

12,05

## Магнитные и магниторезистивные свойства наногетероструктур $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}\text{—Al}_2\text{O}_3$

© Н.А. Каланда<sup>1</sup>, Г.Г. Горох<sup>2,3</sup>, М.В. Ярмолич<sup>1</sup>, А.А. Лозовенко<sup>2</sup>, Е.Ю. Канюков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> НПЦ НАН Беларуси по материаловедению,  
Минск, Беларусь

<sup>2</sup> Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
Минск, Беларусь

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет  
информационных технологий, механики и оптики,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kalanda@physics.by

(Поступила в Редакцию 14 мая 2015 г.)

В окончательной редакции 29 июля 2015 г.)

Разработана методика создания нанопористых матриц на основе анодного оксида алюминия для осаждения в них ферримагнитных наночастиц. Отработаны режимы нанесения тонких пленок ферромолибдата стронция, полученных ионно-плазменным методом, и исследованы их структура, состав, магнитные и магниторезистивные свойства. Установлено, что микроструктура и свойства пленок ферромолибдата стронция, нанесенных методом ионно-плазменного напыления, зависят от скорости напыления и температуры подложки. На основании измерения удельного электросопротивления наногетероструктур в магнитном поле обнаружено, что величина магнитосопротивления достигает 14% при  $T = 15$  К и  $B = 8$  Т, что обусловлено проявлением туннельного магнетосопротивления.

Работа выполнена при частичной поддержке ГПНИ РБ „Функциональные и композиционные материалы, наноматериалы“ на 2011–2015 гг. (задание 3.02), при поддержке Европейской программы FP7 (PIRSES-GA-2111-295273-NANEL).

### 1. Введение

С развитием современных микроэлектронных технологий и нанотехнологий на базе спинтронных материалов, а также расширением их возможностей и повышением свойств и характеристик формируемых тонкопленочных наногетероструктурных систем возрастают требования к техническим параметрам новых устройств спинтроники [1]. К наиболее перспективным материалам для создания слоистых магнитных структур, работающих на эффекте туннельного магнитосопротивления (ТМС) с использованием спинполяризованного электропереноса через интерфейсные границы разных сред, следует отнести соединение  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  со структурой двойного перовскита [2]. Это обусловлено тем, что ферромолибдат стронция (ФМС) обладает высоким значением температуры Кюри ( $T_c \sim 400\text{--}430$  К), большими величинами отрицательного магнитосопротивления ( $MR \sim 30\text{--}100\%$  при 4.2 К) и высокой степенью ( $\sim 100\%$ ) спиновой поляризации ( $P$ ) [3,4]. Кроме этого, ФМС имеет высокую электропроводность и удовлетворительную термическую стабильность при повышенных температурах в широком интервале парциальных давлений кислорода. При температуре выше  $T_c$  пленки ФМС находятся в парамагнитном состоянии с кубической структурой ( $Fm\bar{3}m$ ,  $Z = 2$ ), ниже которой образуется ферримагнитное упорядочение в тетрагональной структуре ( $I4/m$ ,  $Z = 2$ ), характеризующееся наличием цепочек  $\text{Fe}^{3+}\text{—O}^{2-}\text{—Mo}^{5+}$  со сверхструктурным упоря-

дочением катионов железа и молибдена [1,4]. При этом наличие антиструктурных дефектов ( $[\text{Fe}_{\text{Mo}}]$  и  $[\text{Mo}_{\text{Fe}}]$ ) разрушает сверхструктурное упорядочение из-за того, что ионы железа и молибдена могут находиться в различных спиновых состояниях ( $\text{Fe}^{2+,3+,4+}$ ,  $\text{Mo}^{6+,5+,4+}$ ), оказывая существенное влияние на магнитную структуру ФМС [5,6]. В результате этого в зависимости от концентрации точечных дефектов могут быть реализованы ферримагнитное (ФРМ), антиферромагнитное (АФМ) или смешанное магнитное (ФРМ–АФМ) состояния [7].

Наиболее подходящими для получения ферримагнитных нанокмозитов являются нанопористые матрицы анодного оксида алюминия (АОА), обладающие высокой упругостью, микротвердостью, износостойкостью при минимальных толщинах стенок, и слабо взаимодействующие с наноразмерными зёрнами различных соединений [8]. Использование низкопрофильной (с низким коэффициентом отношения длины поры к ее диаметру) диэлектрической матрицы АОА с расположенными перпендикулярно поверхности регулярными цилиндрическими порами для осаждения в них ферримагнитных наночастиц металлооксидного соединения  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  позволит создать наногетероструктурную систему с требуемыми и контролируемыми размерами и поверхностным регулярным праспределением массивов ферримагнитных нанокластеров. Это открывает широкие перспективы формирования магнитноупорядоченных систем с прогнозируемыми магниторезистивными свойствами.

Малый размер диэлектрической прослойки может приводить к квантовым эффектам при электротранспортном переносе во внешнем магнитном поле и будет способствовать появлению уникальных и чрезвычайно важных для практического применения свойств, как например туннельное магнитосопротивление. В этом случае структуру  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}\text{--Al}_2\text{O}_3$  без внешнего магнитного поля следует рассматривать как систему, состоящую из чередующихся магнитных зерен  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  с различной ориентацией намагниченности. Величина эффекта ТМС такой структуры зависит, как от степени спиновой поляризации в зернах, так и от относительного направления намагниченности зерен благодаря различным вероятностям прохождения носителей с противоположными ориентациями спина через туннельный барьер.

В настоящей работе для формирования структуры  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}\text{--Al}_2\text{O}_3$  использовали ионно-лучевое напыление пленок  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  на нанопористые матрицы анодного оксида алюминия. Однако их получение способами ионно-плазменного выпыления сопряжено с большими техническими трудностями. Так, получение пленок ФМС с контролируемыми магниторезистивными и магнитными характеристиками сопряжено с рядом трудностей методического характера, определяемых условиями напыления: температурой подложки ( $T_n$ ), скоростью нанесения пленки ( $v_n$ ) и условиями дополнительной термической обработки при контролируемом парциальном давлении кислорода. Для достижения этих целей необходимо совершенствовать способы синтеза пленок ФМС. В связи с этим синтез двойного перовскита в различных условиях и тщательный анализ результатов измерений магнитных и магниторезистивных свойств будет способствовать лучшему пониманию влияния микроструктуры и условий синтеза на процессы магнитного разупорядочения в структуре двойного перовскита. Более глубокое изучение магнитного беспорядка на нано- и микроуровне позволит управлять спиновым состоянием катионов железа, молибдена и соответственно физико-химическими свойствами ФМС, что приводит к большому интересу к двойным перовскитам с точки зрения их промышленных приложений [9]. В этом случае решение проблем, возникающих при разработке магнитоуправляемых устройств для электронной техники, обусловленных прежде всего поисками надежных методов синтеза, позволят воспроизводимым образом получать наногетероструктуры двойных перовскитов с диэлектрическими прослойками с требуемыми для микроэлектронной промышленности физико-химическими свойствами.

## 2. Структурные, магнитные и магниторезистивные свойства пленок $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$

Нанесение пленок ФМС толщиной  $\sim 1\ \mu\text{m}$  осуществляли методом ионно-плазменного напыления на ваку-

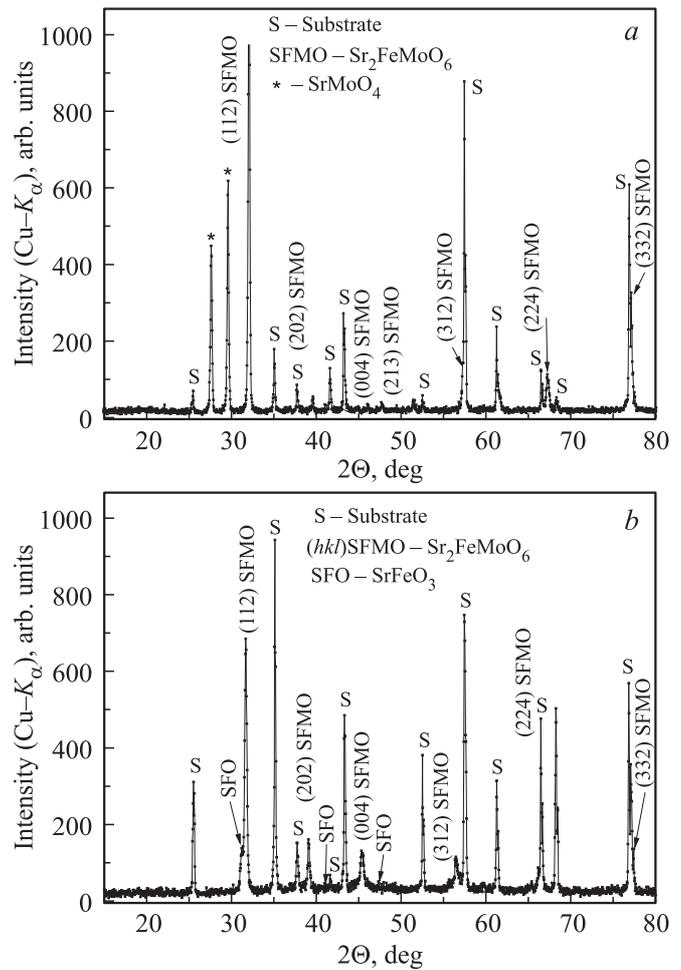
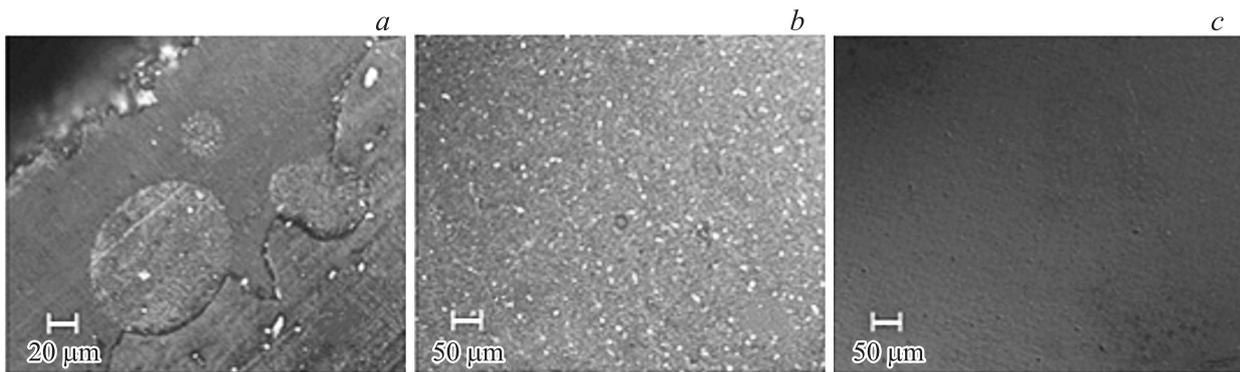


Рис. 1. Рентгеновские спектры пленок  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ , напыленных со скоростью  $v_n = 17\ \text{nm/min}$  (a) и  $v_n = 7\ \text{nm/min}$  (b) при  $T_n = 923\ \text{K}$ .

умной установке Z-400 фирмы „Leybold-Heraeus“, оснащенной безмасляной системой откачки на базе турбомолекулярного наноса. В качестве распыляемого материала использовали мишень из  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  диаметром 50 mm и толщиной 4 mm, распыляемую ионами аргона с энергией 1800–2400 eV при токе 30 mA на поликордовые подложки ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), с которыми пленки ФМС химически инертны и обладают высокой адгезией. В качестве исходных реагентов для изготовления мишеней состава  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  были использованы предварительно синтезированные сложные оксиды  $\text{SrMoO}_4$  и  $\text{SrFeO}_3$  в виде мелкозернистой шихты с размерами зерен  $\sim 600\ \text{nm}$ , что способствовало ускорению фазовых превращений при кристаллизации  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ . Температуру в термоустановках поддерживали с помощью регулятора температуры РИФ-101 и контролировали Pt–Pt/Rh(10%) термомпарой с точностью  $\pm 0.5\ \text{K}$ .

Фазовый состав продуктов твердофазного синтеза и степень сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена ( $P$ ) определяли на основании анализа дифракционных данных, полученных на уста-



**Рис. 2.** Микроструктура поверхности пленок  $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ , осажденных на поликоробовую подложку при скоростях напыления  $v$ , nm/min:  $a$  — 20,  $b$  — 17,  $c$  — 7 при  $T_n = 923$  К.

новке ДРОН-3 в  $CuK\alpha$ -излучении с использованием базы данных „ICSD-PDF2“ (Release 2000), программ „POWDERCELL“ и „FULLPROF“. Микроструктура, морфология зерен изучались методом атомно-силовой микроскопии (NT-206 ACM). Магнитные свойства порошков  $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$  исследовали с помощью универсальной установки фирмы „Cryogenic Limited“ в диапазоне 4.2–300 К в постоянном магнитном поле до 8 Т. Температурные зависимости удельной намагниченности ФМС измеряли в режимах предварительного охлаждения до 4.2 К в магнитном поле  $B = 0.01$  Т (FC — field cooling) или без него (ZFC — zero-field cooling), с последующим нагревом в магнитном поле. С целью воспроизводимого синтеза структурно-совершенных пленок ФМС с заданными и повторяемыми электрофизическими характеристиками были отработаны и оптимизированы условия синтеза, определяемые температурой подложки ( $T_n$ ), скоростью нанесения пленки ( $v_n$ ) и условиями дополнительной термической обработки. По результатам рентгеноструктурного и микроструктурного анализов пленок, полученных при разных условиях синтеза, установлено, что пленки ФМС, осажденные при скоростях  $v_n = 15–20$  nm/min в инертной среде Ar при температурах подложки  $T_n = 300–713$  К являются структурно аморфными, имея зеркальную черную поверхность. При нагреве подложек до  $T_n = 923$  К пленки становятся кристаллическими и фазово-неоднородными, состоящими из смеси фаз  $SrMoO_4$  и  $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ , о чем свидетельствует рентгеновская дифрактограмма (рис. 1,  $a$ ), но не отличаются высоким качеством покрытия и адгезией (рис. 2,  $a, b$ ).

При уменьшении скорости напыления наблюдается увеличение плотности пленок и повышение их фазовой гомогенности, и при  $v_n = 7–9$  nm/min микроструктура пленок характеризуется более однородной плотной структурой (рис. 2,  $c$ ). Согласно дифракционным данным такие пленки, обозначаемые далее ФМС-1, имеют практически однофазный состав (с небольшим содержанием  $SrFeO_3$ ) (рис. 1,  $b$ ) и характеризуются тетрагональной симметрией элементарной ячейки (пространственная группа  $I4/m$ ). Однако при этом в них практически

отсутствует сверхструктурное упорядочение катионов железа и молибдена ( $P \approx 0$ ) [10], что соответствует концентрации антиструктурных дефектов  $[Fe_{Mo}]$  и  $[Mo_{Fe}]$   $n \approx 0.5$ .

С целью уменьшения концентрации антиструктурных дефектов был проведен дополнительный отжиг пленок в потоке газовой смеси 5% $H_2$ /Ar (газ — 95%(Ar)+5%( $H_2$ )) при  $T = 1173$  К в течение 1 h. Установлено, что такие пленки, обозначаемые далее ФМС-2, являются однофазными, степень сверхструктурного упорядочения катионов достигает 54%. При этом концентрация антиструктурных дефектов  $[Fe_{Mo}]$  и  $[Mo_{Fe}]$  снижается до значения  $n = 0.23$ .

При проведении сравнительного анализа магнитных свойств пленок обнаружено, что ФМС-1 характеризуется неоднородной магнитной структурой, о чем свидетельствует аномальный вид температурной зависимости намагниченности  $M(T)$  в интервале температур 150–190 К (рис. 3,  $a, b$ ). Такое поведение намагниченности связано с наличием незначительного количества антиферромагнитных включений примесной фазы  $SrFeO_3$ , поскольку подобных магнитных аномалий в однофазных пленках ФМС-2 не наблюдается (рис. 3,  $b$ ). При этом величины намагниченности  $M_{FC}(T)$  при  $T = 4.2$  К имеют значения  $M \sim 1.27 \mu_B/f.u.$  (ФМС-1) и  $M_{sat} \sim 2.47 \mu_B/f.u.$  (ФМС-2), что значительно ниже теоретически оцененной величины  $M_{theory} = 4 \mu_B/f.u.$  [4]. Вероятно, меньшие значения намагниченности пленки ФМС-1 обусловлены большими величинами  $n$ , из-за присутствия антиструктурных дефектов  $[Fe_{Mo}]$  и  $[Mo_{Fe}]$ , которые изменяют ориентацию сильно гибридинизированных  $4d t_{2g}$ -орбиталей катионов  $Mo^{5+}$  ( $S = 1/2$ ) и  $3d t_{2g}$ -орбиталей катионов  $Fe^{3+}$  ( $S = 5/2$ ) и оказывают влияние на перераспределение электронной плотности между катионами железа и молибдена [11]. При этом часть катионов Fe переходит из высокоспинового состояния  $Fe^{3+}(t_{2g}^3 e_g^2)$  в состояние с промежуточным спином  $Fe^{2+}(t_{2g}^4 e_g^2)$  и появляются катионы  $Fe^{2+}$ , способствующие образованию кластеров типа  $Fe^{2+}-O^{2-}-Fe^{2+}$ , в которых сверхобменное взаимодействие реализуется по механиз-

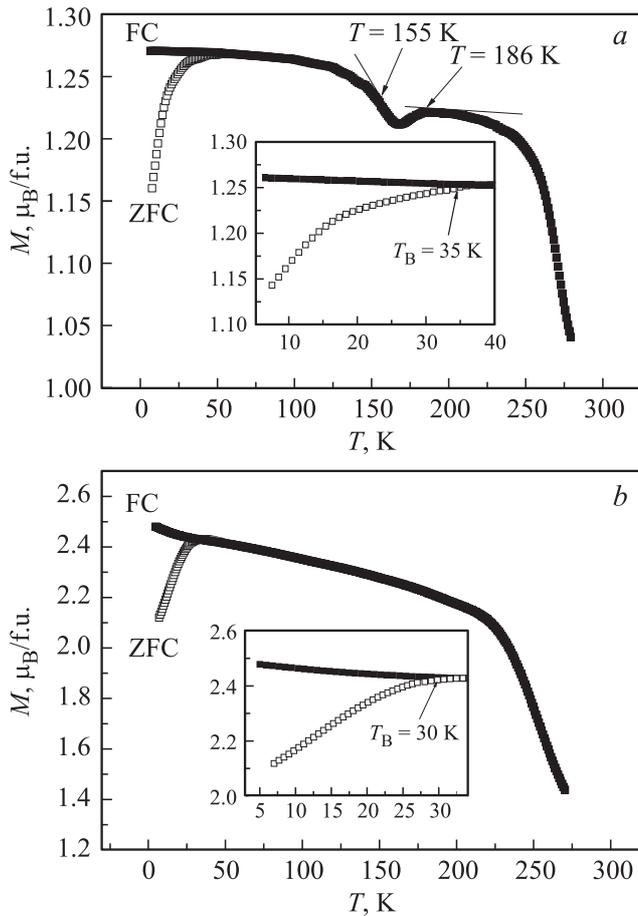


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности пленок ФМС-1 (а) и ФМС-2 (б).

му Крамерса–Андерсона [3]. Исходя из того, что между ионами  $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$  возможны только отрицательные обменные взаимодействия, формирование кластеров типа  $\text{Fe}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{2+}$  способствует установлению антиферромагнитного упорядочения. Таким образом, в структуре пленки ФМС-1 могут присутствовать антиферромагнитные кластеры, которые способствуют формированию магнитно неоднородной структуры [12].

Пленки ФМС-2 характеризуются более однородной магнитной структурой по сравнению с ФМС-1, что подтверждается различием в расхождении температур намагниченности  $M_{\text{ZFC}}(T)$  и  $M_{\text{FC}}(T)$ , где  $T_B$  следует считать температурой замораживания магнитных моментов (см. врезки на рис. 3, а, б). В целом температурные зависимости ZFC демонстрируют резкое увеличение намагниченности в интервале температур  $T = 4.2-35$  К. Данное обстоятельство указывает также на наличие магнитных областей с низкой коэрцитивной силой  $H_c$ , представляющих собой намагниченности и способствуют реализации в них суперпарамагнитного состояния. Такой сценарий может быть реализован с учетом влияния магнитного поля на величину потенциального барьера для измерения ориентации  $\mathbf{M}$ . Так,

в процессе охлаждения ФМС ниже  $T_c$  при  $B = 0$  Т магнитные моменты частиц ориентируются вдоль их осей легкого намагничивания случайным образом, при этом  $M = \sum_{i=1}^n \mu_i = 0$ . При помещении во внешнее магнитное поле энергия однодоменного зерна ФМС малого объема  $V$  определяется выражением

$$E = VK \sin^2 \theta + VMH \cos \theta, \quad (1)$$

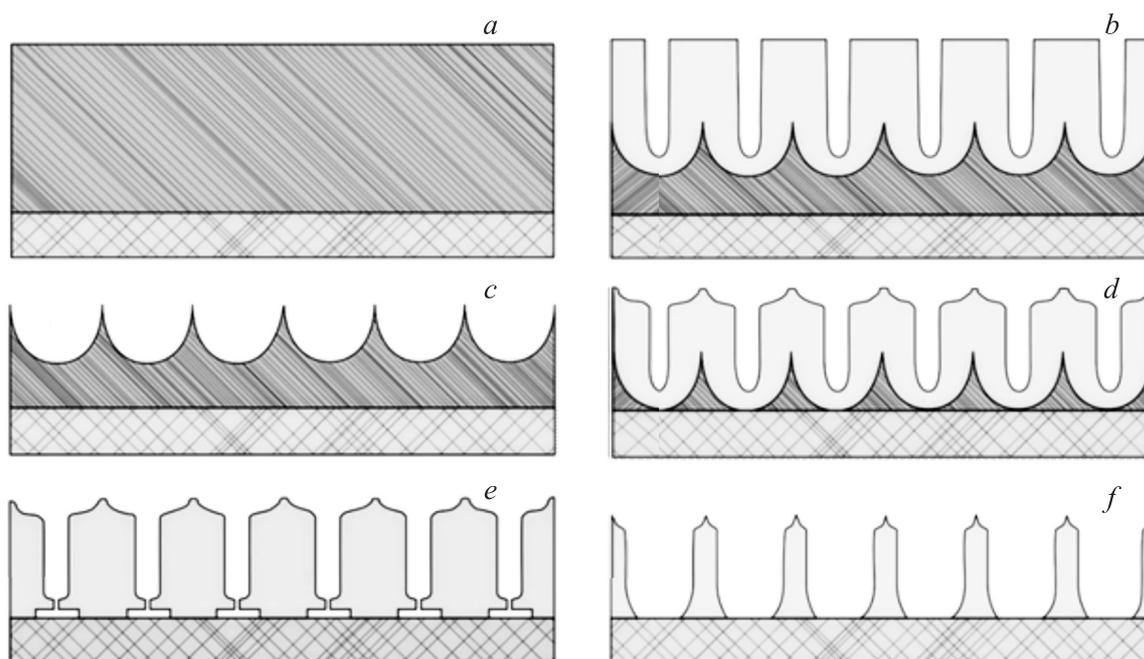
где  $K$  — константа одноосной кристаллографической анизотропии,  $\theta$  — угол между вектором  $\mathbf{M}$  частицы и осью легкого намагничивания. В этом случае для перемагничивания зерна преодолевается энергетический барьер, равный

$$\Delta E = KV \left(1 - \frac{H}{H_c^0}\right), \quad (2)$$

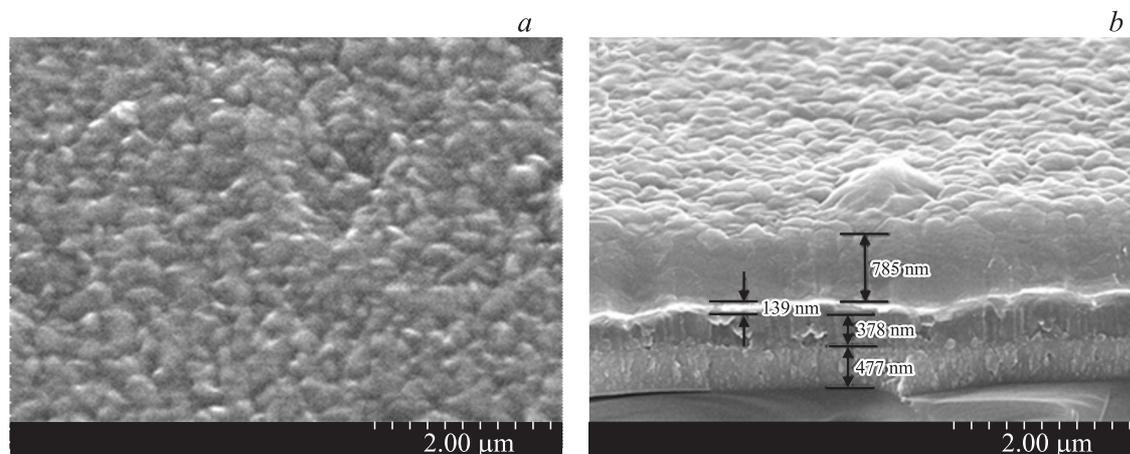
где  $H_c^0 = 2K/M$  — коэрцитивная сила. Из выражения (2) следует, что внешнее магнитное поле понижает энергетический барьер и при  $H = H_c^0$  на перемагничивание суперпарамагнитных частиц могут оказывать влияние тепловые флуктуации. В магнитном поле  $B = 0.01 \text{ Т} < \mu_0 H_c^0$ , где  $\mu_0$  — магнитная постоянная, процесс перемагничивания суперпарамагнитных зерен происходит когерентно: их спины становятся ориентированными параллельно друг другу, тогда как величины магнитного поля недостаточно для перемагничивания зерен, находящихся в несуперпарамагнитном состоянии. При дальнейшем увеличении температуры наблюдается плавное уменьшение  $M$ , что обусловлено вкладом тепловой энергии, которая разупорядочивает ферромагнитное упорядочение спинов катионов железа и молибдена.

### 3. Формирование наноструктурированных пленок ферромолибдата стронция на пористых матрицах анодного оксида алюминия

Формирование низкопрофильных упорядоченных пористых матриц АОА осуществляли методом двухстадийного электрохимического анодирования [13] при условиях, которые могли бы обеспечить наиболее предпочтительный размер пор и полное растворение барьерного оксидного слоя (БОС) у основания пор (рис. 4). Морфологию поверхности и поперечные сколы полученных структур изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в сканирующих электронных микроскопах Hitachi S-806 при ускоряющем напряжении 20 кВ и Hitachi S4-800 при ускоряющем напряжении 15 кВ. Первоначальное анодирование слоя Al ( $1.7 \mu\text{м}$ ), нанесенного методом магнетронного распыления на  $n$ -кремниевые подложки ( $100 \text{ мм}$ ,  $4.5 \Omega \cdot \text{см}$ ), осуществлялось в 0.4 М водном растворе винной кислоты при плотности анодного тока  $6 \text{ mA/cm}^2$  (200 В)



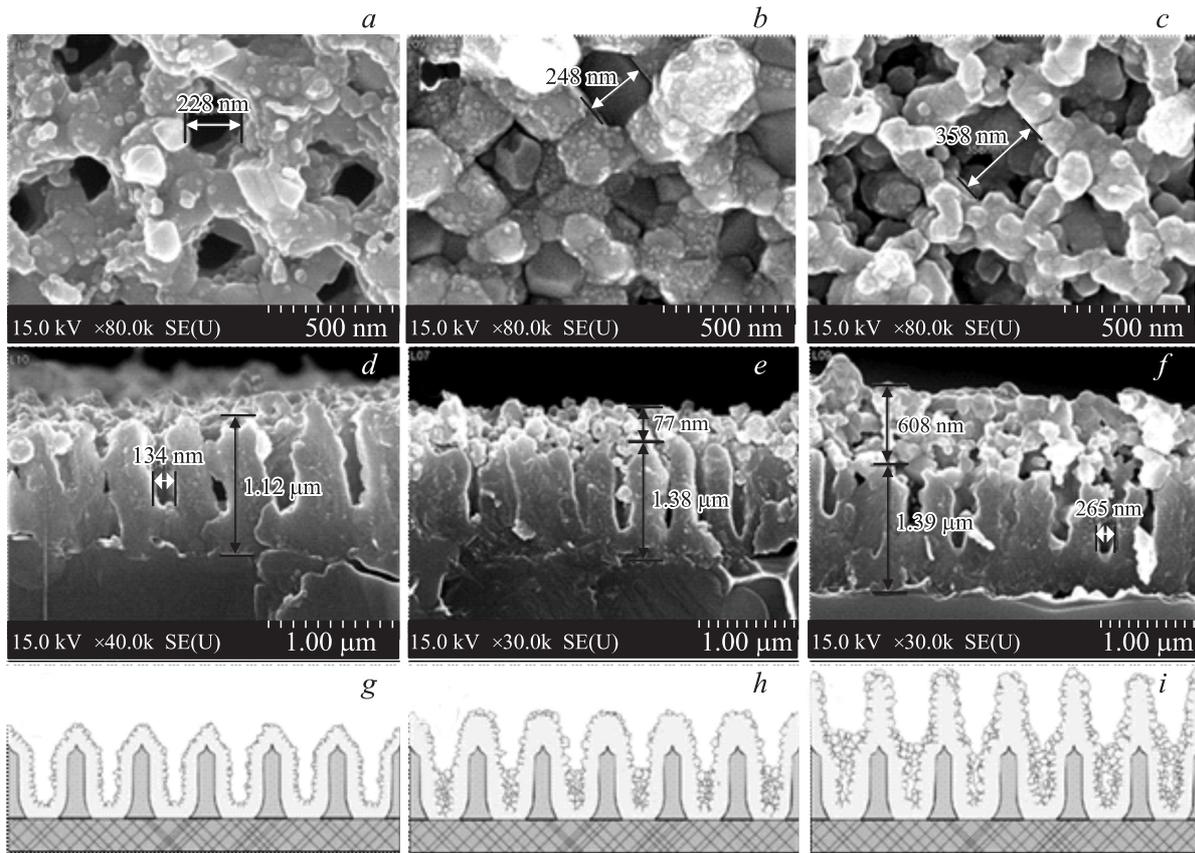
**Рис. 4.** Последовательность операций формирования матриц АОА для вакуумного напыления пленок ферромolibдата стронция: *a* — напыление слоя алюминия, *b* — формирование «жертвенного» АОА, *c* — селективное растворение АОА, *d* — формирование упорядоченного АОА, *e* — растворение барьерного слоя, *f* — расширение пор АОА.



**Рис. 5.** Электронно-микроскопические снимки поверхности (*a*) и сечения (*b*) неотожженной пленки  $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$  толщиной 800 нм на матрице АОА.

в течение 10 min (рис. 4, *a, b*) [14]. Регистрацию и мониторинг электрических параметров электрохимического процесса, задаваемых потенциостатом П-5827М и контролируемых вольтметрами В7-40/1 и В7-54/2, осуществляли с помощью интерфейсной шины общего назначения (GPIB, IEEE 488), соединенного с персональным компьютером с установленным программным обеспечением Hewlett-Packard (HP Vee 6.0). Слой пористого оксида, сформированный в результате первого анодирования, селективно удаляли в нагретой до  $T = 340^\circ K$  смеси хромовой и фосфорной кислот (рис. 4, *c*) [14]. На структурированной отпечатками оксидных ячеек

поверхности оставшегося алюминия толщиной  $0.7 \mu m$  формировали новый упорядоченный слой АОА в тех же электрохимических условиях (рис. 4, *d*). После полного окисления алюминия образец выдерживали при напряжении анодирования в течение 20 min. За это время происходило растворение барьерного оксидного слоя в АОА, в котором образовались наноразмерные каналы до поверхности кремния (рис. 4, *e*) [15]. Для утонения стенок ячеек и полного удаления барьерного оксидного слоя, полученные матрицы АОА подвергали операции порорасширения в селективном растворе при температуре  $330^\circ K$  в течение 10 min (рис. 4, *f*). В результате на по-



**Рис. 6.** Электронно-микроскопические снимки поверхности (*a, b, c*) и сечений (*d, e, f*), а также схематичное изображение (*g, h, i*) распределения отожженных пленок  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  толщиной 100, 400 и 800 nm на матрице АОА.

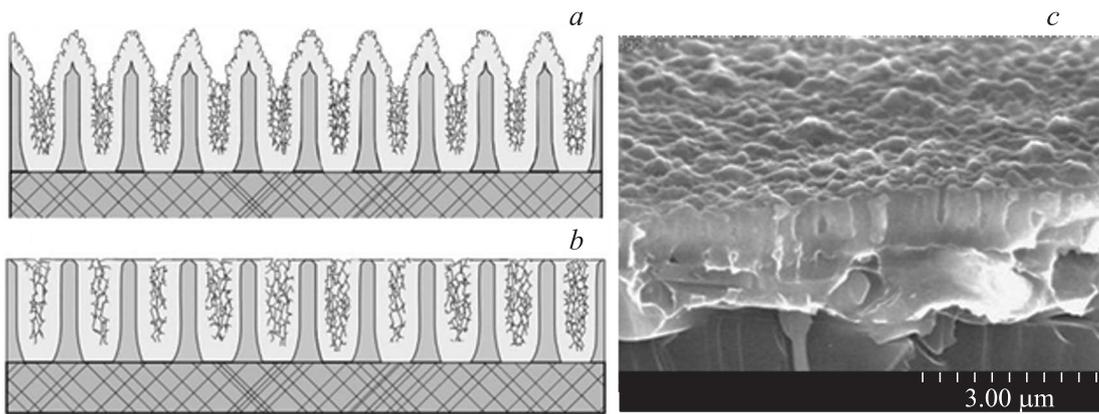
верхности подложки были получены низкопрофильные матрицы АОА толщиной 750 nm с периодом оксидных ячеек 450 nm и диаметром пор от 220 до 250 nm.

На поверхность подготовленных низкопрофильных матриц АОА были нанесены пленки ФМС толщиной 100, 400 и 800 nm при скорости  $v_n = 7-9$  nm/min и температуре подложки  $T_n = 623-923$  K. При изучении микроструктуры пленок ФМС, напыленных на структуру АОА при температуре подложки  $T_n \leq 670$  K, не обнаружено выраженной зернистости и структурообразование в них отсутствует (рис. 5). Следует указать, что шероховатость поверхности пленок является функцией температуры подложки.

Пленка ФМС имеет внешне аморфный вид и мелкозернистую поверхность, для границы раздела между пленкой ФМС и матрицей АОА характерен контрастный вид, поры в матрице АОА запылены металлоксидом меньше, чем наполовину. Незапыленная часть пористой матрицы более светлая по контрасту. Внешний вид напыленных пленок ФМС толщиной 100 и 400 nm практически не отличается от описанной структуры. Все исследуемые пленки были подвергнуты высокотемпературному отжигу при  $T = 1173$  K в потоке газовой смеси 5% $\text{H}_2/\text{Ar}$  в течение 1 h. В результате отжига при высоких температурах произошла кристаллизация исходных

пленок. Увеличилась однородность и плотность пленок, уменьшились концентрации антиструктурных дефектов типа  $[\text{Fe}_{\text{Mo}}]$ ,  $[\text{Mo}_{\text{Fe}}]$  и исчезли вкрапления фазы  $\text{SrMoO}_4$  в структуре  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ . Но наиболее существенные изменения в результате высокотемпературного отжига претерпела морфология пленок, при этом наблюдалась определенная зависимость распределения металлоксида по пористой матрице от толщины напыленной пленки (рис. 6).

Пленки ФМС толщиной 100 nm, как видно из фотографий на рис. 6, *a, d*, после отжига распределились равномерно по всей пористой поверхности, проникая в глубь пор и покрывая внутреннюю поверхность, при этом снаружи проявляется рисунок ячеисто-пористой структуры поверхности исходной матрицы АОА. Отожженные пленки ФМС толщиной 400 nm (рис. 6, *b, e*) также равномерно распределились по пористой поверхности АОА, при этом часть пор осталась незаполненной, а на поверхности матрицы наноструктурированный слой металлоксида остался соизмеримым с толщиной исходного напыленного слоя. Такие же особенности распределения металлоксида по пористой поверхности матриц АОА сохранились и для пленок ФМС толщиной 800 nm (рис. 6, *c, f*). На рис. 6, *g, h, i* схематично представлены изображения наноструктур, образованных в результате



**Рис. 7.** Схематическое изображение наноструктур  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  в матрице АОА до и после ионного ассистирования (*a* и *b*) и электронно-микроскопическое изображение ионно-ассистированных образцов (*c*).

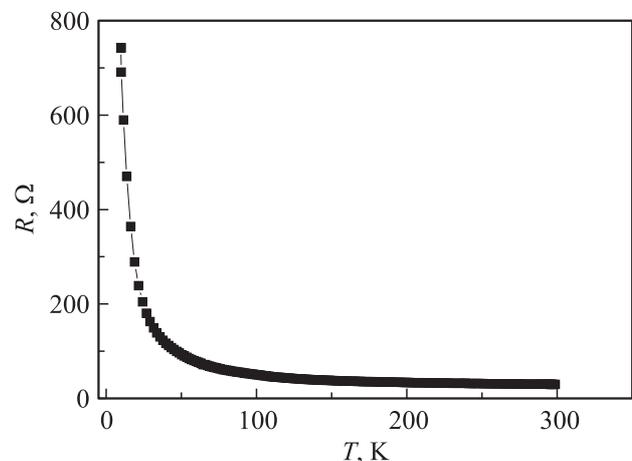
напыления пленок ФМС разной толщины на матрицы АОА и последующего высокотемпературного отжига в вакууме. Пленки толщиной 100 нм частично заполняют исходный объем пор, в результате чего размер пор уменьшился, но входы в поры остались открытыми (рис. 6, *g*). При толщине ФМС 400 нм поры АОА после отжига частично заполняются, а над ними образуются колодцы из металлоксида. Дальнейшее увеличение толщины пленки до 800 нм (рис. 6, *c, f, i*) приводит практически к полному заполнению пор ФМС, хотя толщина слоя на поверхности тоже увеличивается.

На основании анализа состояния поверхности (рис. 6, *a–c*) и сколов (рис. 6, *d–f*) исследуемых структур можно заключить, что в результате высокотемпературного отжига происходит перекристаллизация и уплотнение напыленной пленки  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ , а также частично проседание пленки в полость пор. При этом, чем толще исходная пленка, тем наблюдается более полное заполнение пор наночастицами ФМС. Над стенками оксидных ячеек толщина металлоксида практически не изменяется, образуя конусообразные колодцы. При наблюдении поверхностей на рис. 6, *a–c* видна закономерность — увеличение горловины в колодцах с увеличением толщины исходной пленки от 228 до 358 нм.

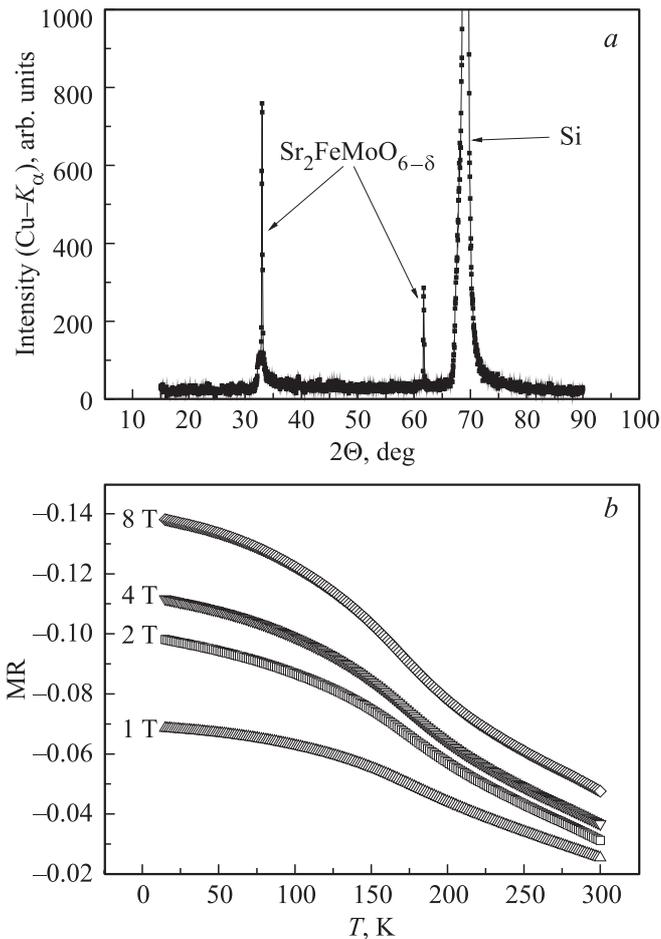
Для измерения магниторезистивных характеристик наноструктур ФМС в матрицах АОА с образцов с толщиной  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  800 нм методом ионного ассистирования были удалены излишки ФМС до матрицы АОА. На рис. 7 представлено схематическое изображение полученной структуры до и после ионного ассистирования (рис. 7, *a, b*) и ее электронно-микроскопическое изображение (рис. 7, *c*).

Согласно данным рентгеноструктурного анализа в ионно-ассистированных образцах  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}\text{--Al}_2\text{O}_3$  фазы  $\text{SrMoO}_4$  не обнаружено, а появление рентгеновского пика (101) сверхрешеточного упорядочения катионов Fe/Mo указывает на снижение концентрации антиструктурных дефектов  $[\text{Fe}_{\text{Mo}}]$  и  $[\text{Mo}_{\text{Fe}}]$ .

Измерения электросопротивления образцов длиной 12 мм и шириной 4 мм проводились в режиме постоянного тока с коммутацией его направления для исключения влияния асимметричности барьерного сопротивления и паразитных термо-ЭДС. Величина тока выбиралась минимально необходимой ( $I = 1 \mu\text{A}$ ) для надежной регистрации напряжения, что исключало возможность локального разогрева на межфазных границах и пробоя диэлектрической прослойки. Электрические контакты на структуру  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}\text{--Al}_2\text{O}_3$  наносились с помощью ультразвукового паяльника УЗП2-0,025 с генератором УЗГ-3-04. При этом первоначально наносилась In–Ga-эвтектика, а затем для подсоединения проводников к управляющему контакту на эвтектику методом ультразвуковой пайки наносились индиевые контактные площадки. Для исключения возможности растекания In–Ga-эвтектики, имеющей температуру плавления, близкую к комнатной, поверх нее наносился лак марки ХСЛ, таким образом, чтобы оставались откры-



**Рис. 8.** Температурная зависимость электросопротивления структуры  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}\text{--Al}_2\text{O}_3$  в отсутствие магнитного поля.



**Рис. 9.** Рентгеновский спектр (а) и температурные зависимости магниторезистивного ( $MR$ ) эффекта (б) пленок  $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$  в матрице АОА, напыленных при  $v_n = 8$  nm/min и  $T_n = 923$  К, и отожженных при  $T = 1173$  К в потоке газовой смеси 5% $H_2/Ar$  в течение 1 ч.

тыми лишь индиевые контактные площадки. Присоединение медных проводников к управляющему контакту проводилось методом точечной сварки на установке ЭМ-4092. На рис. 8 представлена типичная температурная зависимость электросопротивления структуры  $Al_2O_3-Sr_2FeMoO_{6-\delta}-Al_2O_3$  в отсутствие магнитного поля, указывающая на полупроводниковый тип проводимости.

Температурные зависимости  $MR(T)$  проводились путем последовательного измерения электросопротивления в магнитном поле и без него с последующей оценкой магнетосопротивления ( $MR$ ). Расчет величины магнетосопротивления ( $MR, \%$ ) осуществлялся по формуле

$$MR = \frac{R_B - R_0}{R_0} \cdot 10\%,$$

где  $MR$  — коэффициент магнетосопротивления, (%),  $R_0$  — электросопротивление сенсора без магнитного поля, ( $\Omega$ );  $R_B$  — электросопротивление сенсора во внешнем магнитном поле с величиной  $B$ , ( $\Omega$ ). Магнит-

ное поле прикладывалось перпендикулярно поверхности исследуемых структур.

При измерении удельного электросопротивления в ионно-ассистированных образцах  $-Al_2O_3-Sr_2FeMoO_{6-\delta}-Al_2O_3-$  в магнитном поле в интервале значений  $B = (0-8)$  Т обнаружена наибольшая величина магнетосопротивления  $MR = -14\%$  при  $T = 15$  К и  $B = 8$  Т (рис. 9), что, вероятно, связано с проявлением ТМС, обусловленным туннелированием носителей заряда через межзеренные границы [16–17].

Таким образом, разработанные методики синтеза наноструктурированных пленок и наногетероструктур  $Al_2O_3-Sr_2FeMoO_{6-\delta}-Al_2O_3$  в различных условиях и проведение комплексных исследований их структурных, магнитных и магниторезистивных свойств открывают возможности контролируемого управления их магнитными и магниторезистивными свойствами. Данные объекты перспективны для использования в микроэлектронных магнитоуправляемых устройствах.

#### 4. Заключение

На основании полученных выше результатов установлено, что микроструктура, а также магнитные и магниторезистивные свойства пленок ферромolibдата стронция, нанесенных методом ионно-плазменного напыления, зависят от скорости напыления и от температуры подложки. Обнаружено, что при уменьшении скорости напыления до  $v_n = 7-9$  nm/min и повышении температуры подложки до  $T_n = 870-920$  К наблюдается увеличение плотности пленок  $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$  и повышение их фазовой гомогенности. Дополнительный отжиг при  $T = 1173$  К в течение 1 ч в потоке газовой смеси 5% $H_2/Ar$  приводит к повышению степени сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена и однородности их магнитной структуры.

Разработаны методики формирования магнитных наногетероструктур, получаемых путем запыления нанопористых диэлектрических матриц анодного оксида алюминия пленками ферромolibдата стронция.

Показано, что в результате высокотемпературного отжига структуры  $Al_2O_3-Sr_2FeMoO_{6-\delta}-Al_2O_3$  происходит перекристаллизация, уплотнение, а также частичное проседание пленки  $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$  в полость пор. При этом для полного заполнения пор наночастицами  $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$  толщина пленки должна быть не меньше глубины пор.

Для получения регулярной планарной наногетероструктуры  $Al_2O_3-Sr_2FeMoO_{6-\delta}-Al_2O_3$  с ее поверхности были удалены излишки ФМС методом ионного ассистирования. На основании измерения удельного электросопротивления наногетероструктуры в магнитном поле установлено, что величина магнетосопротивления достигает 14% при  $T = 15$  К и  $B = 8$  Т, что связано с проявлением туннельного магнетосопротивления.

## Список литературы

- [1] W. Zhong, W. Liu, C.T. Au, Y.W. Du. *Nanotechnology* **17**, 250 (2006).
- [2] T. Fix, A. Barla, C. Ulhaq-Bouillet, S. Colis, J.P. Kappler, A. Dinia. *Chem. Phys. Lett.* **434**, 276 (2007).
- [3] C.J. Yuan, Y. Zyu, Y. Zhu, P.P. Ong, Z.X. Shen, C.K. Ong. *Solid State Commun.* **129**, 551 (2004).
- [4] P. Sanyal, H. Das, T. Saha-Dasgupta. *Phys. Rev. B* **80** (2009) 224 412.
- [5] O. Chmaissem, R. Kruk, B. Dabrowski, D.E. Brown, X.Xiong, S. Kolesnik, J.D. Jorgensen, C.W. Kimball. *Phys. Rev. B* **62**, 14 197 (2000).
- [6] D. Kumar, D. Kaur. *J. Alloys Comp.* **509**, 7886 (2011).
- [7] N.A. Kalanda, L.V. Kovalev, J.C. Waerenborgh, M.R. Soares, M.L. Zheludkevich, M.V. Yarmolich, N.A. Sobolev. *Sci. Adv. Mater.* **7**, 446 (2015).
- [8] Г.Г. Горох. Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия. Карельский гос. пед. ун-т, Петрозаводск, (2007). С. 62.
- [9] L.V. Kovalev, M.V. Yarmolich, M.L. Petrova, J.Ustarroz, H. Terryn, N.A. Kalanda, M.L. Zheludkevich. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, (21), 19 201 (2014).
- [10] N. Kalanda, S. Demyanov, W. Masselink, A. Mogilatenko, M. Chashnikova, N. Sobolev, O. Fedosenko. *Cryst. Res. Technol.* **46** (5), 463 (2011).
- [11] N.A. Kalanda, L.V. Kovalev, M.L. Zheludkevich, V.M. Haramus, R. Willumeit, N.A. Sobolev. *Phys. Status Solidi B* **250**, **4**, 825 (2013).
- [12] Н.А. Каланда, С.Е. Демьянов, Л.В. Ковалев. *Физика низких температур* **37**, *9/10*, 1057 (2011).
- [13] Д.В. Соловей, А.М. Мозалев, Г.Г. Горох. *Докл. Белорусского гос. ун-та информации и радиоэлектроники* **6**, *36*, 65 (2008).
- [14] G. Gorokh, A. Mozalev, D. Solovei, V. Khatko, E. Llobet, X. Correig. *Electrochim. Acta* **52**, *4*, 1771 (2006).
- [15] A. Mozalev, G. Gorokh, D. Solovei, A. Poznyak. *Proc. 13th European Microscopy Congress (EMC 2004). Antwerp, Belgium (2004)*. P. 533.
- [16] С.Е. Демьянов, Н.А. Каланда, Л.В. Ковалев, М.В. Авдеев, М.Л. Желудкевич, В.М. Гарамус, R.Willumeit. *Письма в ЖТФ* **9**, *12*, 25 (2013).
- [17] N.A. Kalanda, S.E. Demyanov, L.V. Kovalev, L.I. Gurskii, E.V. Telesh, D.A. Kotov, V.M. Haramus, R.Willumeit. *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: Reviews and Short Notes / Ed. V.E. Borisenko. World Scientific, Singapore (2011)*. P. 230.