

## Эффект большого положительного магнитосопротивления в слабых магнитных полях в металл-диэлектрических нанокompозитах

© А.Е. Варфоломеев, М.В. Седова\*

Российский научный центр „Курчатовский институт“,  
123182 Москва, Россия

\* Институт проблем прикладной электродинамики Российской академии наук,  
127412 Москва, Россия

E-mail: varfol@imp.kiae.ru

(Поступила в Редакцию 3 июля 2002 г.)

При исследовании магнитосопротивления гранулированных пленок Fe/SiO<sub>2</sub> в области составов, соответствующих диэлектрическому поведению проводимости образцов, обнаружен эффект большого положительного магнитосопротивления. Положительное магнитосопротивление достигает величины 10% в магнитных полях  $\sim 100$  Oe при комнатной температуре и характеризуется медленными временами отклика ( $\sim 2$  min) на ступенчатое изменение магнитного поля. Природа эффекта, по-видимому, связана с влиянием на магнитосопротивление ферромагнитных кластерных образований из наночастиц железа.

1. Интерес к исследованиям магнитосопротивления гранулированных пленок, или иначе нанокompозитов, на основе ультрадисперсных частиц магнитных металлов (Fe, Co, Ni) в диэлектрических матрицах (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) возник в связи с наблюдавшимся в них эффектом гигантского отрицательного магнитосопротивления (ОМС). ОМС в подобных системах достигает нескольких процентов при комнатной температуре и  $\sim 10\%$  при азотной температуре в магнитных полях  $H \sim 10$  kOe [1,2]. Эффект ОМС связан со спин-зависимым туннелированием между наночастицами, магнитные моменты которых выстраиваются вдоль магнитного поля, и потому наблюдается в достаточно сильных магнитных полях. В данной работе сообщается об экспериментальном наблюдении в гранулированных пленках Fe/SiO<sub>2</sub> эффекта положительного магнитосопротивления (ПМС) величиной  $\sim 10\%$  в слабых магнитных полях  $\sim 100$  Oe.

Образцы для настоящей работы были получены методом совместного ионно-лучевого распыления составной мишени из Fe и SiO<sub>2</sub>. Соотношение металла и диэлектрика в образцах менялось путем варьирования состава мишени. Объемное содержание железа в исследованных образцах изменялось от 64 до 34%. Толщина полученных пленок составляла около 500 nm, ширина 2 mm. Для электрических измерений сверху на пленку были напылены планарные контакты. Расстояние между контактами составляло 7 mm. Сопротивление образцов менялось от  $4 \cdot 10^3$  до  $3 \cdot 10^8 \Omega$  в зависимости от содержания железа. Измерения, проведенные на электронном микроскопе, показали, что частицы железа в исследованных пленках имели размер меньше 50 Å. Измерения мессбауэровских спектров показали, что в интервале температур  $T = 77-300$  K в них присутствует только синглет и отсутствует секстет (с точностью до  $\sim 10\%$ ), обусловленный магнитным расщеплением, т.е. частицы являются суперпарамагнитными (СПМ) в этом интервале температур. Более полно методика получения данных образцов и их характеристика

были описаны в [3]. Измерения магнитосопротивления, определяемого как  $(R(H) - R(H = 0)) / R(H = 0)$ , проводились при комнатной температуре в магнитных полях вплоть до  $H = 14$  kOe при различных ориентациях магнитного поля по отношению к плоскости образца и направлению тока. В экспериментах регистрировалась на компьютере и на самописце Н307 зависимость сопротивления образца от времени при последовательном ступенчатом увеличении или уменьшении магнитного поля. Для измерений сопротивления использовался термометр Е6-13А.

Ранее было установлено [3], что при комнатной температуре при объемной доле Fe  $x > 0.6$  нанокompозиты Fe/SiO<sub>2</sub> ведут себя подобно объемному Fe, а при объемной доле Fe  $x < 0.5$  проводимость данных нанокompозитов носит прыжковый активационный характер. Полевые зависимости магнитосопротивления исследованных образцов с различным содержанием железа после того, как их в первый раз поместили в магнитное поле, приведены на рис. 1. Ниже порога перколяции для образцов с содержанием железа  $x = 0.3-0.5$  в полях до  $H \sim 10$  kOe наблюдалось ОМС, сопротивление  $R(H)$  этих образцов уменьшается в магнитном поле. Максимальная величина ОМС для указанных образцов составляла  $\sim 1\%$  в полях  $H \approx 10$  kOe при комнатной температуре. Ранее, однако, в литературе не был описан тот обнаруженный нами факт, что в больших полях  $H > 10$  kOe для ряда образцов появляется изотропное ПМС,  $R(H)$  начинает расти (рис. 1). Причем это ПМС не противоречит наличию ОМС в тех же полях, т.е. эффекты ОМС и ПМС сосуществуют, но характеризуются разными временами установления равновесного значения сопротивления при ступенчатом изменении магнитного поля. При мгновенном ступенчатом увеличении магнитного поля в первый момент времени наблюдается отрицательное изменение сопротивления, которое затем сменяется медленным положительным ростом сопротивления, т.е. запаздывания в отклике ОМС не наблюдается, а установление стацио-

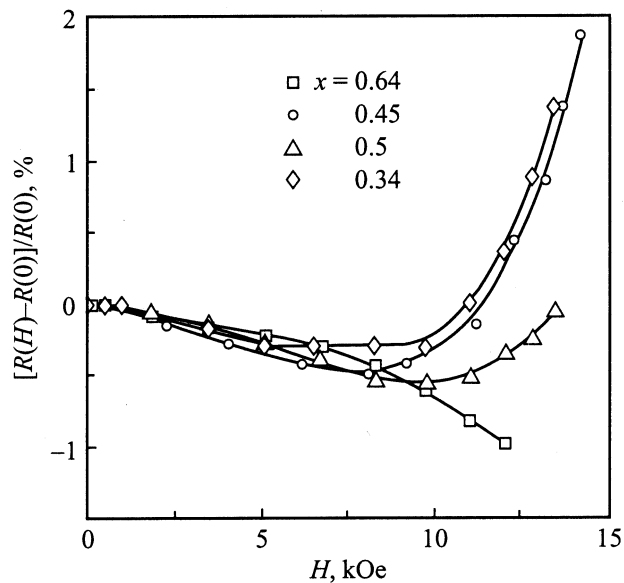


Рис. 1. Полевые зависимости магнитосопротивления образцов с различным объемным содержанием железа  $x$  при  $T = 300$  К.

нарного значения ПМС в полях  $H > 10$  кОе происходит за достаточно длительное время (порядка нескольких минут).

Кроме того, было обнаружено, что если в образце наблюдалось ПМС в полях  $H > 10$  кОе, то после этого в таком образце появляется большое ПМС и в слабых магнитных полях величиной до  $H \sim 100$  Ое. В качестве примера эффекта ПМС на рис. 2 приведена зависимость сопротивления от времени, зарегистрированная на самописце, при ступенчатом изменении магнитного поля от 0 до 100 Ое и обратно для образца с долей железа  $x = 0.45$ , который предварительно был обработан в поле  $H = 13$  кОе. При сопротивлении образца  $\approx 2 \cdot 10^7 \Omega$  при комнатной температуре изменение сопротивления в магнитном поле 100 Ое достигало величины  $\approx 2 \cdot 10^6 \Omega$ , т.е.  $\approx 10\%$ . Характерное время отклика ПМС на ступенчатое изменение поля составляло в слабых полях около 2 мин. Полевая зависимость магнитосопротивления в диапазоне 0–14 кОе для образца, который обладает эффектом ПМС в слабых ( $H < 100$  Ое) и сильных ( $H > 10$  кОе) полях, приведена на рис. 3. В полях  $H < 100$  Ое наблюдается сильный эффект ПМС. В полях  $100 \text{ Ое} < H < 10 \text{ кОе}$  ПМС достигает насыщения. В этих полях изменения магнитосопротивления обусловлены известным эффектом ОМС, который объясняется спин-зависимым туннелированием между СПМ-частицами. В полях  $H > 10$  кОе наблюдаются как ОМС, так и ПМС.

Обнаруженный эффект ПМС в слабых полях характеризуется рядом отличительных особенностей. Насыщение ПМС достигается уже в полях  $H \approx 100$  Ое, т.е. существенно меньших, чем для ОМС. Сразу после воздействия сильного магнитного поля  $H > 10$  кОе величина ПМС в слабых полях могла не достигать своего макси-

маального значения; если же потом образцы несколько раз подвергались воздействию слабого поля  $H \sim 100$  Ое, величина ПМС в слабых полях увеличивалась до максимального значения и достигала для некоторых образцов  $\sim 10\%$  (рис. 2, 3). Кроме того, ПМС характеризуется изотропностью, т.е. не зависит от взаимной ориентации магнитного поля и тока, и большим временем отклика (2–3 мин) на ступенчатое изменение магнитного поля (рис. 2). После обработки в сильном поле ПМС в слабых полях наблюдается в образцах в течение нескольких суток ( $\sim 3$  суток), после чего исчезает. Чтобы после такого исчезновения эффект ПМС в слабых полях появился снова, необходимо опять подвергнуть образец воздействию сильного магнитного поля  $H > 10$  кОе.

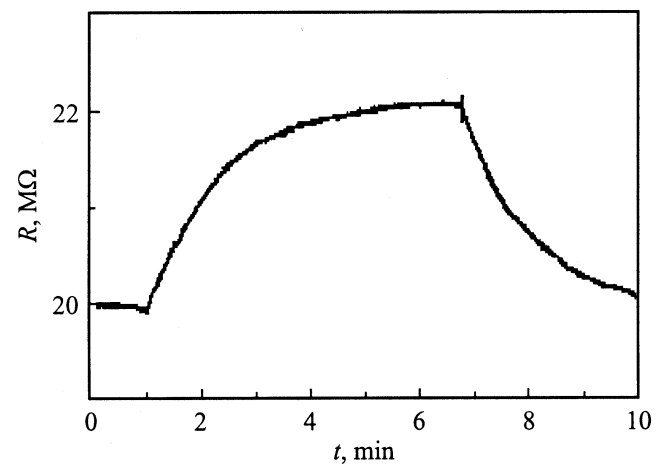


Рис. 2. Зависимость сопротивления от времени после включения ( $t = 1$  мин) и выключения ( $t = 7$  мин) магнитного поля от  $H = 0$  до 100 Ое.

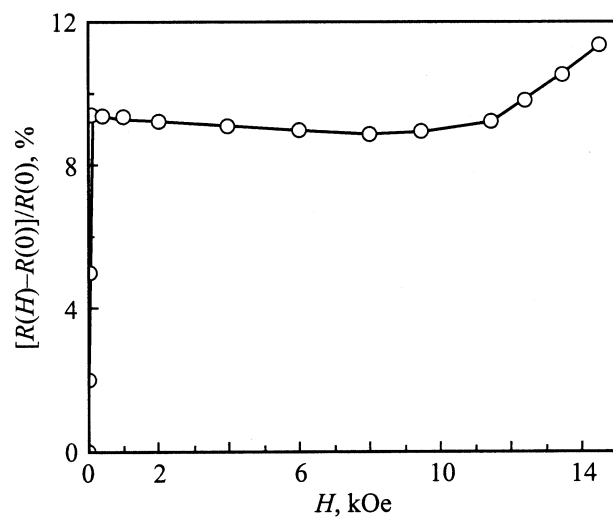
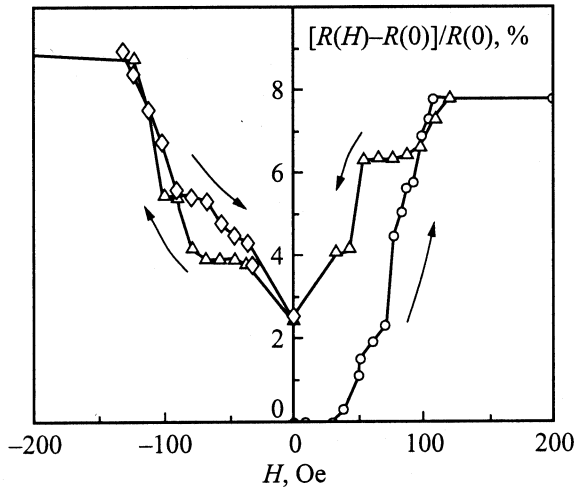
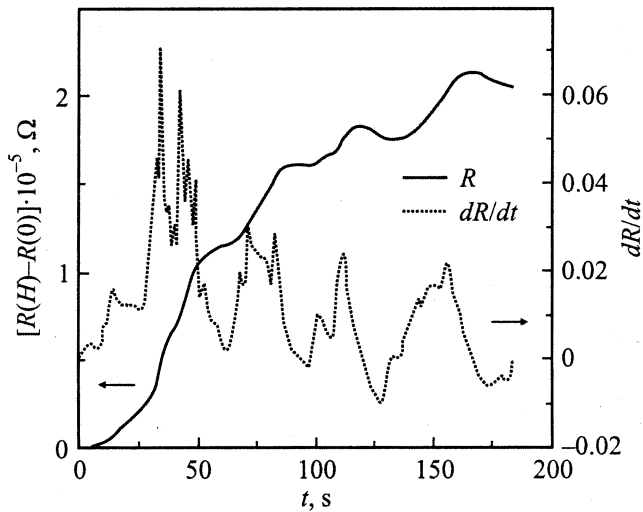


Рис. 3. Полевая зависимость магнитосопротивления образца ( $x = 0.45$ ) после предварительной обработки в поле  $H > 10$  кОе.



**Рис. 4.** Полевая зависимость ПМС для образца с  $x = 0.5$  в слабых магнитных полях после предварительной обработки в поле  $H > 10$  кОе. Стрелками показано направление изменения магнитного поля.



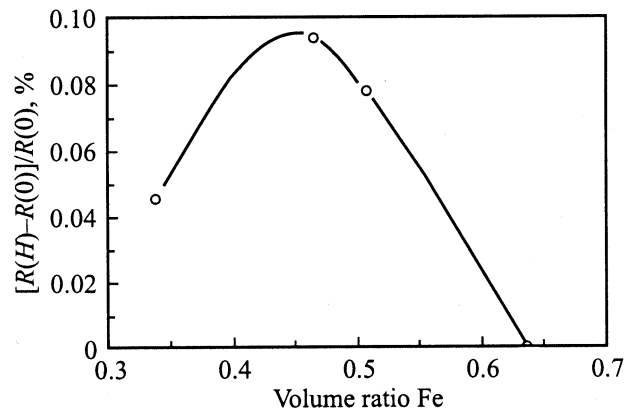
**Рис. 5.** Зависимость изменения сопротивления  $R(H = -100 \text{ Ое}) - R(H = -90 \text{ Ое})$  от времени после ступенчатого уменьшения магнитного поля от  $-100$  до  $-90$  Ое (см. рис. 3) и ее первая производная (пунктир).

Более подробное исследование зависимости ПМС от магнитного поля при последовательном ступенчатом увеличении и уменьшении поля в диапазоне от  $-100$  до  $100$  Ое и при изменении его направления обнаружило наличие нескольких воспроизводимых ступенек и гистерезиса (рис. 4). Изменение сопротивления во времени после ступенчатого изменения магнитного поля также происходило в некоторых случаях не плавно, а скачками. Такие скачки проводимости лучше наблюдались при полях, которым соответствовали резкие изменения магнитосопротивления на рис. 4. На рис. 5 приведены подобная зависимость сопротивления от времени

и ее производная, которая была зарегистрирована после ступенчатого уменьшения магнитного поля от  $-100$  до  $-90$  Ое, когда снималась полевая зависимость магнитосопротивления, показанная на рис. 4.

Была исследована зависимость величины ПМС от объемного содержания железа в образцах при фиксированной величине поля  $H = 100$  Ое. Максимальное изменение магнитосопротивления наблюдалось при объемной доле железа  $x \approx 0.45$  (рис. 6).

**2. Интерпретация эффекта ПМС в слабом магнитном поле, по нашему мнению, должна предполагать наличие в данной системе доменных структур с достаточно большими магнитными моментами, способными ориентироваться в слабых магнитных полях. Действительно, магнитное поле  $H \approx 100$  Ое недостаточно велико для заметной ориентации магнитных моментов СПМ-частиц железа. Можно предположить, что за этот эффект ответственны домены в ферромагнитных (ФМ) областях, которые образуются в местах наличия в нанокompозите кластерных структур из частиц железа. В принципе наночастицы в подобном кластере могут даже не соприкасаться. Если магнитные моменты этих наночастиц достаточно сильно взаимодействуют между собой и выстраиваются в определенном порядке, то подобный „магнитный“ кластер может образовать в нанокompозите ФМ-область, состоящую из одного или нескольких доменов. Причем каждый из доменов или кластеров-доменов представляет собой группу наночастиц, обладающую сравнительно большим суммарным магнитным моментом, способным ориентироваться как целое в слабых магнитных полях. Для ориентации магнитных моментов СПМ-наночастиц железа с размером  $\sim 50 \text{ \AA}$  необходимы поля  $\sim 10$  кОе, поэтому для выстраивания магнитного момента кластера-домена в магнитном поле  $\sim 100$  Ое число наночастиц в таком кластере должно быть  $\sim 100$ . Одновременное сосуществование ФМ- и СПМ-компонент в нанокompозитах Fe/SiO<sub>2</sub> и Ni/SiO<sub>2</sub> при достаточно большой концентрации СПМ-частиц в диапазоне  $x = 0.3-0.5$ , т.е. выше некоторой пороговой величины, при которой происходит**



**Рис. 6.** Зависимость ПМС от объемной доли железа в поле  $H = 100$  Ое.

образование кластеров, но ниже порога перколяции, наблюдалось, например, в [4,5]. При этом при  $x > 0.3$  происходило резкое изменение магнитных свойств нанокompозитов из-за образования кластеров. В то же время наночастицы железа с достаточно малым размером, не входящие в кластеры и не взаимодействующие между собой, остаются суперпарамагнитными при комнатной температуре.

ПМС впервые появляется в полях  $H > 10$  kOe (рис. 1), и для наблюдения этого эффекта в слабых полях  $H < 100$  Oe необходимо предварительно обработать образцы в полях  $H > 10$  kOe. Можно предположить, что в сильных магнитных полях при полном выстраивании магнитных моментов наночастиц происходит формирование ФМ-порядка в кластерных образованиях. Окончательно доменная структура в ФМ-областях, по-видимому, формируется после того, как образцы дополнительно несколько раз подвергаются воздействию слабого поля  $H \approx 100$  Oe с изменением его направления, что, очевидно, способствует некоторой разориентации магнитных моментов доменов. При этом величина ПМС в слабых полях увеличивается до некоторого постоянного значения (вплоть до  $\sim 10\%$ ). Тот экспериментальный факт, что при отсутствии магнитного поля эффект ПМС исчезает через  $\sim 3$  суток при комнатной температуре, можно объяснить тем, что магнитные моменты наночастиц, входящих в домен, со временем постепенно разупорядочиваются под действием комнатной температуры, но более медленно, чем в случае СПМ-частиц, и домен перестает существовать. Взаимодействие между наночастицами, образующими домен, накладывает дополнительный потенциальный барьер для вращения момента частицы под действием температуры, вследствие чего „распад“ домена может происходить в течение нескольких дней. Время распада доменов определяет время существования эффекта ПМС в слабых полях, после чего образцы необходимо снова подвергать обработке в сильном магнитном поле, чтобы заново сформировать домены.

Заметим, что за упорядоченное расположение магнитных моментов наночастиц в кластере-домене может быть ответственно дипольное взаимодействие. Энергия магнитного дипольного взаимодействия между наночастицами Fe с числом атомов  $N \sim 4 \cdot 10^3$  и  $d \sim 50$  Å (если на один атом железа приходится момент  $\approx 2.2\mu_B$ ,  $\mu_B$  — магнетон Бора) составляет  $\mu^2/d^3 \sim 5 \cdot 10^{-14}$  erg, что соответствует температуре около 360 K. Действительно, поскольку в нашем случае эффект ПМС в слабых полях исчезает через  $\sim 3$  суток при комнатной температуре, можно предположить, что для исследованных образцов температура разупорядочения ФМ-области (аналог температуры Кюри для ФМ-кластеров в данной системе), при которой домены распадаются на СПМ-частицы, близка к комнатной температуре. Согласно теории молекулярного поля Вейса, в ферромагнетиках можно оце-

нить аналог молекулярного поля для кластера-домена [6]

$$H_W = 4kT_c/\mu \approx 10^4 \text{ Oe},$$

где  $T_c \sim 300$  K — температура, при которой разрушается упорядоченное расположение моментов наночастиц в кластере-домене в нашем случае (аналог температуры Кюри),  $\mu \sim 10^3\mu_B$  — магнитный момент наночастицы. Эта оценка согласуется с нашим предположением, что в полях  $H > 10$  kOe происходит формирование доменов на основе кластеров из наночастиц.

Такая трактовка ПМС позволяет объяснить результаты измерений полевой и временной зависимостей магнитосопротивления в области слабых магнитных полей (рис. 4, 5). Скачки проводимости на указанных зависимостях в этом случае по аналогии со скачками Баркгаузена в намагниченности могут быть связаны с перестройкой магнитных моментов доменов, которые ведут себя подобно доменам в ферромагнетиках. Намагниченность отдельных ФМ-кластеров может эффективно влиять на магнитосопротивление всего образца из-за ограниченного числа путей прыжковой проводимости в данной системе, которая находится ниже порога перколяции. Отметим также, что в исследованных нанокompозитах доля частиц в ФМ-областях по сравнению с СПМ-областями достаточно мала, по-видимому меньше 10%, так как в мессбауэровских спектрах образцов с точностью до 10% не было зарегистрировано линий, обусловленных магнитным расщеплением.

Таким образом, по нашему мнению, за эффект ПМС в полях  $H < 100$  Oe ответственна ориентация магнитных моментов ФМ-кластеров-доменов. В полях  $100 \text{ Oe} < H < 10 \text{ kOe}$  моменты доменов полностью выровнены и ПМС достигает насыщения. В этих полях, как уже упоминалось, изменения магнитосопротивления обусловлены эффектом ОМС, который объясняется спин-зависимым туннелированием между СПМ-частицами. СПМ-частицы находятся в межкластерных областях исследованных образцов и составляют большую часть частиц. В полях  $H > 10$  kOe наблюдаются и ОМС, и ПМС. Причем ПМС в этих полях можно объяснить как ростом уже существующих доменов, так и образованием новых.

Изотропное ПМС в гранулированных пленках с магнитными наночастицами, насколько известно авторам, ранее не наблюдалось. Вопрос о теоретической интерпретации знака эффекта ПМС, по нашему мнению, остается открытым. Заметим, например, что при рассмотрении механизма ОМС в нанокompозитах в [7] было отмечено, что объяснение ОМС, предложенное в [8] и основанное на добавочной магнитной энергии, которую должен приобретать или терять электрон при спин-зависимом туннелировании между частицами с противоположными магнитными моментами, на самом деле должно приводить к ПМС. Для детальной интерпретации механизма ПМС в металл-диэлектрических нанокompозитах необходимы дальнейшие исследования.

Таким образом, для гранулированных пленок на основе наночастиц железа в диэлектрической матрице впервые обнаружен эффект большого ПМС (до 10%) в слабых магнитных полях  $\sim 100$  Ое при комнатной температуре. Природа и характерные особенности ПМС, по нашему мнению, требуют учета роли ферромагнитных кластерных образований наночастиц, находящихся в окружении СПМ-наночастиц железа.

Авторы выражают благодарность В.М. Черепанову за измерения мессбауэровских спектров образцов и А.Н. Лагарькову за поддержку данной работы.

## Список литературы

- [1] J.L. Gittleman, Y. Goldstein, S. Bozovski. *Phys. Rev. B* **5**, 3609 (1972).
- [2] A. Milner, A. Gerber, B. Groisman, M. Karpovsky, A. Gladkikh. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 475 (1996).
- [3] Б.А. Аронзон, А.Е. Варфоломеев, Д.Ю. Ковалев, А.А. Ликальтер, В.В. Рыльков, А.К. Сарычев, М.В. Седова. *ФТТ* **41**, 6, 944 (1999).
- [4] G.N. Kakazei, A.F. Kravets, N.A. Lesnik, M.M. Azevedo, Y.G. Pogorelov, J.B. Sousa. *J. Appl. Phys.* **85**, 8 5654 (1999).
- [5] J.G. Lin, C.Y. Huang, H. Sang, Y.W. Du, X. Yan. *IEEE Trans. Magn.* **34**, 375 (1998).
- [6] С.В. Тябликов. Методы квантовой теории магнетизма. Наука, М. (1975). 527 с.
- [7] J. Inoue, S. Maekawa. *Phys. Rev. B* **53**, 18, 927 (1996).
- [8] J.S. Helman, B. Abeles. *Phys. Rev. Lett.* **37**, 21, 1429 (1976).