

05,08

## Магнитные характеристики и коэффициенты Блоха в тонких пленках $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{6-\delta}$

© Д.А. Киселев<sup>1</sup>, С.С. Старухина<sup>1</sup>, А.С. Быков<sup>1</sup>, А.В. Петров<sup>2</sup>, А.Г. Юденков<sup>3</sup>, Н.А. Каланда<sup>2,4</sup>

<sup>1</sup> НИТУ „МИСИС“,  
Москва, Россия

<sup>2</sup> ГО „НПЦ НАН Беларуси по материаловедению“,  
Минск, Беларусь

<sup>3</sup> НТЦ „Белмикросистемы“ ОАО „Интеграл“,  
Минск, Беларусь

<sup>4</sup> E-mail: kalanda@physics.by

Поступила в Редакцию 20 августа 2025 г.

В окончательной редакции 20 августа 2025 г.

Принята к публикации 14 октября 2025 г.

Проведена отработка режимов получения однофазных пленок  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{6-\delta}$ , полученных методом ионно-лучевого напыления и исследованы их магнитные характеристики. Обнаружено, что зависимость намагниченности от температуры  $M(T)$ , измеренная в магнитном поле 0.1 Т, не подчиняется закону Блоха ни для одной из изученных пленок. Для ее описания потребовалось применение поправок Дайсона, учитывающих вклад магновов с большими волновыми векторами. Установлено, что как для состава пленок с избытком железа, так и с его недостатком, с увеличением сверхструктурного упорядочения катионов Fe/Mo ( $P$ ) величина  $B$  (коэффициент Блоха) растет. При этом, в пленках состава  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}_{6-\delta}$  с ростом  $P$  термостабильность ниже, чем в пленках состава  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{6-\delta}$ , тогда как с понижением  $P$  — наоборот. Показано, что, контролируя состав и режимы синтеза пленок составов  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}_{6-\delta}$  и  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{6-\delta}$ , можно управлять значением  $B$ , а значит, и термостабильностью спиновой поляризации всей системы.

**Ключевые слова:** двойные перовскиты, ионно-лучевое напыление, магнитные характеристики, антиструктурные дефекты, коэффициенты Блоха.

DOI: 10.61011/FTT.2025.10.61970.239a-25

### 1. Введение

Современная спинтроника нуждается в материалах со стабильной спиновой поляризацией при комнатной температуре, для создания устройств энергонезависимой памяти, сенсоров, элементов нейроморфных вычислений и логических элементов. Перспективным кандидатом является двойной перовскит  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , который обладает полуметаллическими свойствами, высокой температурой Кюри ( $T_C \sim 420\text{--}450\text{ К}$ ) и теоретически 100% спиновой поляризацией [1–6].

Ключевым фактором, определяющим свойства  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , является степень сверхструктурного упорядочения катионов Fe и Mo. Антиструктурные дефекты  $[\text{Fe}_{\text{Mo}}]/[\text{Mo}_{\text{Fe}}]$  и различные степени окисления катионов ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ ) и ( $\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{6+}$ ) разрушают дальнейшее магнитное упорядочение, что приводит к снижению спиновой поляризации и ухудшению магнитных характеристик.

В тонких пленках [7,8] чувствительность к дефектам усиливается из-за кислородных вакансий, межфазных напряжений и катионной нестехиометрии. Одним из методов управления свойствами является варьирование состава в системе  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_6$ , что позволяет регу-

лировать магнитный порядок и подавлять антиструктурные дефекты [8].

Одним из путей управления свойствами является варьирование состава в системе  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_6$ . Изменение параметра  $x$  позволяет регулировать магнитный порядок, зарядовые состояния катионов (соотношение  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{6+}$ ), коэрцитивную силу и температуру Кюри [3,4], а также подавлять антиструктурные нарушения. Однако для предотвращения образования примесных фаз необходим точный контроль состава при росте пленок [7].

Особый практический интерес представляют пленки составов  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{SF}_{1.2}\text{M}_{0.8}\text{O}$ ) и  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{SF}_{0.9}\text{M}_{1.1}\text{O}$ ). Состав с избытком Fe демонстрирует повышенное намагничивание насыщения, а с избытком Mo — лучшую катионную упорядоченность. Однако синтез таких пленок требует прецизионного контроля из-за склонности к образованию примесных фаз (например,  $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{SrFeO}_3$  или оксидов железа), которые радикально ухудшают функциональные свойства материала [7,8]. Таким образом, достижение высоких функциональных характеристик в пленках  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_6$  требует точного управления составом, оптимизации режимов роста и всестороннего анализа дефектной структуры.

Промышленное применение материалов в устройствах спинтроники требует высокой воспроизводимости их физико-химических характеристик, которая напрямую зависит от степени спиновой поляризации носителей заряда, которой можно целенаправленно управлять, контролируя параметры сверхструктурного упорядочения катионов Fe/Mo в двойных перовскитах и величину коэффициента Блоха. Этот параметр служит важным инструментом для моделирования и прогнозирования функциональности перспективных устройств — от элементов магнитной памяти с произвольным доступом (MRAM) в смартфонах и высокоэффективных спинвольтатических элементов для солнечных батарей до кубитов и интерфейсов в квантовых компьютерах [9].

На основании вышесказанного, целью данной работы является исследование влияния сверхструктурного упорядочения катионов на магнитные свойства и параметры закона Блоха в нестехиометрических тонких пленках  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_6$  для управления их спиновой поляризацией и получения воспроизводимых характеристик, необходимых в приложениях спинтроники.

## 2. Методики приготовления и исследования образцов

Пленки составов  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{SF}_{1.2}\text{M}_{0.8}\text{O}$ ) и  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{SF}_{0.9}\text{M}_{1.1}\text{O}$ ), толщиной порядка  $\sim 1 \mu\text{m}$  наносились методом ионно-плазменного напыления на вакуумной установке Z-400 („Leybold-Heraeus“), оснащенной безмасляной системой откачки на базе турбомолекулярного насоса. В качестве распыляемого материала использовались мишени составов  $\text{SF}_{1.2}\text{M}_{0.8}\text{O}$  и  $\text{SF}_{0.9}\text{M}_{1.1}\text{O}$ , диаметром 50 mm и толщиной 5 mm. Камера вакуумной установки была оборудована фланцевым двухлучевым ионным источником с замкнутым дрейфом электронов на основе ускорителя с анодным слоем и магнетронной распылительной системой. Особенностью ионного источника является возможность генерирования двух независимых ионных пучков, один из которых служит для распыления материала мишени, а второй — для очистки подложек. Предварительно производилась очистка подложек ионным пучком. Для этого камера вакуумной установки откачивалась до остаточного давления  $10^{-3}$  Pa. В ионный источник подавался Ar до рабочего давления  $2.0 \cdot 10^{-2}$  Pa. Время очистки, энергия ионов и ток разряда во всех экспериментах были постоянными и составляли, соответственно, 3 min, 700 eV, 40 mA. Расход газов контролировался автоматическими регуляторами расхода газа PPG-1. Распыление мишеней осуществлялось аргоном (энергия ионов 1250 eV, ток 65 mA) на подложки поликора ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), обеспечивающие химическую инертность и высокую адгезию к пленкам системы  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{6-\delta}$ . Остаточное давление аргона в газовой камере соответствовало  $5 \cdot 10^{-2}$  Pa. Температура подложки, согласно техническим возможностям

установки, была 670 K. Толщина нанесенных пленок измерялась на различных участках пленок-свидетелей при помощи интерферометра МИИ-4 и корректировалась изменением времени нанесения слоев.

Дополнительный отжиг пленок в потоке смеси газов (Ar, 1%  $\text{H}_2/\text{Ar}$ , 3%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  и 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$ ) осуществлялся в термоустановках, температура в которых поддерживалась с помощью регулятора температуры РИФ-101 и контролировалась Pt–Pt/Rh(10%) термопарой с точностью  $\pm 0.5$  K.

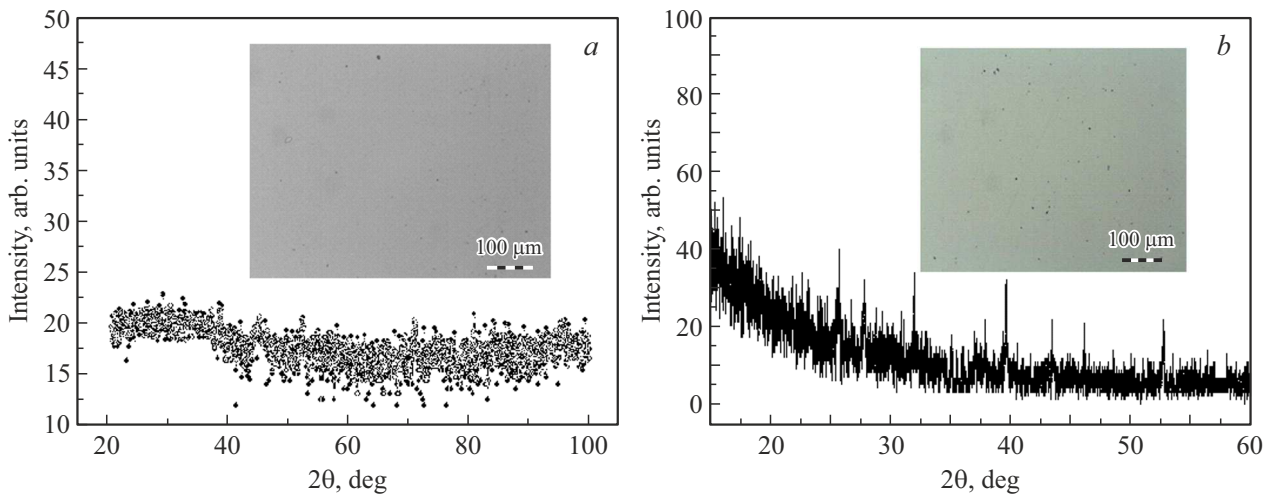
Фазовый состав пленок и степень сверхструктурного упорядочения катионов железа и молибдена ( $P$ , %) определялись на основании анализа дифракционных данных, полученных на установке ДРОН-3 в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении с использованием базы данных „ICSD-PDF2“ (Release 2000), программ „POWDERCELL“ и „FULLPROF“ [10,11].

Микроструктура и морфология зерен изучались на металлографическом микроскопе „OLYMPUS GX-41“, а также методом сканирующей электронной микроскопии на установке „Hitachi S-4800“. Температурные зависимости намагниченности пленок исследовались на универсальной установке фирмы „Cryogenic Limited“ в диапазоне 4.2–300 K, в магнитном поле 0.1 T, с точностью не более 2%.

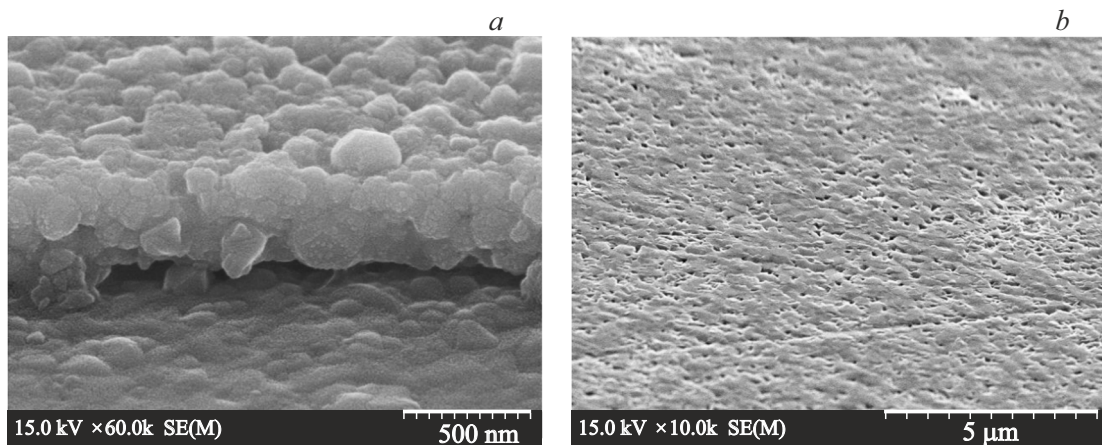
## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Достижение структурного совершенства тонких пленок  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{6-\delta}$ , синтезируемых методом ионно-лучевого напыления (ИЛН), требует тщательной оптимизации ряда взаимосвязанных технологических параметров, включая скорость осаждения, температуру послеростового отжига пленок и парциальное давление кислорода. Преимуществом метода ИЛН является возможность формирования плотной пленки при относительно низких температурах, что способствует снижению количества дефектов [7,8]. Скорость напыления играет ключевую роль в формировании микроструктуры пленки. Оптимальная скорость обеспечивает равномерное распределение мелких зерен в пленках, что положительно сказывается на их магнитных свойствах [8]. Эффективной представляется двухступенчатая стратегия: начальная пониженная скорость способствует формированию буферного слоя между пленкой и подложкой для увеличения адгезии и уменьшению напряжения на границе „пленка-подложка“. Последующая повышенная скорость напыления уменьшает временные затраты на напыление и увеличивает однородность основной части пленки [7]. Скорость осаждения при толщине пленки до 20 nm составляла 2 nm/min; при дальнейшем увеличении толщины пленки до 1  $\mu\text{m}$  скорость увеличивалась до 18 nm/min.

При изучении структуры и микроструктуры пленок  $\text{SF}_{1.2}\text{M}_{0.8}\text{O}$  и  $\text{SF}_{0.9}\text{M}_{1.1}\text{O}$ , не обнаружено образования



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы пленок  $SF_{1.2}M_{0.8}O$  (a) и  $SF_{0.9}M_{1.1}O$  (b), напыленных в два этапа. Скорость осаждения при толщине пленки до 20 nm составляла 2 nm/min; при дальнейшем увеличении толщины пленки до 1  $\mu m$  скорость увеличивалась до 18 nm/min. На вкладках изображена микроструктура пленок, полученная с помощью оптической микроскопии.



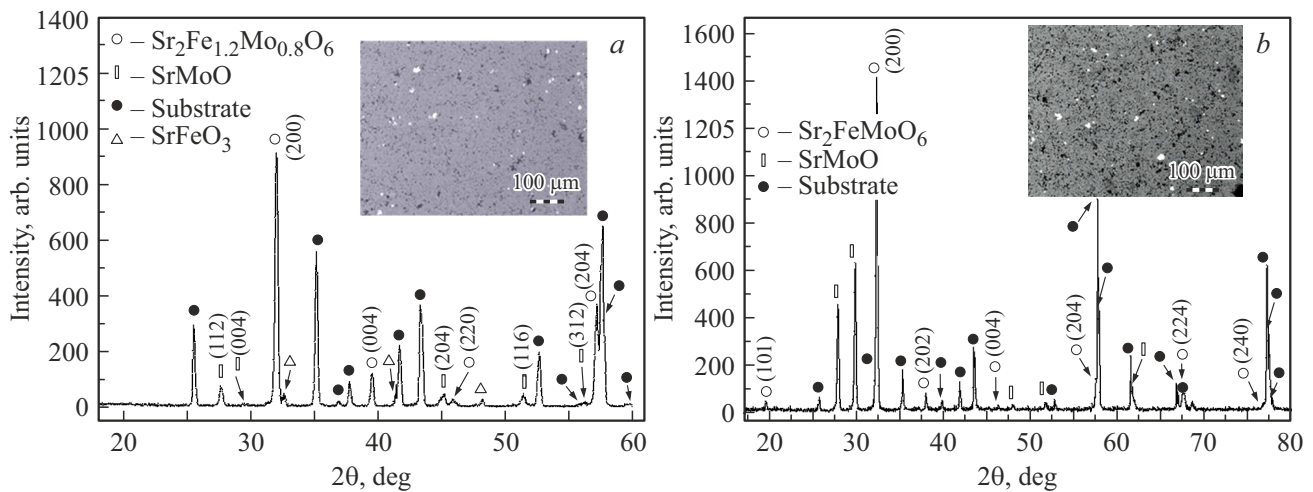
**Рис. 2.** Изображения, полученные с помощью сканирующей микроскопии, микроструктуры пленок  $SF_{1.2}M_{0.8}O$  (a) и  $SF_{0.9}M_{1.1}O$  (b), напыленных в два этапа. Пленки осаждались на втором этапе со 12 nm/min с последующим отжигом при 1173 K в течение 1 h в потоке аргона.

структуры двойного перовскита и других фаз, то есть пленки являются аморфными, имеют зеркальную черную поверхность при отсутствии в них зернистости (рис. 1).

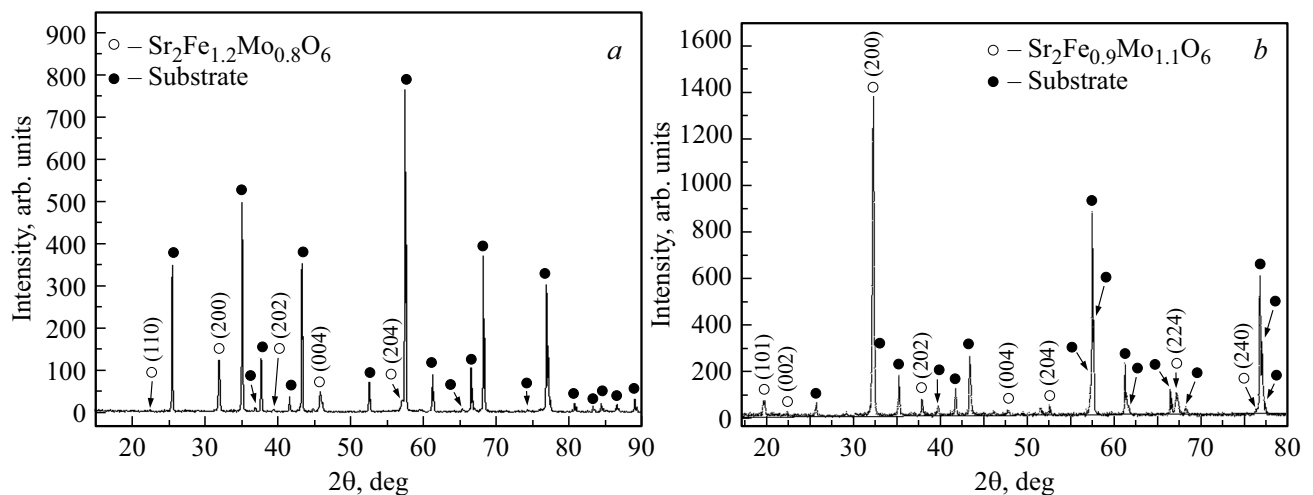
Высокая скорость напыления на втором этапе приводит к тому, что атомы/молекулы осаждаются слишком быстро. У них не хватает времени и энергии (получаемой от подложки или в ходе вторичных процессов) для эффективной поверхностной диффузии, поиска энергетически выгодных позиций (точек роста) и формирования крупных кристаллитов. В результате, преобладает процесс случайного „замораживания“. Данный механизм эффективно подавляет сегрегацию компонентов сложного соединения, поскольку разнотипные атомы, осаждаясь почти одновременно, „замораживаются“ на месте без возможности диффузии и образования областей, обога-

щенных тем или иным элементом. Быстрое осаждение фиксирует неравновесные состояния и структурные дефекты. Указанные факторы способствуют формированию метастабильных твердых растворов или аморфных фаз, характеризующихся хорошей наноразмерной гомогенностью, но термодинамически неравновесных. В итоге, высокая скорость напыления существенно увеличивает плотность дефектов в осаждаемом материале.

Для структурирования пленок и уменьшения количества дефектов была проведена их послеростовая термообработка в инертной среде и снижение скорости напыления на втором этапе до 12 nm/min. Серия экспериментов показала, что оптимальным режимом является отжиг при  $T = 1173$  K в течение 1 h, в потоке аргона. По данным сканирующей электронной микроскопии, пленки  $SF_{1.2}M_{0.8}O$  и  $SF_{0.9}M_{1.1}O$  были пористыми, с



**Рис. 3.** Рентгеновские дифрактограммы пленок  $Sr_{1.2}Fe_{1.2}Mo_{0.8}O_6$  (a) и  $Sr_{0.9}Fe_{0.9}Mo_{1.1}O_6$  (b), напыленных в два этапа. Пленки осаждались на втором этапе со скоростью 12 nm/min с последующим отжигом при 1173 K в течение 1 h в потоке аргона. На вкладках изображена микроструктура пленок.



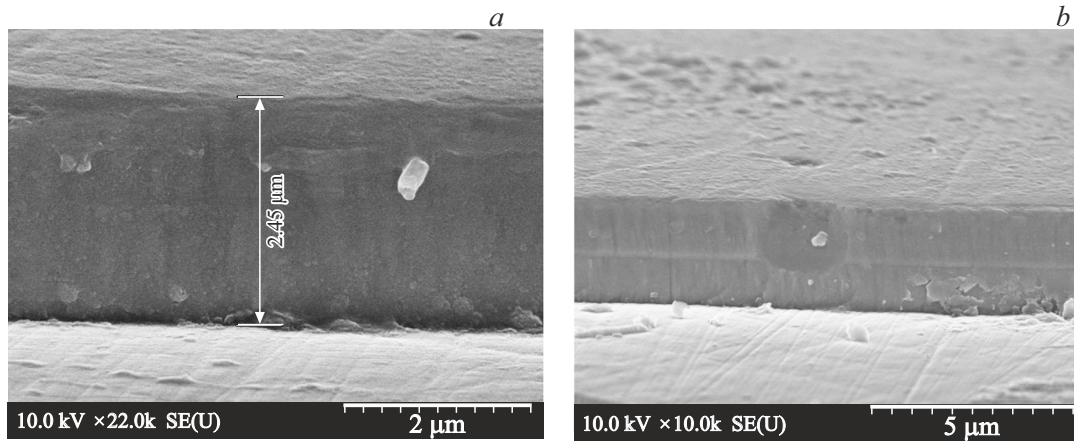
**Рис. 4.** Рентгеновские дифрактограммы пленок  $Sr_{1.2}Fe_{1.2}Mo_{0.8}O_6$  (a) и  $Sr_{0.9}Fe_{0.9}Mo_{1.1}O_6$  (b), напыленных в два этапа. Пленки осаждались на втором этапе со скоростью 8 nm/min с последующим отжигом при  $T = 1173$  K в течение 1 h в потоке смеси инертных газов 1%  $H_2/Ar$ .

развитым рельефом поверхности и слабой адгезии к подложке (рис. 2). Согласно полученным рентгеновским дифракционным данным пленки являлись фазово-неоднородными: в образце  $Sr_{1.2}Fe_{1.2}Mo_{0.8}O_6$  дополнительно выявлены фазы  $SrFeO_3$  и  $SrMoO_4$  (рис. 3, a), а в образце  $Sr_{0.9}Fe_{0.9}Mo_{1.1}O_6$  наряду с основной фазой двойного перовскита обнаружена примесь  $SrMoO_4$  (рис. 3, b). Основной фазой в пленках обоих составов являлся двойной перовскит, имеющий тетрагональную симметрию (пространственная группа  $I4/m$ ).

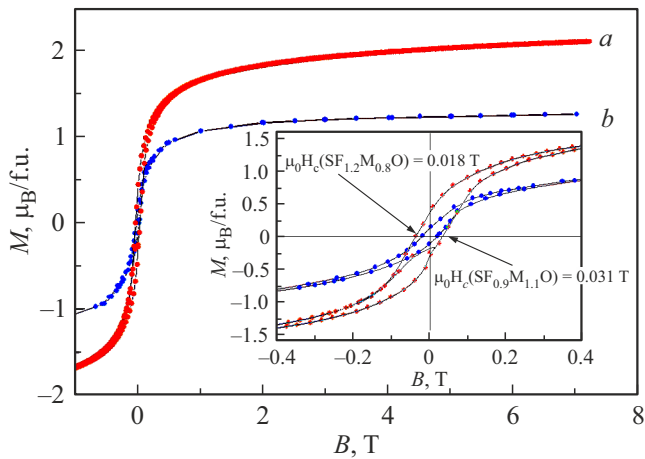
Коэффициент сверхструктурного упорядочения катионов Fe и Mo оказался низким. Для пленки  $Sr_{0.9}Fe_{0.9}Mo_{1.1}O_6$  он составил  $P \approx 58\%$ , что свидетельствует о высокой концентрации антиструктурных дефектов типа  $[Fe_{Mo}]$  и  $[Mo_{Fe}]$  на уровне  $n \approx 21\%$ . В пленке  $Sr_{1.2}Fe_{1.2}Mo_{0.8}O_6$

сверхструктурное упорядочение полностью отсутствует ( $P \approx 0\%$ ) и  $n \approx 25\%$ . Эти особенности микроструктуры, а именно, фазовая неоднородность пленок и высокая концентрация антиструктурных дефектов, могут негативно влиять на их магнитные свойства, что требует дальнейшей оптимизации условий их получения.

Снижение скорости напыления на втором этапе до 8 nm/min и увеличение толщины пленки до 3 μm, с последующим отжигом при  $T = 1173$  K в течение 1 h в потоке смеси инертных газов 1%  $H_2/Ar$  привело к однофазности пленок  $Sr_{0.9}Fe_{0.9}Mo_{1.1}O_6$ , уменьшению концентрации антиструктурных дефектов  $n \approx 18\%$  при  $P \approx 64\%$ . В то же время, в пленках состава  $Sr_{1.2}Fe_{1.2}Mo_{0.8}O_6$  также наблюдается однофазность, тогда как сверхструктурное



**Рис. 5.** Изображения сканирующей электронной микроскопии микроструктуры пленок  $SF_{1.2}Mo_{0.8}O$  (a) и  $SF_{0.9}M_{1.1}O$  (b), напыленных в два этапа. Пленки осаждались на втором этапе со скоростью 8 nm/min, с последующим отжигом при  $T = 1173$  K в течение 1 h в потоке смеси инертных газов 1%  $H_2/Ar$ .



**Рис. 6.** Полевые зависимости намагниченности пленок  $SF_{0.9}M_{1.1}O$  (a) и  $SF_{1.2}Mo_{0.8}O$  (b), которые осаждались на втором этапе со скоростью 8 nm/min, с последующим отжигом при  $T = 1173$  K в течение 1 h в потоке смеси инертных газов 1%  $H_2/Ar$ .

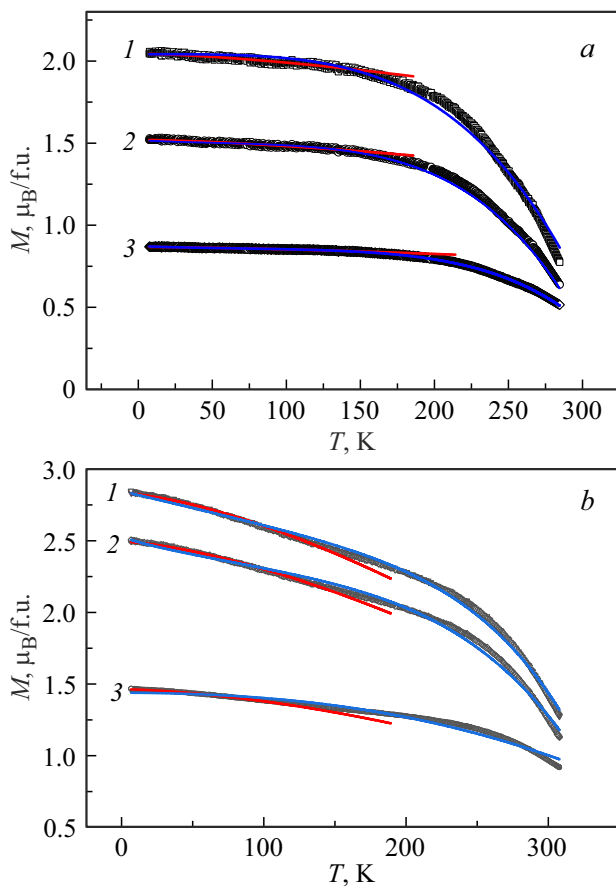
упорядочение отсутствует ( $P \approx 0\%$ ), рис. 4. При изучении микроструктуры пленок наблюдается увеличение их плотности, адгезии и уменьшения шероховатости рельефа поверхности (рис. 5).

При проведении сравнительного анализа магнитных свойств полученных пленок было обнаружено, что пленки  $SF_{1.2}Mo_{0.8}O$  и  $SF_{0.9}M_{1.1}O$  характеризуются различными величинами намагниченности насыщения  $M_s$  (рис. 6). При температуре 10 K и магнитном поле, приложенном вдоль плоскости пленки, намагниченность насыщения составила  $M_s \sim 1.8 \mu_B/f.u.$  для пленки  $SF_{1.2}Mo_{0.8}O$  и  $M_s \sim 2.47 \mu_B/f.u.$  для  $SF_{1.1}Mo_{0.9}O$ .

Эти значения значительно ниже теоретически предсказанной величины  $M_{theory} = 4 \mu_B/f.u.$  [4]. При этом, ко-

эрцитивная сила составляет  $\mu_0 H_c = 0.031$  T для пленки  $SF_{1.2}Mo_{0.8}O$  и  $\mu_0 H_c = 0.018$  T для пленки  $SF_{0.9}M_{1.1}O$ .

Меньшее значение намагниченности насыщения пленки  $SF_{1.2}Mo_{0.8}O$  обусловлено более высокой концентрацией антиструктурных дефектов ( $[Fe_{Mo}]$  и  $[Mo_{Fe}]$ ), чем в пленках  $SF_{0.9}M_{1.1}O$ . Данные дефекты нарушают катионное упорядочение Fe/Mo, изменяют ориентацию сильно гибридинизированных  $4d t_{2g}$  — орбиталей катионов  $Mo^{5+}$  ( $S = 1/2$ ) и  $3d (t_{2g}^3 e_g^2)$  — орбиталей катионов  $Fe^{3+}$  ( $S = 5/2$ ), что подавляет ферромагнитное упорядочение между подрешетками Fe и Mo [3–5]. Кроме того, в условиях кислородного дефицита ( $\delta > 0$ ) часть катионов  $Fe^{3+}$  ( $3d^5$ ) может восстанавливаться до  $Fe^{2+}$  ( $3d^6$ ), которые в октаэдрическом кристаллическом поле  $Fe^{2+}$ , как правило, находятся в высокоспиновом состоянии ( $t_{2g}^4 e_g^2$ ,  $S = 2$ ). Появление ионов  $Fe^{2+}$  способствует образованию кластеров типа  $Fe^{2+}-O^{2-}-Fe^{2+}$ , в которых сверхобменное взаимодействие является антиферромагнитным, согласно правилам Гуденафа–Канамори–Андерсена [12]. Таким образом, в структуре пленки  $SF_{1.2}Mo_{0.8}O$  могут присутствовать как антиструктурные дефекты, так и антиферромагнитные кластеры на основе  $Fe^{2+}$ , что в совокупности способствует формированию магнитно-неоднородной структуры, которая увеличивает коэрцитивную силу [7,8]. Пленки  $SF_{0.9}M_{1.1}O$  характеризуются более однородной магнитной структурой по сравнению с  $SF_{1.2}Mo_{0.8}O$ , что подтверждается большими значениями намагниченности насыщения  $M_s$  и меньшими величинами  $\mu_0 H_c$  для составов с избытком молибдена по сравнению с пленками, содержащими избыток железа (рис. 6). Для увеличения сверхструктурного упорядочения катионов Fe/Mo в пленках  $SF_{1.2}Mo_{0.8}O$  и  $SF_{0.9}M_{1.1}O$  проводились послеростовые отжижки при  $T = 1173$  K в течение 1 h в потоке смеси инертных газов 3%  $H_2/Ar$  и 5%  $H_2/Ar$ . Согласно данным РФА



**Рис. 7.** Температурные зависимости намагниченности для пленок  $SF_{1.2}Mo_{0.8}O$  (a), со сверхструктурным упорядочением катионов Fe/Mo  $P = 0\%$ ,  $P = 62\%$  и  $P = 74\%$  для кривых (3), (2) и (1), соответственно, и для пленок  $SF_{0.9}Mo_{1.1}O$  (b) с  $P = 64\%$ ,  $P = 72\%$  и  $P = 80\%$  для кривых (3), (2) и (1), соответственно, измеренные во внешнем магнитном поле 0.1 Т. Черные линии — экспериментальные данные; красные линии аппроксимация экспериментальных данных функцией (1); синие линии — аппроксимация экспериментальных данных функцией (2).

пленки  $SF_{1.2}Mo_{0.8}O$  после отжига в смеси инертных газов 3%  $H_2/Ar$  имели  $P = 62\%$ , а после отжига в смеси инертных газов 5%  $H_2/Ar$  имели  $P = 74\%$ . При этом пленки  $SF_{0.9}Mo_{1.1}O$  после отжига в смеси инертных газов 3%  $H_2/Ar$  имели  $P = 72\%$ , а после отжига в смеси инертных газов 5%  $H_2/Ar$  имели  $P = 80\%$ .

Так как закон Блоха является физической основой для моделирования, прогнозирования и реализации функциональности современных устройств, рассмотрим зависимость его параметров от состава и сверхструктурного упорядочения катионов Fe/Mo в пленках  $Sr_2Fe_{1-x}Mo_{1+x}O_{6-\delta}$  как с избытком железа ( $x > 0$ ), так и с его недостатком ( $x < 0$ ). Температурная зависимость намагниченности в пленках  $SF_{1.2}Mo_{0.8}O$  и  $SF_{0.9}Mo_{1.1}O$ , описывается законом Блоха. Ее поведение с ростом температуры определяется сложным взаимодействием

магнитных подрешеток, дефектов структуры и тепловых флуктуаций. К основным закономерностям относится следующее: в низкотемпературной области с ростом температуры происходит нарушение магнитного упорядочения из-за возбуждения магнонов (спиновых волн). Для акустических магнонов с дисперсией  $E(k) \sim k^2$ , их число растет пропорционально  $T^{3/2}$ , что приводит к уменьшению намагниченности. В этом случае температурная зависимость намагниченности, согласно закону Блоха, имеет вид:

$$M(T) = M(0)(1 - BT^{3/2}), \quad (1)$$

где  $M(0)$  — максимальная намагниченность пленок,  $B$  — постоянная Блоха, являющаяся подгоночным параметром, который характеризует вклад магнонных возбуждений в уменьшение намагниченности.

Обнаружено, что лучшая аппроксимация по закону Блоха зависимости  $M(T)$ , измеренной во внешнем магнитном поле 0.01 Т, была реализована в интервале температур  $4.2 < T < 110$  К (рис. 7). Величины подгоночных коэффициентов представлены в таблице 1. В пленках  $SF_{1.2}Mo_{0.8}O$  и  $SF_{0.9}Mo_{1.1}O$  наличие антиструктурных дефектов ( $[Fe_{Mo}]$  и  $[Mo_{Fe}]$ ) нарушает идеальное упорядочение подрешеток  $Fe^{3+}$  ( $S = 5/2$ ) и  $Mo^{5+}$  ( $S = 1/2$ ). Это усиливает рассеяние спиновых волн, увеличивая  $B$  и ускоряя уменьшение намагниченности.

Повышение температуры выше 150 К приводит к возбуждению магнонов с большими волновыми векторами  $k$ , для которых закон дисперсии отклоняется от квадратичного, а также к усилению взаимодействия между магнонами.

Для учета этих эффектов в закон Блоха необходимо вводить поправки. В модели Дайсона [13] это отклонение описывается добавлением слагаемого  $CT^{5/2}$ :

$$M(T) = M_0(1 - BT^{3/2} - CT^{5/2}), \quad (2)$$

где  $B$  и  $C$  — положительные константы. Слагаемое  $CT^{5/2}$  связано с учетом неквадратичности закона дисперсии и взаимодействий магнонов. Полученные результаты по аппроксимации функциями (1) и (2) пленок  $SF_{1.2}Mo_{0.8}O$  и  $SF_{0.9}Mo_{1.1}O$  представлены в таблицах 1 и 2.

Рассчитанные для пленок  $SF_{1.2}Mo_{0.8}O$  значения постоянной Блоха с учетом поправки Дайсона  $B = (3.11 - 0.786) \cdot 10^{-5} K^{-3/2}$  и для пленок  $SF_{0.9}Mo_{1.1}O$   $B = (2.04 - 0.902) \cdot 10^{-5} K^{-3/2}$  практически соответствуют значениям, обнаруженным другими авторами (например,  $7.03 \cdot 10^{-5} K^{-3/2}$  для  $Sr_2FeMoO_{5.5}S_{0.5}$  [14];  $5.9 \cdot 10^{-5} K^{-3/2}$  для  $Fe_{29}Ni_{49}P_{14}B_6Si_2$  [15]). Близкие значения полученных результатов с другими авторами можно связать с помощью хорошей подгонки, согласно выражению (2) при коэффициенте детерминации ( $R^2 > 0.98$ ) (см. таблицы 1, 2).

При рассмотрении зависимости постоянной Блоха от параметра  $P$  замечено, что как для состава пленок с избытком железа, так и с его недостатком с увеличением сверхструктурного упорядочения катионов Fe/Mo

**Таблица 1.** Подгоночные коэффициенты, полученные при аппроксимации температурной зависимости намагниченности пленок SF<sub>1,2</sub>Mo<sub>0,8</sub>O различными функциями

	Значение	Погрешность
Аппроксимация температурной зависимости намагниченности с помощью функции $M(T) = M(0)(1 - BT^{3/2})$		
$P \sim 74\%$		
$M(0)$	2.04492	$4.48746 \cdot 10^{-4}$
$B$	$2.66253 \cdot 10^{-5}$	$2.56302 \cdot 10^{-7}$
$R^2$	0.9374	
$P \sim 62\%$		
$M(0)$	1.52008	$3.11629 \cdot 10^{-4}$
$B$	$2.48737 \cdot 10^{-5}$	$2.39733 \cdot 10^{-7}$
$R^2$	0.9422	
$P \sim 0\%$		
$M(0)$	0.86803	$1.24652 \cdot 10^{-4}$
$B$	$1.74234 \cdot 10^{-5}$	$1.68798 \cdot 10^{-7}$
$R^2$	0.9371	
Аппроксимация температурной зависимости намагниченности с помощью функции $M(T) = M(0)(1 - BT^{3/2} - CT^{5/2})$		
$P \sim 74\%$		
$M(T) = M(0)(1 - BT^{3/2} - CT^{5/2})$		
$P \sim 74\%$		
$M(0)$	2.04191	0.09548
$B$	$3.11 \cdot 10^{-5}$	$2.14 \cdot 10^{-7}$
$C$	$2.71 \cdot 10^{-7}$	$1.24 \cdot 10^{-8}$
$R^2$	0.9907	
$P \sim 62\%$		
$M(0)$	1.52296	0.05829
$B$	$2.42 \cdot 10^{-5}$	$7.52 \cdot 10^{-8}$
$C$	$2.19 \cdot 10^{-7}$	$1.02 \cdot 10^{-8}$
$R^2$	0.9943	
$P \sim 0\%$		
$M(0)$	0.87661	0.01359
$B$	$7.86 \cdot 10^{-6}$	$4.21 \cdot 10^{-8}$
$C$	$1.19 \cdot 10^{-7}$	$6.42 \cdot 10^{-9}$
$R_2$	0.9981	

**Таблица 2.** Подгоночные коэффициенты, полученные при аппроксимации температурной зависимости намагниченности пленок SF<sub>0,9</sub>Mo<sub>1,1</sub>O различными функциями

	Значение	Погрешность
Аппроксимация температурной зависимости намагниченности с помощью функции $M(T) = M(0)(1 - BT^{3/2})$		
$P \sim 80\%$		
$M(0)$	2.83249	$3.21 \cdot 10^{-4}$
$B$	$8.09 \cdot 10^{-5}$	$2.51 \cdot 10^{-7}$
$R^2$	0.9687	
$P \sim 72\%$		
$M(0)$	2.49409	$2.86 \cdot 10^{-4}$
$B$	$77 \cdot 10^{-5}$	$2.54 \cdot 10^{-7}$
$R^2$	0.9711	
$P \sim 64\%$		
$M(0)$	1.4643	$2.42 \cdot 10^{-4}$
$B$	$5.25 \cdot 10^{-5}$	$1.14 \cdot 10^{-7}$
$R^2$	9.9721	
Аппроксимация температурной зависимости намагниченности с помощью функции $M(T) = M(0)(1 - BT^{3/2} - CT^{5/2})$		
$P \sim 80\%$		
$M(0)$	2.83249	$3.21 \cdot 10^{-4}$
$B$	$2.04 \cdot 10^{-5}$	$1.04 \cdot 10^{-4}$
$C$	$2.44 \cdot 10^{-7}$	$1.22 \cdot 10^{-8}$
$R^2$	0.9877	
$P \sim 72\%$		
$M(0)$	2.54613	$2.92 \cdot 10^{-4}$
$B$	$1.33 \cdot 10^{-5}$	$8.69 \cdot 10^{-8}$
$C$	$2.24 \cdot 10^{-7}$	$1.17 \cdot 10^{-8}$
$R^2$	0.9843	
$P \sim 64\%$		
$M(0)$	1.43937	$1.17 \cdot 10^{-4}$
$B$	$9.02 \cdot 10^{-6}$	$5.91 \cdot 10^{-8}$
$C$	$1.65 \cdot 10^{-7}$	$8.21 \cdot 10^{-9}$
$R^2$	0.9889	

величина  $B$  растет. Увеличение  $B$  означает, что материал более легко теряет свою намагниченность (и, следовательно, спиновую поляризацию) при нагревании, что плохо для термостабильности электронных устройств. Причем в пленках  $SrFe_{1.2}Mo_{0.8}O$  с ростом  $P$ , согласно данным таблиц 1 и 2, термостабильность ниже, чем в пленках  $SrFe_{0.9}Mo_{1.1}O$ , тогда как с понижением  $P$  — наоборот. Таким образом, контролируя состав и режимы синтеза пленок  $SrFe_{1.2}Mo_{0.8}O$  и  $SrFe_{0.9}Mo_{1.1}O$ , можно управлять значением  $B$ , а значит, и стабильностью спиновой поляризации.

#### 4. Заключение

На основании полученных выше результатов, можно сделать следующие выводы:

- оптимизация режимов осаждения позволила синтезировать однофазные пленки  $Sr_2Fe_{1.2}Mo_{0.8}O_{6-\delta}$  ( $SrFe_{1.2}Mo_{0.8}O$ ) и  $Sr_2Fe_{0.9}Mo_{1.1}O_{6-\delta}$  ( $SrFe_{0.9}Mo_{1.1}O$ ) с улучшенными структурными характеристиками и различным сверхструктурным упорядочением катионов Fe/Mo. Для этого применялось двухэтапное напыление, со снижением скорости на втором этапе с 18 до 8 nm/min и последующий отжиг при 1173 K в течение 1 h в различных смесях инертных газов;
- исследование магнитных свойств выявило неоднородную магнитную структуру всех пленок. Данное поведение объясняется двумя основными факторами: наличием антиструктурных дефектов, которые разрушают упорядочение по узлам кристаллической решетки и подавляют ферромагнитное упорядочение, а также в условиях кислородного дефицита ( $\delta > 0$ ) часть катионов  $Fe^{2+}(3d^5)$  может восстанавливаться до  $Fe^{2+}(3d^6)$ , которые в октаэдрическом кристаллическом поле  $Fe^{2+}$ , как правило, находятся в высокоспиновом состоянии ( $t_{2g}^4 e_g^2$ ,  $S = 2$ ). Появление ионов  $Fe^{2+}$  способствует образованию кластеров типа  $Fe^{2+}-O^{2-}-Fe^{2+}$ , в которых сверхобменное взаимодействие является антиферромагнитным, согласно правилам Гуденафа–Канамори–Андерсена. Таким образом, в структуре пленки  $SrFe_{1.2}Mo_{0.8}O$  могут присутствовать как антиструктурные дефекты, так и антиферромагнитные кластеры на основе  $Fe^{2+}$ , что в совокупности способствует формированию магнитно-неоднородной структуры, которая увеличивает коэрцитивную силу пленок;
- обнаружено, что зависимость намагниченности от температуры  $M(T)$ , измеренная в магнитном поле 0.1 T, не подчиняется закону Блоха (не аппроксимируется с  $R^2 \rightarrow 100\%$ ) ни для одной из изученных пленок. Для ее описания потребовалось применение поправок Дайсона, учитывающих вклад магнонов с большими волновыми векторами. Установлено, что как для состава пленок с избытком железа, так и с его недостатком, с увеличением сверхструктурного упорядочения катионов Fe/Mo величина  $B$  растет. Причем в пленках  $SrFe_{1.2}Mo_{0.8}O$ , с ростом  $P$ , термостабильность ниже, чем в пленках

$SrFe_{0.9}Mo_{1.1}O$ , тогда как с понижением  $P$ , наоборот. Таким образом, контролируя состав и режимы синтеза пленок  $SrFe_{1.2}Mo_{0.8}O$  и  $SrFe_{0.9}Mo_{1.1}O$ , можно управлять значением  $B$ , а значит, и термостабильностью спиновой поляризации.

#### Финансирование работы

Данная работа поддержана в рамках задания „ФКС 1.1.1“ ГПНИ Республики Беларусь „Материаловедение, новые материалы и технологии“, подпрограмма „Физика конденсированного состояния и создание новых функциональных материалов и технологий их получения“ („Физика и техника материалов“), проекта БРФФИ № Ф24В-005, а также в рамках гранта РФФ № 24-19-00729, <https://rscf.ru/project/24-19-00729>.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] D.D. Sarma. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **5**, 4, 261 (2001).
- [2] T. Fix, A. Barla, C. Ulhaq-Bouillet, S. Colis, J.P. Kappler, A. Dinia. *Chem. Phys. Lett.* **434**, 276 (2007).
- [3] D. Serrate, J.M. DeTeresa, M.R. Ibarra. *J. Phys. Condens. Matter.* **19**, 1 (2007).
- [4] M. Yarmolich, N. Kalanda, S. Demyanov, H. Terryn, J. Ustarroz, M. Silibin, G. Gorokh. *Beilstein J. Nanotechnol.* **7**, 1202 (2016).
- [5] G. Suchanek, N. Kalanda, E. Artiukh, M. Yarmolich, N.A. Sobolev. *J. Alloys Compd.* **860**, 158526 (2021).
- [6] С.Е. Демьянов, А.В. Петров. *ФТТ*, **64**, 1788 (2022).
- [7] G. Suchanek, N. Kalanda, E. Artsiukh, G. Gerlach. *Phys. Status Solidi B* **257**, 1900312 (2020).
- [8] N.A. Kalanda, S.E. Demyanov, A.V. Petrov, D.V. Karpinsky, M.V. Yarmolich, S.K. Oh, S.C. Yu, D.-H. Kim. *J. Electron. Mater.* **45**, 3466 (2016).
- [9] Y. Shao, P. Kh. Amiri. *Adv. Mater. Technol.* **8**, 2300676 (2023).
- [10] W. Kraus, G. Nolze. *J. Appl. Crystallogr.* **29**, 301 (1996).
- [11] J. Rodríguez-Carvajal. *Commission on powder diffraction (IUCr). Newsletter* **26**, 12 (2001).
- [12] C. Ritter, M.R. Ibarra, L. Morellon, J. Blasco, J. Garcia, J.M. De Teresa. *J. Phys. Condens. Matter.* **12**, 8295 (2000)
- [13] F.J. Dyson. *Phys. Rev.* **102**, 1230 (1956)
- [14] G. Huo, X. Ren, L. Qian, N. Zhang, S. Liu, X. Yuan. *J. Magn. Magn. Mater.* **343**, 119 (2013)
- [15] S.M. Bhagat, M.L. Spano, K.V. Rao. *J. Appl. Phys.* **50**, 1580 (1979).

Редактор А.Н. Смирнов