NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT XUYÊN NGẦM Ở CÁC MÀNG MỎNG TỪ CÓ CẤU TRÚC KIỂU MTJ DẠNG HẠT Co-Al-O

Nguyễn Anh Tuấn[1], **Triệu Tiến Dũng**[1], **Nguyễn Thăng Long**[2],
[1] Viện Đào tạo quốc tế về Khoa học vật liệu (ITIMS), trường Đại học Bách khoa Hà Nội
E-mail: tuanna@itims.edu.vn
[2] Khoa Điện tử-Viễn thông, trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội

TÓM TẮT

Sự xuyên ngầm spin qua một cấu trúc MTJ kiểu dạng hạt ở các màng mỏng từ đơn lớp Co-Al-O với tỷ lệ thành phần Co khác nhau, trong khoảng 8-42 % nguyên tử, đã được nghiên cứu thông qua một số phép đo về đặc trưng I-V và hiệu ứng từ điện trở xuyên ngầm (TMR), bên cạnh một số phép đo khác. Các khảo sát ở đây đã được thực hiện theo tỷ lệ thành phần Co và nhiệt độ ủ. Những quan sát chi tiết hơn về hiệu ứng xuyên ngầm cũng như đặc trưng *I-V* cho thấy có hiện tượng tích điện Coulomb ở các hạt Co trong qua trình xuyên ngầm, thể hiện qua các "bậc" Coulomb trên đặc trưng *I-V* và phổ xuyên ngầm điện tử. Ngoài ra các quan sát cấu trúc bề mặt ở hệ màng mỏng này cũng đã được thực hiện bằng sử dụng kính hiển vi đầu dò quét (SPM) có thêm chức năng hiển vi tunnel (STM) và đo phổ xuyên ngầm điện tử (ETS).

Keywords: MTJ kiểu dạng hạt (GMTJs); Từ điện trở xuyên ngầm (TMR); xuyên ngầm phụ thuộc spin (SDT); spintronics; phổ xuyên ngầm điện tử (ETS).

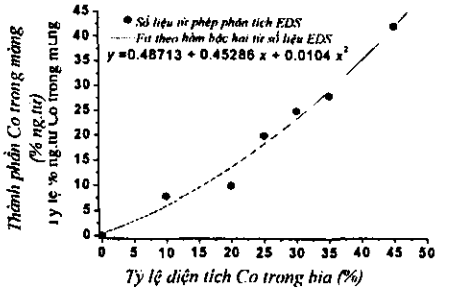
GIỚI THIỆU

Sau khi khám phá ra hiệu ứng từ điện trở khổng lồ (giant magnetoresistance, GMR) không lâu [2] [3], người ta nhận thấy các màng mỏng từ có cấu trúc dạng hạt, ở đó các hạt sắt từ nanô được phân tán trong nền cách điện không từ tính, ví dụ như Co-Al-O, Co-Mg-O,... cũng có sự vận chuyển điện tử phụ thuộc spin theo kiểu xuyên ngầm từ, nghĩa là có hiệu ứng *từ điện trở xuyên ngầm* (tunneling magnetoresistance, TMR) [10], [11]. Ở những hệ như vậy, các spin điện tử có thể xuyên ngầm giữa các hạt sắt từ cách ly nhau. Những hiệu ứng này đã góp phần hình thành và phát triển một hướng công nghệ mới đầy triển vọng ứng dụng và những tính chất vật lý mới liên quan đến spin điện tử. Đó là công nghệ *spintronics*.

Do sự phát triển phong phú các dạng cấu trúc khác nhau của kiểu tiếp xúc dị thể giữa sắt từ và không sắt từ nhằm điều khiển sự vận chuyển spin điện tử, để cho dễ phân biệt, hiện tại có thể gọi những cấu trúc gồm các hạt từ nano phân tán trong nền của chất điện môi là những cấu trúc *tiếp xúc xuyên ngầm từ kiểu dạng hạt* (granular magnetic tunnel junction, GMTJ) khác với những cấu trúc *tiếp xúc xuyên ngầm từ kiểu lớp* (layered magnetic tunnel junction, LMTJ) trong đó hai lớp sắt từ cách nhau bằng một lớp điện môi mỏng làm rào thế (tương tự như một tụ điện). Trong thời gian gần đây tính chất vận chuyển kiểu xuyên ngầm phụ thuộc spin cũng đã được chú ý đến ở trong nước. Tuy nhiên những cấu trúc kiểu GMTJ hầu như chưa thu hút được sự chú ý ngoài một số nghiên cứu trên các cấu trúc LMTJ [12], [13]. Hiện nay đã có một số nghiên cứu chú ý hơn vào hệ GMTJ, như Co(hay Ni, CoNi)-Al-O [14]. Trong bài báo này chúng tôi trình bày những kết quả nghiên cứu mới về tính chất xuyên ngầm từ ở trong các cấu trúc GMTJ của hệ Co-Al-O. Sự tập trung vào những hệ kiểu GMTJ của chúng tôi còn nhằm mục đích tiếp cận tới một nhánh mới đang dần hình thành của spintronics [15]. Đó là công nghệ *nanospinics*, mà ở đó vấn đề *vận chuyển đơn spin* sẽ được quan tâm hàng đầu.

THỰC NGHIỆM VÀ KẾT QUẢ

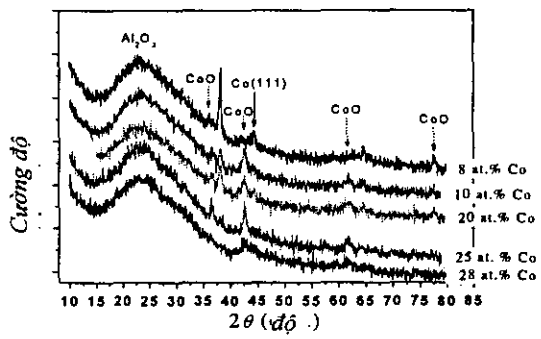
Các màng mỏng dạng hạt Co_x-Al-O để tạo ra cấu trúc GMTJ được chế tạo bằng phương pháp đồng phún xạ Co và Al_2O_3 ở nhiệt độ phòng lên trên đế thủy tinh, trong môi trường khí Ar. Thành phần Co trong màng (x % ng.từ) được điều chỉnh bằng tỷ lệ diện tích Co:Al_2O_3 ở trên bia. Các mẫu sau khi chế tạo được xử lý nhiệt trong chân không ~ 10^{-5} mbar ở 100-400°C trong 1 giờ. Chiều dày của màng mỏng nằm trong khoảng 150 -200 nm được xác định bằng phương pháp vạch mũi dò (Alpha-Step). Thành phần Co được xác định bằng đo phổ tán sắc năng lượng (EDS). Kết quả phân tích cho thấy thành phần Co trong màng thấp hơn so với tỷ lệ Co ở trong bia, và có thành phần là 8, 10, 20, 25, 28 và 42 % ng.từ tương ứng với tỷ lệ diện tích Co trên bia là 10, 20, 25, 30, 35 và 45 % (xem hình 1, trong đó điểm ở gốc 0 được cho thêm vào).



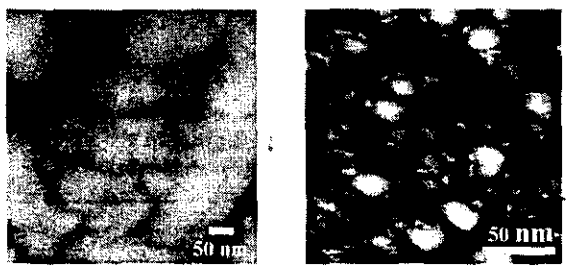
Hình 1: Quan hệ giữa tỷ lệ thành phần Co trong màng mỏng và tỷ lệ diện tích trên bia. Đường liền nét là đường fit theo hàm parabolic từ số liệu EDS.

Thành phần pha của các mẫu được kiểm tra bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) sử dụng bức xạ $\lambda_{CuK\alpha}$ = 1.5406 Å, dưới góc tới nhỏ 1°, góc nhiễu xạ được quét là 2θ = 10°-80°. Kết quả thu được đã chứng tỏ nền Al_2O_3 là vô định hình và trong mẫu hình thành phổ biến CoO, hầu như không quan sát thấy có vạch nhiễu xạ của Co (hình 2). Khi lượng Co tăng, tỷ phần CoO cũng tăng lên theo. Kết quả này phản ánh rằng Co có thể có kích thước rất nhỏ, chỉ vài nanômét và được bao bọc bởi lớp ôxýt CoO. Như vậy ở các hệ dạng hạt Co-Al-O, có lẽ các hạt từ có cấu trúc kiểu lõi-vỏ, tương ứng là Co-CoO, là phổ biến.

Để tìm hiểu khả năng quan sát thấy các hạt nanô Co (hay Co-CoO), các mẫu Co-Al-O đã được xử lý (tẩm thực) bằng dung môi $1NH_4OH:1H_2O_2:3H_2O$ nhằm ăn mòn chọn lọc đối với Al_2O_3, sau đó sử dụng kính hiển vi đầu dò quét (SPM) đa chức năng để quan sát. Hình 3a cho thấy hình thái bề mặt của một màng Co-Al-O chưa qua tẩm thực, và hình 3b là của mẫu đã qua tẩm thực. Các hạt sáng màu nổi rõ sau tẩm thực có kích thước có thể lớn hơn 20 nm (vì chỉ quan sát thấy phần phía trên của hạt bị lộ ra). Tuy nhiên rất khó xác định được chắc chắn đây có phải là hạt Co hay không. Nếu đây là các hạt có cấu trúc gồm lớp CoO bao bọc lõi Co ở bên trong thì việc sử dụng phép vi phân tích EDS cũng không thể cho biết rõ hơn vì những hạt này đều có thể cho thấy có mặt cả Co và O giống như khi chỉ có hạt Co nằm trong nền Al_2O_3 mà không có lớp vỏ CoO. Tuy nhiên các phép đo từ đã xác nhận sự có mặt của Co ở tất cả các mẫu.

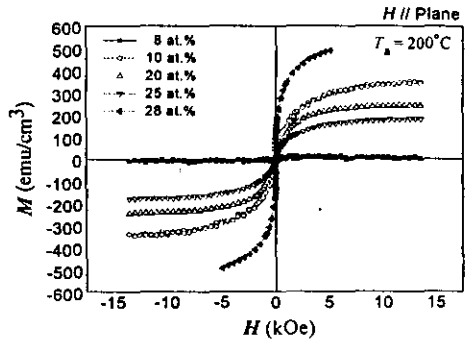


Hình 2: Giản đồ XRD của các mẫu Co_x-Al-O với x = 8, 10, 20, 25 và 28.



Hình 3: a) Ảnh STM của bề mặt một mẫu Co-Al-O khi chưa được tẩm thực. b) Ảnh STM của bề mặt mẫu sau khi tẩm thực ăn mòn chọn lọc đối với Al_2O_3.

Các phép đo đường từ trễ đối với các màng mỏng Co_x-Al-O được thực hiện ở nhiệt độ phòng bằng từ kế

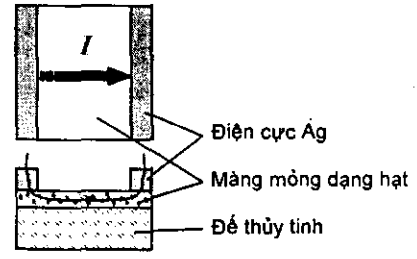


Hình 4: Đường từ trễ của các màng mỏng Co_x-Al-O trong đó x = 8, 10, 20, 25, 28, được ủ trong 1 giờ tại nhệt độ 200°C.

mẫu rung (VSM). Tương tự như trường hợp các màng mỏng từ dạng hạt nền kim loại đã nghiên cứu trước đây [5], các đường từ trễ thu được ở hệ Co-Al-O cũng thể hiện tính chất từ phụ thuộc vào lượng Co. Cụ thể ở trong trường hợp này là đã quan sát thấy tính chất nghịch từ rõ rệt khi x chỉ cỡ vài phần trăm nguyên tử Co, tính chất giống với thuận từ khi x nằm trong khoảng 5–10 % ng.tử, tính chất siêu thuận từ ứng với x ~ 10-30 %, và tính hỗn hợp giữa siêu thuận từ và sắt từ khi x > 30 % (hình 4). Các mẫu với thành phần x trong khoảng nêu trên, trước và sau khi được xử lý ở các nhiệt độ từ 100 – 300°C, vẫn phản ánh tính chất này với lực kháng từ H_C < 100 Oe, ngoại trừ trường hợp khi ủ ở nhiệt độ 400°C đã có biểu hiện của tính sắt từ nổi bật với H_C > 100 Oe.

Khảo sát sự xuyên ngầm trong các màng mỏng Co-Al-O được tiến hành theo cấu hình như trình bày ở hình 5 tương ứng với dòng xuyên ngầm nằm trong mặt phẳng mẫu. Hình 6 là ví dụ về kết quả đo được hiệu ứng TMR ~ 2% ở mẫu có thành phần 25 % ng.tử Co sau khi ủ ở 300°C trong 1 giờ dưới tác dụng của thế hiệu dịch (bias) là 10 V. Các khảo sát ở đây được thực hiện trong cả hai trường hợp khi hướng của từ trường tác dụng song song và vuông góc với phương của dòng xuyên ngầm đều cho thấy có cùng dạng với đường đặc trưng TMR ở hình 6.

Tính chất điện và vận chuyển điện tích trong các màng mỏng dạng hạt Co-Al-O cũng được khảo sát dựa trên các cấu hình đo ngang như trình bày ở hình 5, gồm

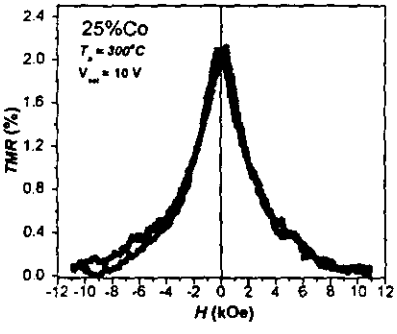


Hình 5: Sơ đồ cấu tạo của mẫu dùng trong các phép đo CIS và TMR trong đó hướng điện trường song song với bề mặt mẫu (các hình nhìn thẳng và cạnh).

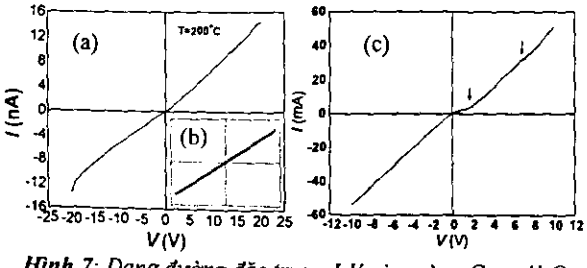
các phép đo các đường đặc trưng *I-V* và *CIS* trong cả hai trường hợp có và không có từ trường ngoài. Hình 7 là một kết quả ví dụ về đặc trưng *I-V* đo được của màng mỏng Co_{20}-Al-O. Đường đặc trưng *I-V* của tất cả các mẫu khi đo trong vùng điện áp thấp, một vài trăm milivôn, đều có dạng đường thẳng với dòng đo được chỉ một vài chục picôampe (10^{-12} A = pA) (hình 7b). Khi đo trong vùng điện áp cao, ví dụ tới 20 V (khoảng cách giữa 2 điện cực trong cấu hình đo ở hình 5 là khá lớn, từ 5-10 mm, nên khoảng điện áp này còn ở xa ngưỡng đánh thủng điện môi theo phương ngang), các đường cong *I-V* quan sát được không còn tuyến tính nữa (hình 7a), với dòng lớn hơn rất nhiều so với trường hợp đo ở vùng điện áp thấp: khoảng một vài chục nanôampe (10^{-9}A = nA). Ngoài ra một số khảo sát những mẫu như vậy đã thấy xuất hiện những đặc điểm kiểu "bậc thang" trên đường đặc trưng *I-V* (xem hình 7c).

Khảo sát phổ trở kháng phức *Z*(Hz) đối với các màng mỏng Co-Al-O ở vùng tần số 1-10 kHz đã cho thấy rất rõ có những biểu hiện của đặc trưng đa cung, như một ví dụ trình bày ở hình 8. Ở đây có thể thấy rõ những đoạn cung đã khép kín hay còn hở ở phía tần số thấp (ứng với trở kháng thực cao). Như vậy việc xử lý nhiệt có ảnh hưởng khá mạnh tới độ cách điện của hệ dạng hạt.

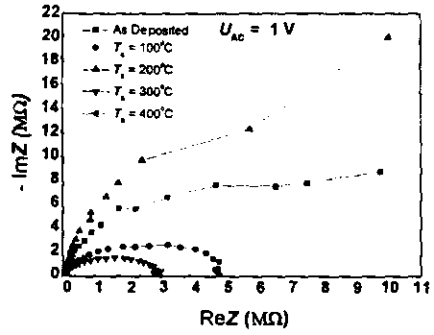
Để đo phổ xuyên ngầm điện tử (ETS) bằng hiển vi STM, thực chất cũng là đặc trưng *I-V*, mẫu được chuẩn bị dưới dạng đo theo cấu hình dòng vuông góc như mô tả ở hình 9 (khác với cấu hình dòng nằm trong bề mặt màng mỏng ở hình 5). Khảo sát này cho phép thu được phổ các dòng xuyên ngầm ở từng vị trí khác nhau trên bề mặt mẫu qua đầu dò quét (tip) dẫn điện của hiển vi STM (trong khi với cấu hình ở hình 5 chỉ đo được đặc



Hình 6: Đường đặc trưng TMR của màng mỏng Co_{25}-Al-O đã được xử lý nhiệt ở 300°C trong vòng 1 giờ. Phép đo được thực hiện ở nhiệt độ phòng và thế hiệu dịch đặt vào mẫu là 10 V.

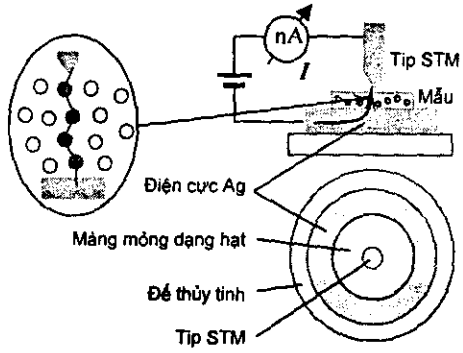


Hình 7: Dạng đường đặc trưng I-V của màng Co_{20}-Al-O sau khi ủ ở 200 °C được đo ở vùng điện áp cao, tới 20 V (a), đo ở vùng điện áp thấp, 100 mV (b), và ghi nhận được các bậc nhảy (c).



Hình 8: Phổ CIS (các đường Nyquist) của màng mỏng Co_{25}-Al-O được ủ ở các nhiệt độ khác nhau được đo với thế hiệu dịch là 1 V.

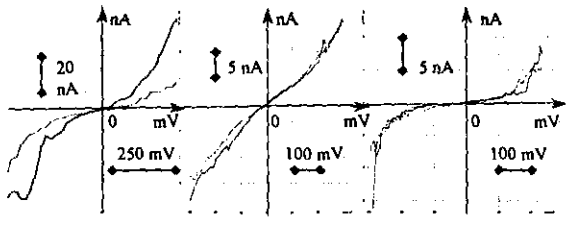
trưng *I-V* tổng hợp trên toàn mẫu). Do đó về nguyên tắc phương pháp này có thể ghi nhận được dòng xuyên ngầm ở từng nơi nghi là hạt Co. Hình 10 là một phổ ETS ghi nhận được từ màng có lượng Co thấp, Co_8-Al-O, đã được tẩm thực chọn lọc đối với Al_2O_3. Có 3 vị trí khác nhau để đo phổ ETS trình bày ở trên hình 10 được cho là của hạt Co hay Co-CoO. Mỗi vị trí đều được đo theo hai chiều quét điện áp. Nhận thấy rất rõ các đường quét đi và quét về không hoàn toàn trùng nhau, và điều đặc biệt hơn là tính chất không "trơn tru" ghi nhận được của các đường này (các đường đặc trưng *I-V* của các cấu trúc LMTJ thường có tính chất khá "trơn tru" [12]).



Hình 9: Sơ đồ cấu trúc của mẫu sử dụng cho các phép đo ETS tương ứng dòng xuyên ngầm chạy vuông góc với mặt phẳng mẫu.

THẢO LUẬN

Ở đây chúng tôi chỉ tập trung thảo luận chủ yếu về các kết quả liên quan đến các tính chất điện, từ và từ điện trở xuyên ngầm (TMR). Kết quả đo từ (xem hình 4) thể hiện rõ tính chất siêu thuận từ của các màng Co_x-Al-O khi tỷ lệ thành phần Co x = 10-30 % và với đặc trưng lực kháng từ rất nhỏ, dưới 100 Oe, đã chứng tỏ các hạt từ Co (hay Co-CoO) có kích thước đơn đômen và



Hình 10: Các đường đặc trưng của phổ điện tử xuyên ngầm (ETS) của màng mỏng Co_x-Al-O.

phân bố trong khoảng 10-50 Å [16]. Ngoài ra kết quả khảo sát tính chất từ ở nhiệt độ thấp ~ 120 K của mẫu có tỷ lệ Co cao, như 28 % ng.từ, cho thấy mẫu có tính sắt từ hoàn toàn, mặc dù ở nhiệt độ phòng mẫu này vẫn thể hiện tính siêu thuận từ điển hình, như thấy ở đường từ trễ tương ứng trong hình 4). Trong khi đó, với mẫu có thành phần Co 42 % ng.từ lại thể hiện tính sắt từ ngay ở nhiệt độ phòng.

Việc khảo sát TMR của các mẫu có thành phần Co và xử lý nhiệt khác nhau và đã nhận được giá trị TMR lên đến ~ 2 % dưới thế hiệu dịch 10 V đối với mẫu 25 % ng.từ Co được ủ trong 1 giờ ở 300°C (hình 6) cho thấy có thể đây là thành phần và chế độ xử lý hợp lý cho hiệu ứng TMR. Thành phần 25 % ng.từ Co được coi là gần với ngưỡng mà ở đó kích thước và khoảng cách giữa các hạt Co thể hiện tính sắt từ bắt đầu chiếm ưu thế.

Với tính chất điện, kiểu dẫn ohmic thể hiện qua dạng đường thẳng của đặc trưng *I-V* (hình 7b) cho thấy đó chỉ là dòng rò rất nhỏ (~ 10^{-12} A = pA) vì được đo ở nhiệt độ phòng. Dạng cong của đường đặc trưng *I-V* ghi nhận được đã chứng tỏ có sự xuyên ngầm qua toàn mẫu theo phương ngang. Tuy nhiên điều đó cũng chỉ phản ánh quá trình xuyên ngầm tổng hợp giữa hai điện cực ngoài mà không thể hiện được các quá trình diễn ra bên trong, giữa các hạt Co. Trong một số khảo sát ở khoảng điện áp trung gian đã ghi nhận được các đặc điểm đáng lưu ý như được chỉ ra bằng các mũi tên chỉ trong hình 7c. Đây có thể là đặc trưng cho kiểu *"bậc thang" Coulomb* (Coulomb staircase) ở nhiệt độ phòng trong một hệ dạng hạt [17]. Các "bậc thang" này xuất hiện là do hiệu ứng tích điện Coulomb trong các tiếp xúc xuyên ngầm rất nhỏ [18].

Đặc trưng đa cung quan sát thấy trong các đường phổ tổng trở CIS (hình 8) thể hiện độ dẫn tương ứng ở các phần khác nhau trong một hệ có cấu trúc dạng hạt, bao gồm bên trong hạt, lớp điện môi giữa các hạt, và các điện cực ngoài [19]. Đây là một trong những nét điển hình của kiểu dẫn điện trong những cấu trúc dạng hạt, do đó đã khẳng định thêm về cấu trúc dạng hạt và cơ chế xuyên ngầm giữa các hạt Co cách nhau bởi lớp điện môi Al-O.

Việc quan sát thấy phổ điện tử xuyên ngầm ETS trong các cấu trúc từ dạng hạt như đưa ra ở hình 10 cũng thể hiện quá trình sự xuyên ngầm giữa tip STM và các hạt kim loại ở bên dưới. Với những đặc trưng "gồ ghề" ở các phổ này có thể hiểu là dòng xuyên ngầm thực hiện sự "nhảy cóc" (hopping) qua một số hạt gần nhau nhất, hướng theo chiều từ điện cực đáy lên điện cực tip STM (đầu dò), hình thành nên những "kênh" xuyên ngầm vuông góc như được mô tả ở trong sơ đồ nhỏ bên trái của hình 9. Như thấy trên các phổ ETS ở hình 10, nếu như thực sự đây là phổ ETS ghi được trên các hạt Co, những đặc điểm "gập ghềnh" nêu trên được cho là những "bậc thang" Coulomb bởi các hiện tượng tích điện [20]. Có lẽ phổ ETS đầu tiên trong hình 10 là ghi nhận được từ những hạt Co nổi rõ trên bề mặt mẫu, còn phổ ở giữa ứng với vị trí khó có thể cho là của hạt Co, mà có thể là nơi có lớp Al_2O_3 dày bao phủ ở phía trên. Tuy nhiên, chưa thể đánh giá chắc chắn được những điều trên đây. Dù sao đây cũng là một kết quả cần được nhìn nhận về khả năng sử dụng kỹ thuật hiển vi STM để khảo sát, dò tìm không chỉ thành phần hóa học tại một điểm xác định trên bề mặt thông qua phổ đặc trưng ETS, mà còn dùng để nghiên cứu rộng rãi hiện tượng tích điện Coulomb nói chung, hiệu ứng chắn Coulomb nói riêng trong các cấu trúc nanô ở đó sử dụng sự vận chuyển đơn điện tử, trong đó có cả sự vận chuyển đơn spin (SSET).

KẾT LUẬN

Tóm lại, các cấu trúc kiểu GMTJ trên cơ sở Co-Al-O đã được chế tạo bằng phương pháp phún xạ catốt với một số tính chất nổi bật như sau. Co có cấu trúc dạng hạt nằm trong vùng đơn đômen với kích thước hạt phân bố từ một vài đến vài chục ăngstrom khi Co chiếm khoảng 10-30 % ng.từ; có thể có cấu trúc lõi-vỏ Co-CoO và được phân tán trong nền Al_2O_3 vô định hình, do đó thể hiện tính chất siêu thuận từ ở nhiệt độ phòng. Hiệu ứng từ điện trở ghi nhận được chứng tỏ có sự vận chuyển kiểu xuyên ngầm phụ thuộc spin, và có thể đạt giá trị TMR cao khi hệ có lượng Co khoảng 20-30 % ng.từ thể hiện tính chất siêu thuận từ tiêu biểu và tác dụng thế hiệu dịch thích hợp. Hệ cũng đã có những biểu hiện khá rõ của sự tích tụ Coulomb ở các hạt sắt từ nanô trong quá trình xuyên ngầm. Đây sẽ là cơ sở để nghiên cứu hiện tượng chắn Coulomb ứng dụng để vận chuyển

đơn spin điện tử.

Lời cảm ơn

Công trình được hỗ trợ về tài chính từ đề tài NCCB mã số 404906 và một phần từ đề tài mã số 410506. Các tác giả cũng cảm ơn sự giúp đỡ của bộ môn Vật lý và Công nghệ vật liệu điện tử thuộc Viện VLKT về những phép đo EDS, XRD và CIS.

Tài liệu tham khảo

[1] S. Barzilai, et. al., *Magnetic transport properties of granular cobalt films*, Phys. Rev. B, **23** (1981) 1809-1817.

[2] Peter Grünberg et. al., *Layered magnetic structure: evidence for antiferromagnetic coupling of Fe layers across Cr interlayer*, Phys. Rev. Lett. **57** (1986) 2442-2445.

[3] Albert Fert, et. al. *Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices*, Phys. Rev. Lett., **61** (1988) 2472-2475.

[10] H. Fujimori, et. al., *Tunnel-type GMR in metal-nonmetal granular alloy thin films*, Materials Science and Engineering B **31** (1995) 219-223.

[11] F. Guevara, et. al., *Magnetic properties of granular films for the composite system (permalloy/Al_2O_3)*, J. Magn. Magn. Mater. **140-144** (1995) 381-382.

[12] Nguyen Anh Tuan, et. al., *Determination of the barrier parameters of Al_2O_3 layer in MTJs by Simmons's and Brinkman's models*, Communication in Physics **16** (2006) 7-11.

[13] Nguyen Anh Tuan, et. al., *Electrical characteristics and Coulomb blockade in Co/Al_2O_3/NiFe MTJs*; J. Magn. Magn. Mater., **304** (2006) e321- e324.

[14] *a)* Lưu Văn Thiêm, *Màng mỏng từ dạng hạt nền không dẫn điện M – Al – O*, Luận văn cao học, viện ITIMS, 2006. *b)* Triệu Tiến Dũng, *Nghiên cứu sự xuyên ngầm phụ thuộc spin trong màng mỏng dạng hạt Co-Al-O*, Luận văn cao học, viện ITIMS, 2007.

[15] Nguyen Anh Tuan, et. al., *Recent studies on approach to nanospinics*, to print in Proceedings of the First International Workshop on Nanotechnology and Application (IWNA 2007), Vung Tau 2007.

[16] B.D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley Publishing Co., 1972, p. 386.

[17] H. Imamura, et. al., *Effect of Coulomb blockage on STM current through a granular film*, Phys. Rev. B **59** (1999) 5817 – 5825.

[18] Torsten Henning, *Charging effects in niobium nano- structures*, Ph.D. Thesis, Göteborgs Universitet, ISBN91-7197-746-5, ISSN0346-718X, cond-mat/ 9901308, Göteborgs, Sweden 1999.

[19] Y.J. Chen, et. al., *Role of grain boundaries on magnetoresistance of CrO_2-TiO_2 composites: impedance spectroscopy study*, J. Magn. Magn. Mater., **267** (2003) 152-160.

[20] S. Mitani, et. al., *Study on spin dependent tunneling and Coulomb blockade in granular systems with restricted tunneling paths*, Mate. Sci. Eng. B84 (2001) 120-125.