

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. Киселев¹, С.С. Старухина¹, А.С. Быков¹, А.В. Петров², А.Г. Юденков³, Н.А. Каланда^{2,†}

¹ НИТУ „МИСИС“,
Москва, Россия

² ГО „НПЦ НАН Беларуси по материаловедению“,
Минск, Беларусь

³ НТЦ „Белмикросистемы“ ОАО „Интеграл“,
Минск, Беларусь

† 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 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 (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 ($T_C \sim 420\text{--}450\text{ K}$) 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, SrMoO_4 , 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 РРГ-1. Распыление мишеней осуществлялось аргоном (энергия ионов 1250 eV, ток 65 mA) на подложки поликора (Al_2O_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% H_2/Ar , 3% H_2/Ar и 5% H_2/Ar) осуществлялся в термоустановках, температура в которых поддерживалась с помощью регулятора температуры РИФ-101 и контролировалась Pt–Pt/Rh(10%) термопарой с точностью ± 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 CuK_α -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 μm 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

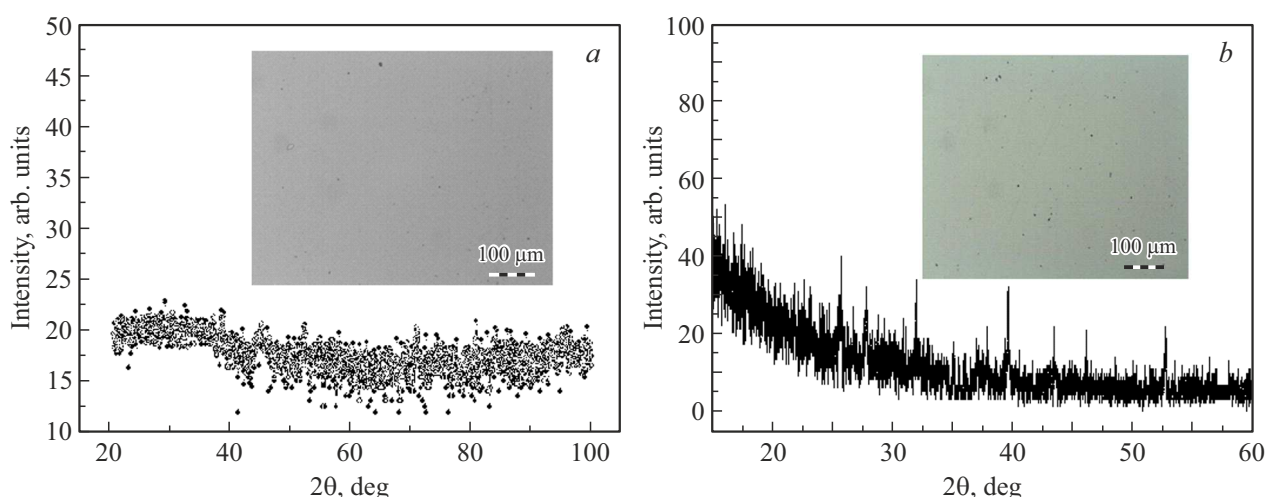


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы пленок $\text{SF}_{1.2}\text{M}_{0.8}\text{O}$ (a) и $\text{SF}_{0.9}\text{M}_{1.1}\text{O}$ (b), напыленных в два этапа. Скорость осаждения при толщине пленки до 20 nm составляла 2 nm/min; при дальнейшем увеличении толщины пленки до 1 μm скорость увеличивалась до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

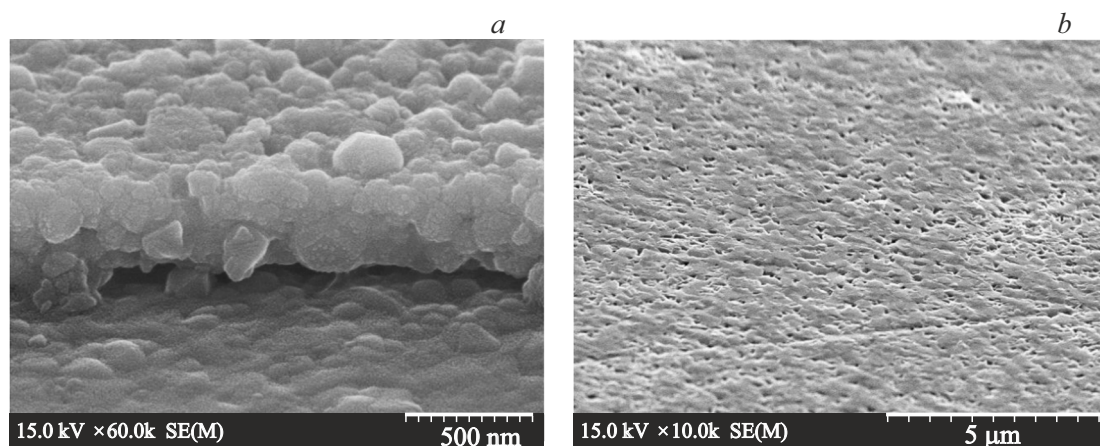


Рис. 2. Изображения, полученные с помощью сканирующей микроскопии, микроструктуры пленок $\text{SF}_{1.2}\text{M}_{0.8}\text{O}$ (a) и $\text{SF}_{0.9}\text{M}_{1.1}\text{O}$ (b), напыленных в два этапа. Пленки осаждались на втором этапе со 12 nm/min с последующим отжигом при 1173 K в течение 1 h в потоке 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 $T = 1173\text{ K}$ в течение 1 h, в потоке аргона. По данным сканирующей электронной микроскопии, пленки $\text{SF}_{1.2}\text{M}_{0.8}\text{O}$ и $\text{SF}_{0.9}\text{M}_{1.1}\text{O}$ были пористыми, с

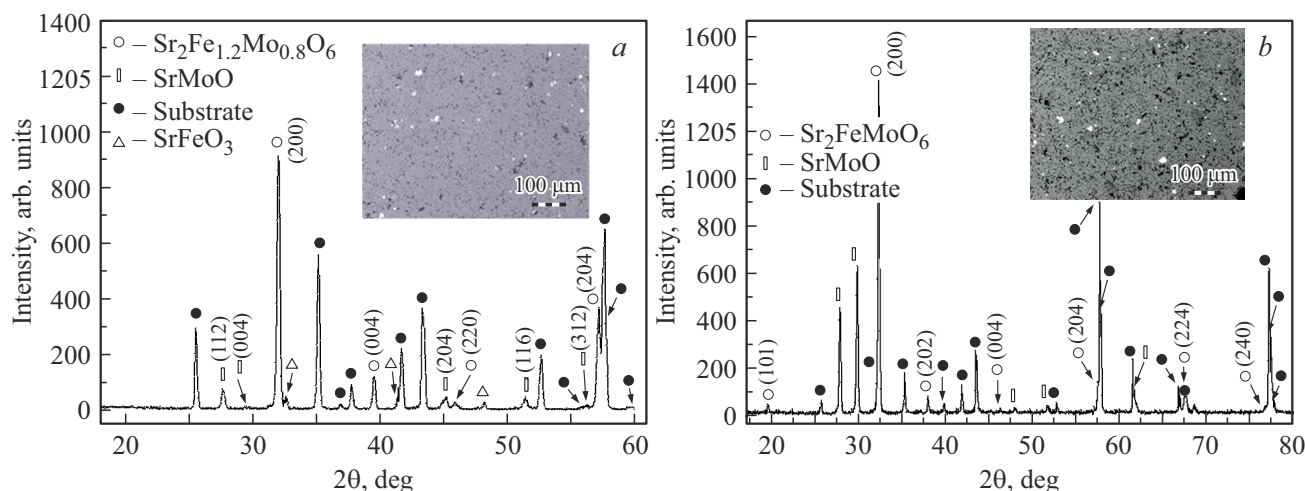


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы пленок $Sr_{1.2}Fe_{1.2}Mo_{0.8}O_6$ (a) и $Sr_{0.9}Fe_{0.9}Mo_{1.1}O_6$ (b), напыленных в два этапа. Пленки осаждались на втором этапе со скоростью 12 nm/min с последующим отжигом при 1173 K в течение 1 h в потоке аргона. На вкладках изображена микроструктура пленок.

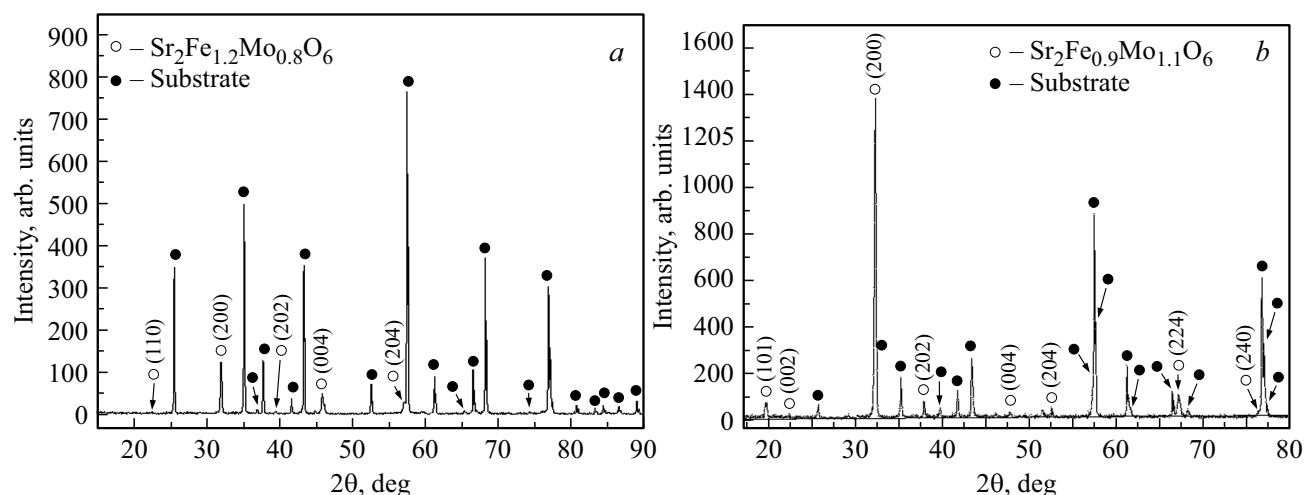


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы пленок $Sr_{1.2}Fe_{1.2}Mo_{0.8}O_6$ (a) и $Sr_{0.9}Fe_{0.9}Mo_{1.1}O_6$ (b), напыленных в два этапа. Пленки осаждались на втором этапе со скоростью 8 nm/min с последующим отжигом при $T = 1173$ K в течение 1 h в потоке смеси инертных газов 1 % H_2/Ar .

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

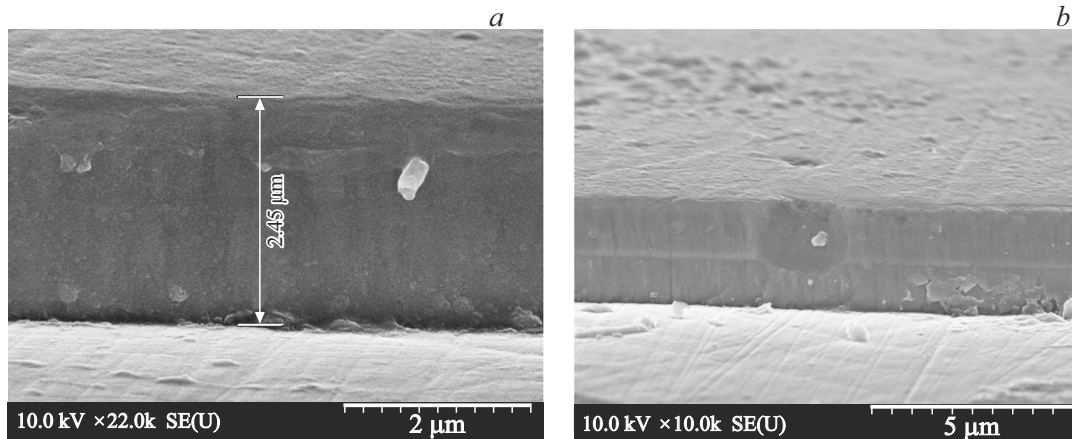


Рис. 5. Изображения сканирующей электронной микроскопии микроструктуры пленок $\text{SF}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}$ (a) и $\text{SF}_{0.9}\text{M}_{1.1}\text{O}$ (b), напыленных в два этапа. Пленки осаждались на втором этапе со скоростью 8 nm/min, с последующим отжигом при $T = 1173$ К в течение 1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

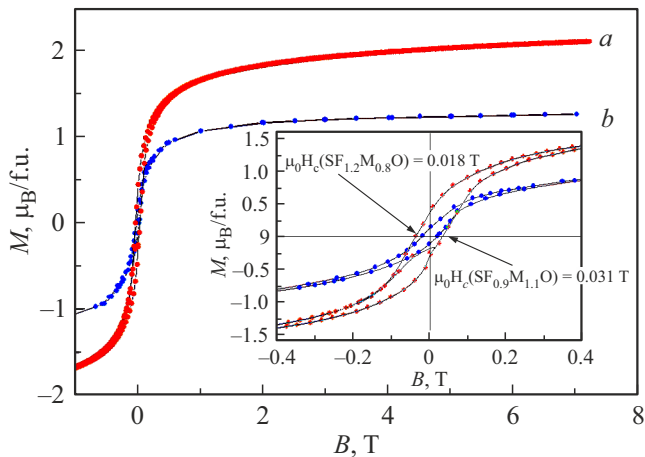


Рис. 6. Полевые зависимости намагниченности пленок $\text{SF}_{0.9}\text{M}_{1.1}\text{O}$ (a) и $\text{SF}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}$ (b), которые осаждались на втором этапе со скоростью 8 nm/min, с последующим отжигом при $T = 1173$ К в течение 1 h в потоке смеси инертных газов 1 % H_2/Ar .

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 $\text{SF}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}$ и $\text{SF}_{0.9}\text{M}_{1.1}\text{O}$ характеризуются различными величинами намагниченности насыщения M_s (рис. 6). При температуре 10 К и магнитном поле, приложенном вдоль плоскости пленки, намагниченность насыщения составила $M_s \sim 1.8 \mu_B/\text{f.u.}$ для пленки $\text{SF}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}$ и $M_s \sim 2.47 \mu_B/\text{f.u.}$ для $\text{SF}_{1.1}\text{Mo}_{0.9}\text{O}$.

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

эрцитивная сила составляет $\mu_0 H_c = 0.031$ Т для пленки $\text{SF}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}$ и $\mu_0 H_c = 0.018$ Т для пленки $\text{SF}_{0.9}\text{M}_{1.1}\text{O}$.

Меньшее значение намагниченности насыщения пленки $\text{SF}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}$ обусловлено более высокой концентрацией антиструктурных дефектов ($[\text{Fe}_{\text{Mo}}]$ и $[\text{Mo}_{\text{Fe}}]$), чем в пленках $\text{SF}_{0.9}\text{M}_{1.1}\text{O}$. Данные дефекты нарушают катионное упорядочение Fe/Mo, изменяют ориентацию сильно гибридных $4d t_{2g}$ — 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 $\text{Fe}^{2+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{2+}$, в которых сверхобменное взаимодействие является антиферромагнитным, согласно правилам Гуденафа–Канамори–Андерсена [12]. Таким образом, в структуре пленки $\text{SF}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}$ 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 $\text{SF}_{0.9}\text{M}_{1.1}\text{O}$ характеризуются более однородной магнитной структурой по сравнению с $\text{SF}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}$, 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 $\text{SF}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}$ и $\text{SF}_{0.9}\text{M}_{1.1}\text{O}$ проводились послеростовые отжижки при $T = 1173$ К в течение 1 h в потоке смеси инертных газов 3 % H_2/Ar и 5 % H_2/Ar . Согласно данным РФА

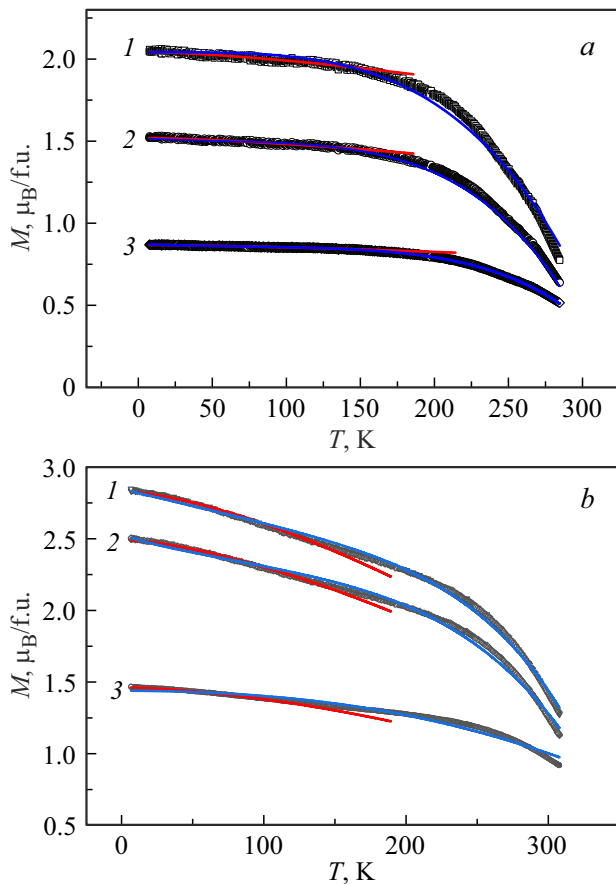


Рис. 7. Температурные зависимости намагниченности для пленок $\text{SF}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}$ (а), со сверхструктурным упорядочением катионов Fe/Mo $P = 0\%$, $P = 62\%$ и $P = 74\%$ для кривых (3), (2) и (1), соответственно, и для пленок $\text{SF}_{0.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}$ (б) с $P = 64\%$, $P = 72\%$ 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 $\text{SF}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}$ 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 $\text{SF}_{0.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}$ 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 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{6-\delta}$ как с избытком железа ($x > 0$), так и с его недостатком ($x < 0$). Температурная зависимость намагниченности в пленках $\text{SF}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}$ и $\text{SF}_{0.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}$, 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 $\text{SF}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}$ и $\text{SF}_{0.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}$ наличие антиструктурных дефектов ($[\text{Fe}_{\text{Mo}}]$ и $[\text{Mo}_{\text{Fe}}]$) 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 $\mathbf{k}$, 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 $\text{SF}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}$ и $\text{SF}_{0.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}$ представлены в таблицах 1 и 2.

Рассчитанные для пленок $\text{SF}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}$ значения постоянной Блоха с учетом поправки Дайсона $B = (3.11 - 0.786) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-3/2}$ и для пленок $\text{SF}_{0.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}$ $B = (2.04 - 0.902) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-3/2}$ практически соответствуют значениям, обнаруженным другими авторами (например, $7.03 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-3/2}$ для $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5.5}\text{S}_{0.5}$ [14]; $5.9 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-3/2}$ для $\text{Fe}_{29}\text{Ni}_{49}\text{P}_{14}\text{B}_6\text{Si}_2$ [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 $\text{SF}_{1.2}\text{Mo}_{0.8}\text{O}$ 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 $\text{SF}_{0.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}$ 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	0.9721	
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 $Sr_{1.2}Fe_{0.8}O$ с ростом P , согласно данным таблиц 1 и 2, термостабильность ниже, чем в пленках $Sr_{0.9}Fe_{0.1}O$, тогда как с понижением P — наоборот. Таким образом, контролируя состав и режимы синтеза пленок $Sr_{1.2}Fe_{0.8}O$ и $Sr_{0.9}Fe_{0.1}O$, 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 $Sr_{1.2}Fe_{0.8}O_{6-\delta}$ ($Sr_{1.2}Fe_{0.8}O$) и $Sr_{0.9}Fe_{0.1}O_{6-\delta}$ ($Sr_{0.9}Fe_{0.1}O$) 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 $Sr_{1.2}Fe_{0.8}O$ 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 $Sr_{1.2}Fe_{0.8}O$, с ростом P , термостабильность ниже, чем в пленках

$Sr_{0.9}Fe_{0.1}O$, тогда как с понижением P , наоборот. Таким образом, контролируя состав и режимы синтеза пленок $Sr_{1.2}Fe_{0.8}O$ и $Sr_{0.9}Fe_{0.1}O$, 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 РНФ № 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. Artiukh, 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. Mater. **343**, 119 (2013).
- [15] S.M. Bhagat, M.L. Spano, K.V. Rao. J. Appl. Phys. **50**, 1580 (1979).

Редактор А.Н. Смирнов