

УДК 546.76-31;538.955;37.311.31

АНОМАЛЬНАЯ ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭРЦИТИВНОЙ СИЛЫ АНСАМБЛЯ ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ CrO_2 В УСЛОВИЯХ ПЕРКОЛЯЦИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ

© 2019 г. Н. В. Далакова¹*, Е. Ю. Беляев¹, В. А. Горелый¹,
О. М. Осмоловская², М. Г. Осмоловский²

¹Физико-технический институт низких температур имени Б.И. Веркина Национальной академии наук Украины,
Харьков, Украина

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Санкт-Петербургский государственный университет”, Химический факультет, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: dalakova@ilt.kharkov.ua

Поступила в редакцию 20.11.2018 г.

После доработки 16.12.2018 г.

Принята к публикации 25.02.2019 г.

Выполнено сравнение температурной зависимости коэрцитивной силы $H_c(T)$ прессованных порошков ферромагнитного половинного металла CrO_2 с температурной зависимостью поля максимума положительного туннельного магнитосопротивления $H_p(T)$. Установлено, что в области низких температур 4.2–70 К многодоменность приводит к изменению механизма перемагничивания транспортных каналов и к нарушению соотношения $H_p \approx H_c$.

DOI: 10.1134/S0367676519060115

Диоксид хрома (CrO_2) известен как половинный металл (half metal) типа I_A , у которого на уровне Ферми (E_F) имеются только электроны со спинами, направленными вверх (\uparrow). Прессованные порошки диоксида хрома представляют собой кооперативную систему магнитных туннельных контактов с перколяционным характером проводимости при низких температурах. Поскольку диоксид хрома широко используется в производстве жестких дисков с высокой плотностью записи информации, большое внимание исследователей и технологов привлекает проблема повышения коэрцитивной силы порошка CrO_2 . Чем больше коэрцитивная сила, тем выше способность материала противостоять размагничивающим полям. Максимальное значение коэрцитивной силы характерно для магнитного материала, состоящего из однодоменных частиц. Таким образом, получение порошков с высокой коэрцитивной силой сводится, в частности, к задаче синтеза однодоменных наночастиц диоксида хрома. Эту задачу можно решить, контролируя размеры и форму наночастицы путем использования малого количества модифицирующих добавок в процессе гидротермального синтеза [1].

С другой стороны, даже в системе однодоменных частиц небольшая часть гранул находится в многодоменном состоянии. Многодоменное со-

стояние возникает за счет незначительного разброса размеров гранул, а также из-за слабых туннельных барьеров между некоторыми гранулами. Небольшой разброс размеров гранул и толщин диэлектрических оболочек гранул приводит к перколяционному характеру проводимости, которая определяется наличием “оптимальных” цепочек гранул с максимальной вероятностью туннелирования для смежных пар, образующих проводящую цепочку [2]. В условиях активированной проводимости количество проводящих цепочек непрерывно уменьшается с понижением температуры, и при достаточно низкой температуре перколяционная сетка может даже свестись к одному проводящему каналу [2]. Эти “оптимальные” цепочки неизбежно имеют какое-то количество слабых звеньев (высокоомных туннельных переходов) с повышенной энергией активации, которые и определяют активированный характер суммарной измеренной проводимости. С понижением температуры происходит постепенное изменение конфигурации бесконечного проводящего “кластера” и уменьшение его плотности. Это приводит к изменению соотношения между количеством многодоменных частиц, участвующих в проводимости, и общим количеством однодоменных частиц, большая часть которых при низких температурах не участвует в процессе переноса заряда.

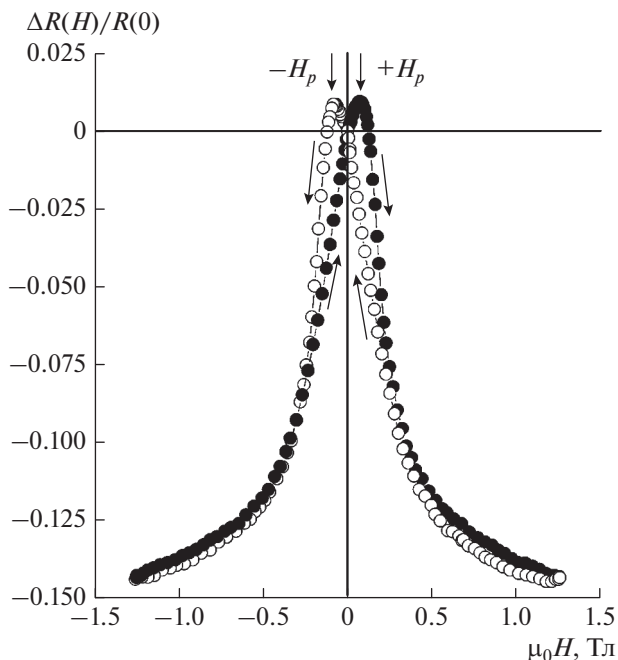


Рис. 1. Гистерезис МС прессованного порошка SrO₂ (порошок № 1) при $T = 30.03$ К. Стрелки указывают направление изменения магнитного поля при записи кривых МС. Поле H_p соответствует магнитному полю, при котором достигается максимальное значение сопротивления $R(H)$.

Многодоменный характер гранул бесконечного проводящего кластера будет влиять на его магнитные свойства и на характер температурной зависимости коэрцитивной силы транспортных каналов.

Цель работы – обнаружить и проанализировать возможное отличие коэрцитивной силы макроскопической системы ферромагнитных (ФМ) гранул от коэрцитивной силы транспортных каналов, формирующих перколяционную сетку при низких температурах.

Коэрцитивную силу H_c макроскопической системы определяют из измерений гистерезиса глобальной намагниченности прессованных порошков при фиксированной температуре. Величина H_c определяется полями анизотропии, блокирующими процесс перемагничивания. Коэрцитивная сила H_p системы ФМ гранул, формирующих транспортные каналы, соответствует полю максимума положительного магнитосопротивления (МС) (рис. 1). Величина H_p определяется из транспортных измерений гистерезиса МС.

В данной работе мы рассматриваем зависимость коэрцитивной силы от температуры для нескольких прессованных порошков диоксида хрома, состоящих из наночастиц, покрытых диэлектрическими оболочками разного типа и разной толщины. Основные характеристики исследованных порошков приводятся в таблице.

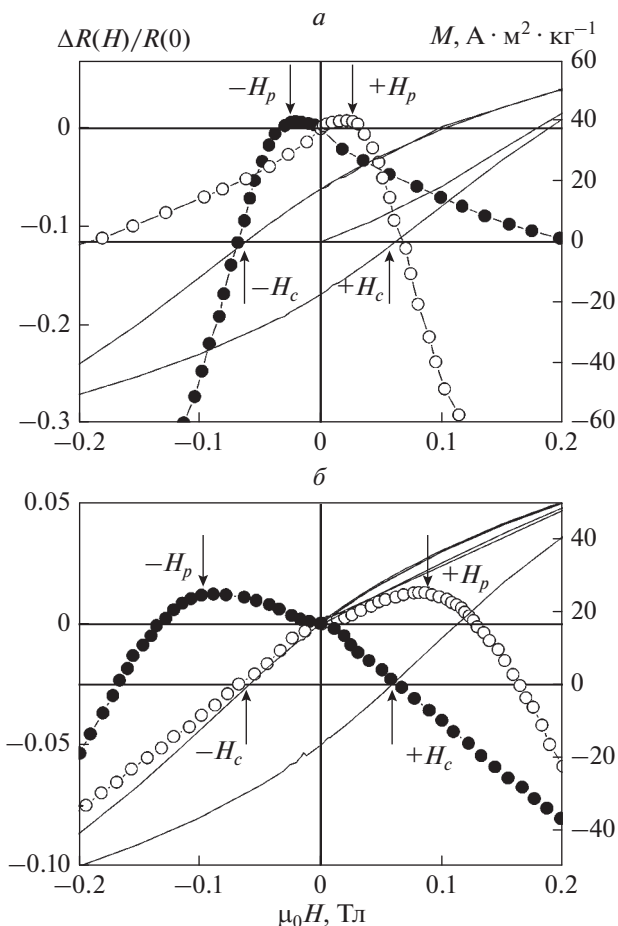


Рис. 2. Гистерезисы МС (левая ось ординат) и намагниченности (правая ось ординат) образца № 2 при температурах 5 (а) и 20 К (б) в области малых полей.

Ранее в работах [3, 4] было обнаружено сильное различие величин H_p и H_c в области низких температур. Это различие хорошо видно на рис. 2, на котором для порошка № 2 показаны участки гистерезисов туннельного МС и намагниченности в области малых полей. Видно, что для этого порошка при $T = 5$ К $H_p < H_c$, а при $T = 20$ К $H_p > H_c$. Таким образом, при низких температурах соотношение $H_p \approx H_c$ для образца № 2 не выполняется.

Рисунок 3 демонстрирует температурные зависимости H_c и H_p , записанные в интервале температур 5–300 К, для образцов 1, 3 и 4. Обычно для ферромагнетиков величина H_c максимальна при низких температурах и уменьшается с повышением температуры (в пределе до нуля при приближении к температуре Кюри T_C). Зависимость $H_c(T)$ на рис. 3 соответствует такому поведению. В то же время зависимость $H_p(T)$ оказалась необычной. Особенность поведения $H_p(T)$ заключается в следующем. Во-первых, для образцов № 1, 3, 4, как и для образца № 2, не выполняется соотноше-

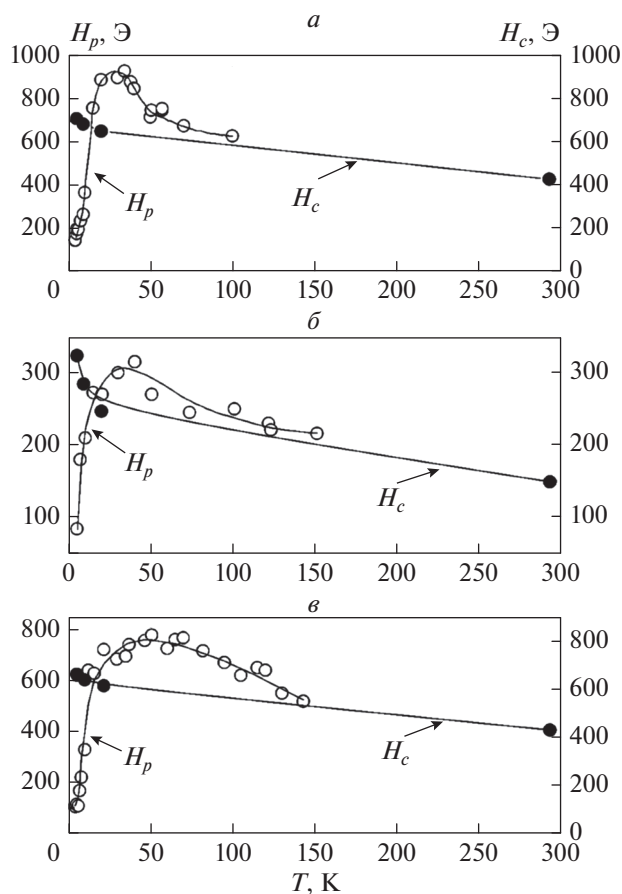


Рис. 3. Температурные зависимости поля H_p (пик положительного МС) и коэрцитивной силы H_c (правая ось ординат) трех различных образцов: а – образец № 1, б – образец № 3, в – образец № 4.

ние $H_p \approx H_c$, ожидаемое и наблюдаемое для пресованных порошков с достаточно малыми (субмикронными) размерами, включая и порошки CrO_2 [5, 6]. Во-вторых, зависимость $H_p(T)$ немонотонна. 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. В области низких температур ($T < 50$ К) наблюдается смена знака производной dH_p/dT

и резкое уменьшение H_p с понижением температуры. При этом в области температур $T \leq 20$ К отношение H_p/H_c быстро уменьшается с понижением температуры.

“Оптимальные” проводящие цепочки гранул, дающие основной вклад в проводимость, преимущественно состоят из многодоменных частиц. Локальные величины H_{cl} этих многодоменных частиц существенно меньше, чем H_c однодоменных частиц ($H_{cl} < H_c$), поэтому при низких температурах должно выполняться соотношение $H_p < H_c$, где H_p – коэрцитивная сила бесконечного проводящего кластера. При понижении температуры происходит постепенное “вымораживание” транспортных каналов. В этом процессе “выживают” кластеры, в которых количество многодоменных частиц больше. По-видимому, это и приводит к дальнейшему уменьшению H_p кластера с понижением температуры.

В то же время в значительной степени неясной остается обнаруженная в данной работе немонотонная зависимость $H_p(T)$ (наличие максимума H_p) и выполнение соотношения $H_p > H_c$ в области сравнительно низких температур $T \approx 30$ –50 К. Более высокие значения H_p наблюдались, в частности, и для порошков манганитов $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$, состоящих из многодоменных частиц [7]. В работе [7] в результате исследования пяти образцов с разным размером зерна было показано, что для многодоменных частиц манганитов выполняется соотношение $H_p \neq H_c$. Причем величина H_p превышает H_c и постепенно увеличивается при увеличении размера зерна. При уменьшении размеров частиц значение H_p стремится к H_c , и, когда размер частиц приближается к критическому размеру однодоменности, начинает выполняться соотношение $H_p \approx H_c$. Авторы работы [7] полагают, что более высокие значения H_p по сравнению с H_c связаны с особенностями перемагничивания объема многодоменных зерен и области, близкой к границе зерна. Когда внутри объема зерна большая часть доменов переключается, домены, близкие к интерфейсу между соседними гранулами, остаются дезориентированными, давая заметный вклад в проводи-

Таблица 1

№ образца	Состав порошка	Форма частицы	Тип диэлектрической оболочки	Толщина оболочки, нм	Длина частицы, нм	Диаметр частицы, нм	H_c , Э (комн. темп.)
1	CrO_2	Иглы	$\beta\text{-CrOON}$	1.73	302	22.9 ± 0.8	432
2	CrO_2	Иглы	Cr_2O_3	2.1	302	22.9 ± 0.8	422
3	CrO_2	Сферические	$\beta\text{-CrOON}$	3.6	–	120	149
4	CrO_2	Иглы	$\beta\text{-CrOON}$	1.58	302	22.9 ± 0.8	429

мость, который не зависит от измеренного полного магнитного момента.

Несмотря на достигнутое понимание, мы полагаем, что многие аспекты проблемы соотношения H_p и H_c до сих пор остаются неясными и требуют дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Осмоловская О.М., Архипов Д.И., Гордеев С.В. и др. // ЖОХ. 2015. Т. 85. № 4. С. 682; *Osmolovskaya O.M.,*
2. *Gordeev S.V., Osmolovskii M.G. et al.* // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. № 4. P. 984.
3. *Sheng P.* // Philos. Mag. B. 1992. V. 65. № 3. P. 357.
4. *Belevtsev B.I., Dalakova N.V., Osmolowsky M.G. et al.* // J. Alloys Comp. 2008. V. 479. № 1–2. P. 11.
5. *Dalakova N.V., Belevtsev B.I., Beliayev E.Yu. et al.* // Low Temp. Phys. 2012. V. 38. № 12. P. 1422.
6. *Coey J.M.D.* // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. № 8. P. 5576.
7. *Coey J.M.D., Berkowitz A.E., Balcells Ll. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. № 17. P. 3815.
8. *Panagiotopoulos I., Moutis N., Ziese M., Bollero A.* // J. Magn. Magn. Mater. 2006. V. 299. № 1. P. 94.