

ЭФФЕКТ ГИГАНТСКОГО ОТРИЦАТЕЛЬНОГО МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЯ В КОМПОЗИТНОЙ СИСТЕМЕ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ Fe_3O_4 В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

А.Е.Варфоломеев¹⁾, А.В.Волков*, Д.Ю.Годовский, Г.А.Капустин,
М.А.Москвина*

Российский научный центр "Курчатовский институт"
123182 Москва, Россия

*Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова
119899 Москва, Россия

Поступила в редакцию 27 ноября 1997 г.

Синтезированы проводящие полимерные композиты на основе нанокристаллов Fe_3O_4 в матрице из поливинилового спирта. Исследованы вольт-амперные характеристики, намагниченность и магнитосопротивление нанокompозитов, в частности, наблюдался эффект гигантского отрицательного магнитосопротивления. Уменьшение сопротивления при комнатной температуре достигало 10% в поле 10 кЭ.

PACS: 72.80.Tm, 73.61.Tm, 75.70.Pa

Явление гигантского отрицательного магнитосопротивления (ГМС) первоначально было обнаружено в многослойных магнитных структурах [1]. Позже оно наблюдалось также в гранулярных магнитных пленках, которые состоят из частиц магнитного металла (Fe, Co, Ni) в матрице из немагнитного металла [2, 3] или в диэлектрической матрице (например, SiO_2) [4, 5]. Считается, что в случае системы наночастиц магнитного металла в матрице из немагнитного металла ГМС обусловлена добавочным рассеянием спин-поляризованных носителей заряда, которое зависит от взаимной ориентации магнитных моментов наночастиц [6]. В случае диэлектрической матрицы ГМС объясняется спин-зависимым туннелированием между магнитными наночастицами [7]. Однако окончательно природа ГМС в гранулярных системах не выяснена.

Методика получения полимерных композиций, содержащих окислы железа (магнетит Fe_3O_4 и Fe_2O_3), основана на проведении *in situ* реакций в объеме набухших полимерных матриц. Магнетит содержит железо со степенью окисления +2 и +3 в соотношении 1 : 2, поэтому для его получения необходимо использовать смесь солей двух- и трехвалентного железа. Нанокompозиции полимер – окись железа получались обработкой пленок поливинилового спирта (ПВС), содержащих смесь солей $FeCl_2$ и $FeCl_3$, раствором щелочи (4н NaOH). Продолжительность обработки составляла 12 ч. Для приготовления пленок ПВС, содержащих соли железа, смешивали водные растворы ПВС и солей $FeCl_2$ и $FeCl_3$, взятых в мольном соотношении 1 : 1. Концентрация ПВС в результирующем растворе составляла 4 вес.%. Пленки получали методом полива раствора ПВС – $FeCl_2/FeCl_3$ на стеклянную подложку. Реакция между иммобилизованными в объеме полимерной матрицы ионами железа (координационно связанными с гидроксильными группами ПВС) и OH^- группами щелочи приводит в конечном счете к формированию наночастиц окислов железа. Внешне

¹⁾ e-mail: aev@oimrds.kiae.su

это проявляется в появлении у пленок интенсивной окраски от желто-коричневой (характерной для Fe_2O_3) до черной (Fe_3O_4). Наиболее черно окрашенные образцы (с максимальным содержанием Fe_3O_4) получались при использовании смеси FeCl_2 и FeCl_3 с мольным соотношением 1:1. Использование стехиометрической смеси с мольным отношением 1:2 приводит к снижению содержания Fe_3O_4 в композиции в связи с окислением Fe^{2+} кислородом воздуха до Fe^{3+} в процессе сушки образца (3 – 4 дня при 20°C). Содержание окиси железа в композиции определялось термогравиметрическим методом на приборе "Mettler TA-4000". Содержание Fe_3O_4 в исследованных образцах составляло до 150 вес.% (или 24 об.%). При этой концентрации удалось наблюдать проводимость нанокompозита. Образцы для исследований представляли собой пленку толщиной 100 мкм размером 2×2 мм с контактами, нанесенными серебряной пастой. Средний размер частиц в композите, оцененный по полуширине рентгеновского рефлекса, составлял $\approx 100 \text{ \AA}$. Оценка концентрации частиц Fe_3O_4 в исследованных образцах с концентрацией 24 об.% дает величину $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

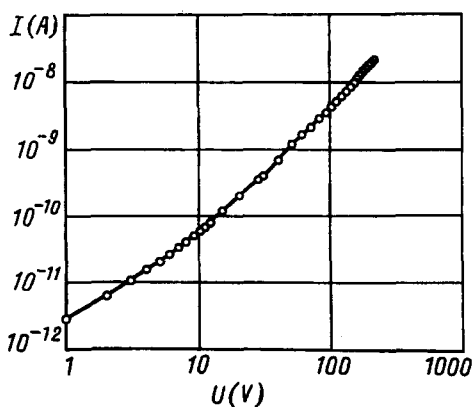


Рис.1. Вольт-амперная характеристика

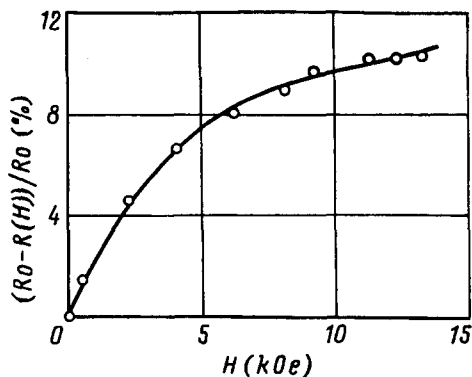


Рис.2. Зависимость магнитосопротивления от магнитного поля

Вольт-амперная характеристика (ВАХ) была исследована с помощью электрометра В7-30 до напряжения 300 В (рис.1). В двойном логарифмическом масштабе ВАХ аппроксимируется с двумя линейными участками, которые соответствуют степенным зависимостям тока от напряжения с показателями степени 1 и 2.05 ± 0.02 . Таким образом, начальный участок ВАХ носит линейный омический характер, а при больших напряжениях – квадратичный, что характерно для инжекционных токов, ограниченных объемным зарядом, без учета влияния ловушек. По величине напряжения, при котором происходит переход от омической проводимости к инжекционной, и по величине проводимости в омической области $\sigma = 3 \cdot 10^{-11} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ можно оценить концентрацию равновесных носителей заряда n и их эффективную дрейфовую подвижность μ [8]:

$$V_g = enL^2/\epsilon, \quad \sigma = \mu ne. \quad (1)$$

Здесь $V_g = 10 \text{ В}$ – напряжение, при котором происходит переход от закона Ома к безловушечному квадратичному закону; L – расстояние между контактами; ϵ – диэлектрическая проницаемость нанокompозита. Оценка дает значение равновесной

концентрации носителей $n \approx 6 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$ и эффективной дрейфовой подвижности $\mu \approx 0.1 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$.

Магнитосопротивление было исследовано вплоть до полей 14 кЭ при различных ориентациях образца относительно направления магнитного поля и при напряжении на образце 100 В, что соответствует режиму инжекции носителей. Типичное сопротивление образцов было около $2 \cdot 10^9 \text{ Ом}$. Знак изменения сопротивления в магнитном поле был отрицательный. Зависимость магнитосопротивления, определенного как $[R(H=0) - R(H)]/R(H=0)$, от поля носит нелинейный характер с выходом на насыщение при больших полях (рис.2). Ее значение в магнитном поле 10 кЭ достигало величины 10 – 12%, при этом абсолютная величина изменения сопротивления в магнитном поле составляла $2 \cdot 10^8 \text{ Ом}$. Заметим, что эта величина много больше, чем в гранулярных системах на основе наночастиц Co и Ni в матрице SiO₂. ГМС в этих системах в поле 10 кЭ составляла 4.5% и 0.6%, соответственно [4, 5]. Магниторезистивная чувствительность в нашем случае при низких полях составляла 2 – 3%/кЭ. Наблюдалась небольшая анизотропия магнитосопротивления. При магнитном поле, перпендикулярном направлению тока, насыщение магнитосопротивления происходило в меньших полях, $\sim 6 \text{ кЭ}$, и имело меньшую величину. Интересно, что в режиме, близком к омическому (при напряжении на образце 15 В), величина ГМС была в несколько раз меньше ($\approx 2\%$), чем в режиме инжекции. Увеличение ГМС при повышении напряжения может быть связано с тем, что при инжекции смещается квазиуровень Ферми и увеличивается степень поляризации носителей $(D_{\uparrow} - D_{\downarrow})/(D_{\uparrow} + D_{\downarrow})$, где D_{\uparrow} – плотность состояний для носителей с соответствующим спином.

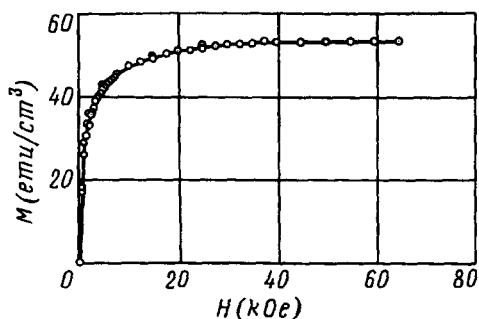


Рис.3. Зависимость намагниченности от магнитного поля

Была исследована также зависимость намагниченности M от магнитного поля (рис.3). Измерения проводились в импульсном магнитном поле до 70 кЭ за время $\approx 10^{-2} \text{ с}$. Отсутствие гистерезиса на кривой намагничивания и медленный выход на насыщение в полях $> 10 \text{ кЭ}$ указывают на то, что в нашем случае наночастицы Fe₃O₄ находятся в суперпарамагнитном состоянии при комнатной температуре [9]. По намагниченности насыщения можно оценить магнитный момент, приходящийся на одну "молекулу" Fe₃O₄ в наночастице, $\approx 1.98 \mu_B$ (где μ_B – магнетон Бора). Для сравнения в объемном Fe₃O₄ на одну "молекулу" приходится $(4.03 - 4.08) \mu_B$ [10]. Таким образом, даже в полях $\sim 70 \text{ кЭ}$ за время наблюдения $\approx 10^{-2} \text{ с}$ почти половина частиц находится в суперпарамагнитном состоянии.

По зависимостям магнитосопротивления и намагниченности от магнитного поля была построена зависимость магнитосопротивления от намагниченности. Эта зави-

симось аппроксимируется квадратичной функцией:

$$[R(H = 0) - R(H)]/R(H = 0) = (60 \pm 1.6) \cdot 10^{-6} \cdot M^2 \quad (2)$$

здесь M – намагниченность в ед. СГСМ/см³. Такой характер зависимости совпадает с теоретическими и экспериментальными результатами по ГМС в гранулярных системах [5, 7].

Насколько нам известно, эффект ГМС в композитах на основе нанокристаллов ферритов в полимерной матрице до этого не наблюдался. Природу ГМС в нашем случае можно объяснить, как и в случае системы наночастиц магнитного металла в диэлектрической матрице, туннелированием носителей заряда, которое зависит от взаимной ориентации магнитных моментов наночастиц ферритмагнетика [7].

Данная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 96-03-32397а).

-
1. M.N.Baibich, J.M.Broto, A.Fert et al., Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988).
 2. A.E.Berkowitz, J.R.Mitchell, M.J.Cavey et al., Phys. Rev. Lett. **68**, 3745 (1992).
 3. J.Q.Xiao, S.Jiang, and C.L.Chien, Phys. Rev. Lett. **68**, 3749 (1991).
 4. J.I.Gittelman, Y.Goldstein, and S.Bozovsky, Phys. Rev. B **5**, 3609 (1972).
 5. A.Milner, A.Gerber, B.Groisman et al., Phys. Rev. Lett. **76**, 475 (1996).
 6. R.E.Camley and J.Barnas, Phys. Rev. Lett. **63**, 664 (1989).
 7. J.Inoue and S.Maekawa, Phys. Rev. B **53**, 927 (1996).
 8. M.A.Lampert and P.Mark, *Current injection in solids*, New York and London: Academic Press, 1970.
 9. S.Morup, H.Topsoe, and J.Lipka, J. de Physique **37**, 287 (1976).
 10. А.С.Пахомов, Н.А.Смольков, *Ферриты*, в сб: Итоги науки, вып.4, М.: Изд-во АН СССР, 1962.