спиновую систему действует размагничивающий фактор, который препятствует намагничиванию образца при вводе поля и стремится вернуть систему в равновесное состояние при остановке ввода поля.

Релаксационные процессы при намагничивании и перемагничивании могут быть связаны как с действием полей анизотропии, так и с диполь-дипольным взаимодействием между игольчатыми наночастицами и кластерами, формирующими транспортные каналы. Магнитная анизотропия может иметь разную природу. Однако основным фактор, формирующий магнитную анизотропию образцов, — анизотропия формы части-

цы. В игольчатых частицах диаметром 24–34 нм и длиной ~300 нм имеет место одноосная магнитная анизотропия, поскольку ось  $c$  легкого намагничивания  $\text{SrO}_2$  практически совпадает с осью симметрии частицы. В процессе прессования порошков игольчатые частицы укладываются преимущественно в плоскости образца, хотя в самой плоскости они распределены хаотически. Таким образом формируется магнитная текстура, при которой намагниченность в плоскости образца существенно превышает намагниченность в перпендикулярном направлении (см. рис. 2). При отключении или стабилизации магнитного поля часть магнитных моментов частиц, ориентированных вдоль поля, стремится повернуться в направлении оси легкого намагничивания. При этом происходит рассогласование магнитных моментов отдельных ФМ гранул и вероятность туннелирования уменьшается. В результате уменьшается отрицательное МС (см. рис. 9).

Описанные выше особенности поведения  $\Delta R(H)$  проявляются только при низких температурах, когда проводимость гранулированной структуры носит перколяционный характер и МС определяется проводимостью небольшого числа «оптимальных» цепочек гранул с максимальной вероятностью туннелирования. В условиях активационной проводимости число «оптимальных» проводящих каналов непрерывно уменьшается при понижении температуры, и при достаточно низкой температуре перколяционная сетка может свестись к единичному проводящему каналу [12]. Качественное отличие гистерезиса МС при высоких ( $T > 10$  К) и низких ( $T < 10$  К) температурах означает, что процессы перемагничивания макроскопического ансамбля ферромагнитных гранул и квазиодномерных цепочек гранул (структур с пониженной размерностью) происходят по разному сценарию. «Оптимальные» проводящие цепочки могут иметь несколько слабых связей (высокорезистивных туннельных контактов) с повышенной энергией активации. Эти высокорезистивные контакты и определяют общую проводимость системы. При фиксированной температуре пространственное положение «оптимальных» цепочек гранул с максимальной проводимостью (и положение высокорезистивных контактов внутри этих цепочек) непрерывно изменяется с изменением внешнего магнитного поля. Увеличение внешнего магнитного поля понижает потенциальные барьеры между ФМ гранулами, увеличивая проницаемость туннельных барьеров. Это открывает дополнительные транспортные каналы и приводит к удлинению проводящих цепочек-кластеров с пониженной энергией активации, расположенных внутри уже существующих транспортных каналов [13]. 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 по-



лем диполь-дипольного взаимодействия [14]. При  $H = H_{\max}$  размагничивающий фактор становится сильнее действия внешнего поля и МС начинает уменьшаться.

Поскольку между энергетическими уровнями электронных состояний в соседних гранулах всегда существует некоторое размытие, электроны проводимости должны приобрести некоторую энергию (например, от фононов), чтобы произошло туннелирование. При низких температурах число фононов с необходимой энергией ограничено, поэтому в единичном туннельном контакте число носителей, которые за определенный промежуток времени  $\Delta t$  приходят в контакт, может быть больше, чем число носителей, которые покидают контакт за то же время. В результате при вводе магнитного поля процесс переноса заряда блокируется в достаточно малых полях, что также приводит к уменьшению проводимости (понижению отрицательного МС). С уменьшением скорости ввода поля часть электронов успевает приобрести энергию от фонона и туннелировать, однако за время  $t \leq \tau$  магнитная система частично релаксирует к равновесному состоянию. Это приводит к уменьшению пика МС при  $H_{\max}$  и постепенному исчезновению второго гистерезиса. Этот процесс сопровождается общим понижением туннельного МС.

### Заключение

В работе проведено исследование магнитных, резистивных и магниторезистивных свойств двух прессованных порошков, состоящих из ферромагнитных частиц диоксида хрома, разделенных диэлектрическими прослойками. Один из порошков состоял из игольчатых частиц  $\text{CrO}_2$ , второй — из игольчатых частиц  $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ . Показано, что примесь Fe существенно влияет на магнитные характеристики, сопротивление и спин-зависимое туннельное МС прессованных нанопорошков диоксида хрома.

Получены новые результаты, из которых можно отметить следующие.

– Примесь Fe значительно понижает сопротивление и туннельное МС порошков  $\text{CrO}_2$ . Этот эффект можно объяснить образованием дополнительных локализованных состояний на примесях Fe в туннельном барьере.

– При низких температурах прессованные порошки находятся в заблокированном состоянии. Величина МС и положение максимума МС определяются скоростью релаксации магнитной подсистемы прессованных порошков ферромагнитных наночастиц к равновесному состоянию и зависят от скорости ввода магнитного поля.

– Низкотемпературные особенности туннельного МС указывают на то, что магнитное поведение ограниченного числа транспортных каналов, состоящих из последовательности ферромагнитных гранул и кластеров, отличается от магнитных свойств объемного образца.

Таким образом, общие особенности низкотемпературного поведения туннельного МС прессованных порошков  $\text{CrO}_2$  можно объяснить гранулярной структурой и формированием магнитной текстуры. В то же время на основании наших результатов однозначного вывода о механизме спиновой релаксации в исследованных образцах сделать нельзя. Помимо действия полей одноосной анизотропии, в перколяционной системе прессованных порошков ФМ половинного металла  $\text{CrO}_2$ , действуют силы межчастичного диполь-дипольного взаимодействия. При низких температурах с увеличением магнитного поля может происходить рост протяженности проводящих кластеров в перколяционных цепочках. В этом случае будут усиливаться межчастичные диполь-дипольные взаимодействия, и качественная картина поведения такой системы в магнитном поле может стать достаточно сложной. Таким образом, рассмотренная проблема требует более детального изучения.

Полученные в работе результаты свидетельствуют о возможности влияния на резистивные характеристики гранулированных систем, состоящих из наночастиц  $\text{CrO}_2$ , посредством контролируемого изменения содержания ферромагнитных примесей, а также путем изменения анизотропии формы наночастиц.

Авторы выражают благодарность доктору физ.-мат. наук А.И. Копелиовичу за полезное обсуждение и интерес к работе.

1. R.A. Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, and K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983).
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, F.F. Putris, and A. Barry, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3815 (1998).
5. Б.И. Белевцев, Н.В. Далакова, М.Г. Осмоловский, Е.Ю. Беляев, А.А. Селютин, Ю.А. Колесниченко, *Известия РАН, Сер. Физич.* **74**, 1111 (2010) [*Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **74**, 1062 (2010)].
6. 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)].
7. N.V. Dalakova, E.Yu. Belyayev, O.M. Osmolovskaya, M.G. Osmolovsky, and V.A. Gorielyi, *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **79**, 875 (2015).
8. М.Г. Осмоловский, И.И. Кожина, Л.Ю. Иванова, О.Л. Байдакова, *Журн. прикл. химии* **74**, 3 (2001).
9. С.И. Бондаревский, В.В. Еремин, В.В. Панчук, В.Г. Семенов, М.Г. Осмоловский, *ФТТ* **68**, 77 (2016).
10. A.M. Bratkovsky, *Phys. Rev. B* **56**, 2344 (1997).
11. B.I. Belevtsev, N.V. Dalakova, M.G. Osmolovsky, E.Yu. Belyayev, and A.A. Selutin, *J. Alloys Comp.* **479**, 11 (2009).
12. P. Sheng, *Philos. Mag. B* **65**, 357 (1992).

13. S. Ju, T.-Y. Cai, and Z.Y. Li, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 172504 (2005).
14. S. Sankar, A.E. Berkowitz, and D.J. Smith, *Phys. Rev. B* **62**, 14273 (2000).

Features of low-temperature tunneling  
magnetoresistance of pressed nanopowders  
of chromium dioxide CrO<sub>2</sub>

Yu.A. Kolesnichenko, N.V. Dalakova, E.Yu. Beliayev,  
O.M. Bludov, V.A. Horielyi, O.M. Osmolowskaya,  
and M.G. Osmolowsky

Resistive and low-temperature magnetoresistive properties of pressed powders of ferromagnetic half-metal chromium dioxide (CrO<sub>2</sub>) with shape anisotropy of nanoparticles are studied. And we also studied the influence of Fe impurity on the value of tunneling resistance and magnetoresistance in CrO<sub>2</sub> powders. It is found that the Fe impurity reduces resistance and tunneling magnetoresistance in chromium dioxide. We

suggest that such a decrease of magnetoresistance in solid solution Cr<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> is due to the formation of additional localized states at the iron impurities in a tunnel barrier. We found the influence of the speed of the magnetic field changing on the form of low-temperature tunneling magnetoresistance hysteretic loops in Cr<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> powder. It is shown that the form of low-temperature magnetoresistance hysteresis depends on the relaxation rate of the magnetic moments of nanoparticles to an equilibrium state. The possible reasons for such dependence are discussed.

PACS: **75.47.-m** Magnetotransport phenomena; materials for magnetotransport;  
**75.47.Lx** Magnetic oxides;  
**75.50.Ss** Magnetic recording materials;  
**72.25.-b** Spin polarized transport.

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