

Влияние времени отжига на структурные и электрофизические свойства пленок ферромolibдата стронция

С.С. Старухина¹, Т.С. Ильина¹, А.С. Быков¹, Н.А. Каланда², А.В. Петров²,
Д.А. Киселев¹

¹ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4, стр. 1

²ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»

220072, Беларусь, Минск, ул. П. Бровки, 19

sofya.starukhina@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2025.17.182

Аннотация: Тонкие пленки ферромolibдата стронция Sr_2FeMoO_6 представляют собой перспективный материал для спинтроники. Для всестороннего изучения взаимосвязи между структурой, электрофизическими характеристиками и магнитными свойствами пленок, полученных методом ионно-лучевого распыления на подложках Al_2O_3 с последующим восстановительным отжигом при температуре 900°C, был применен комплекс современных микроскопических и спектроскопических методов. В частности, рамановская спектроскопия, атомно-силовая микроскопия, токопроводящая микроскопия, кельвин-зондовая и магнитно-силовая микроскопия позволили детально исследовать влияние продолжительности отжига (0,5; 1 и 1,5 часа) на ключевые параметры материала. Установлено, что длительность отжига оказывает существенное влияние на шероховатость поверхности, электрофизические характеристики и, что особенно важно, на формирование магнитной доменной структуры пленок Sr_2FeMoO_6 . Анализ полученных данных выявил, что оптимальные структурные характеристики достигаются при отжиге в течении 1 часа, в то время как наилучшая магнитная доменная структура наблюдается для образцов, подвергнутых отжигу в течении 1,5 часов. Данные результаты имеют важное значение для оптимизации процесса синтеза пленок Sr_2FeMoO_6 с улучшенными характеристиками, что, в свою очередь, способствует более эффективному применению этого материала в различных спинтронных устройствах.

Ключевые слова: пленки ферромolibдата стронция, сканирующая зондовая микроскопия, вольт-амперные характеристики, магнитно-силовая микроскопия.

Старухина Софья Сергеевна – аспирант 1 года обучения кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
Ильина Татьяна Сергеевна – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Быков Александр Сергеевич – к.т.н., доцент кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Каланда Николай Александрович – д.ф.-м.н., доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории физики магнитных материалов ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»

Петров Александр Владимирович – к.ф.-м.н., доцент, старший научный сотрудник лаборатории физики магнитных материалов ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»

Киселев Дмитрий Александрович – к.ф.-м.н., заведующий кафедрой материаловедения полупроводников и диэлектриков, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Original paper

Effect of annealing time on the structural and electrophysical properties of strontium ferromolybdate films

S.S. Starukhina¹, T.S. Ilina¹, A.S. Bykov¹, N.A. Kalanda², A.V. Petrov², D.A. Kiselev¹

¹National University of Science and Technology MISIS, Moscow, Russia

²Scientific-Practical Materials Research Centre NAS of Belarus, Minsk, Belarus

DOI: 10.26456/pcascnn/2025.17.182

Abstract: Thin films of strontium ferromolybdate Sr_2FeMoO_6 are a promising material for spintronic

applications. To comprehensively study the relationship between structure, electrophysical properties, and magnetic characteristics of films deposited by ion-beam sputtering on Al_2O_3 substrates followed by reductive annealing at 900°C , a set of modern microscopic and spectroscopic techniques was employed. Specifically, Raman spectroscopy, atomic force microscopy, conductive microscopy, Kelvin probe force microscopy, and magnetic force microscopy were used to investigate in detail how different annealing durations (0.5, 1, and 1.5 hours) affect key parameters of the material. It has been found that the duration of annealing significantly influences the surface roughness, electrophysical properties, and most importantly, the formation of magnetic domain structures in Sr_2FeMoO_6 films. Analysis of the obtained data revealed that optimal structural characteristics are achieved after annealing for 1 hour, while the best magnetic domain structure is observed in samples subjected to annealing for 1.5 hours. These results are important for optimizing the synthesis process of Sr_2FeMoO_6 films with improved characteristics, which contributes to more efficient use of this material in various spintronic devices.

Keywords: strontium ferromolybdate films, scanning probe microscopy, I-V characteristics, magnetic force microscopy.

Sofya S. Starukhina – 1st year postgraduate student of the Department of Materials Science of Semiconductors and Dielectrics, National University of Science and Technology «MISIS», ORCID: 0009-0009-8629-8066

Tatyana S. Ilna – Ph. D., Senior Researcher of the Department of Materials Science of Semiconductors and Dielectrics, National University of Science and Technology «MISIS», ORCID: 0000-0002-1641-1731

Alexander S. Bykov – Ph. D., Associate Professor, Department of Materials Science of Semiconductors and Dielectrics, National University of Science and Technology «MISIS», ORCID: 0000-0003-1571-7322

Nikolay A. Kalanda – D. Sc., Leading Researcher of the Laboratory of Physics of Magnetic Materials, Scientific-Practical Materials Research Centre NAS of Belarus, ORCID: 0000-0001-7679-4968

Alexander V. Petrov – Ph. D., Senior Researcher of the Laboratory of Physics of Magnetic Materials, Scientific-Practical Materials Research Centre NAS of Belarus, ORCID: 0000-0003-1208-5913

Dmitry A. Kiselev – Ph. D., Head of the Department of Materials Science of Semiconductors and Dielectrics, National University of Science and Technology «MISIS», ORCID: 0000-0003-1047-3007

Поступила в редакцию/received: 08.07.2025; после рецензирования/ revised: 29.07.2025; принята/accepted 02.08.2025.

1. Введение

Двойной перовскит ферромолибдат стронция Sr_2FeMoO_6 (*SFMO*) – перспективный материал для спинтроники [1], благодаря высокой температуре Кюри 410-450 К [2], отрицательному магнитосопротивлению при низких температурах (~40%) и практически 100% спиновой поляризации электронов проводимости [3]. Пленки *SFMO* демонстрируют высокую намагниченность насыщения, перспективные магнитные и электрофизические свойства, что делает их потенциальными кандидатами для использования в устройствах спинтроники (магнитоэлектрической памяти, сенсоров, логики) [4, 5].

Механизмы переноса заряда в данных перовскитах сильно зависят от условий синтеза и, следовательно, от микроструктуры материала (монокристаллический, поликристаллический, размер зерна, природа границ зерен и др.), формируемой в процессе его синтеза. В *SFMO* транспортные свойства определяются спин-поляризованным туннелированием между зернами через изолирующие границы зерен [6].

Для оптимизации свойств *SFMO* необходимо изучение структурных, электрофизических и магнитных характеристик. В работе представлены

результаты исследования тонких пленок *SFMO* с применением рамановской спектроскопии, атомно-силовой, кельвин-зондовой и магнитно-силовой микроскопии, а также вольт-амперных измерений. Полученные данные расширяют знания о свойствах пленок *SFMO* и их потенциале для спинтронных применений.

2. Экспериментальная часть

Пленки *SFMO* были нанесены ионно-лучевым методом на поликоробовую подложку Al_2O_3 с помощью вакуумной установки Z-400 фирмы «Leuybold-Heraeus», оснащенной безмасляной системой откачки на базе турбомолекулярного насоса. Выбор подложки обусловлен несколькими факторами – высокой адгезионной способностью Al_2O_3 и химической инертностью к соединению. Исходная мишень состава *SFMO* распылялась ионами аргона при токе 30 мА.

Отжиг пленок осуществлен при 900°C в течении 0,5; 1; 1,5 часов в атмосфере 5% H_2/Ar . Газообразная восстановительная смесь 5% H_2/Ar была выбрана в связи с тем, что при приготовлении в этой смеси эффекты старения пленок незначительны [7]. Таким образом, получены образцы *SFMO* 0,5 ч; *SFMO* 1 ч; *SFMO* 1,5 ч.

Исследование структуры производилось на рамановском спектрометре EnSpectr532 Olympus BX51M с длиной волны возбуждающего излучения 532 нм, объективом 50X и номинальной мощностью лазера 50 мВт. Измерения были проведены в режиме детектирования стоксового сдвига. Анализ поверхности нанесенных тонких пленок *SFMO* проводился с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) на нанолaborатории NTEGRA Prima (NT-MDT, Россия) с использованием кантилевера серии NSG10Pt, имеющего платиновое покрытие иглы с радиусом закругления ~35 нм для проводящих методик, а также кантилевера MFM_LM (покрытие $CoCr$, радиус закругления ~35 нм) для визуализации магнитной доменной структуры. Обработка изображений проводилась в программе Gwyddion 2.68 [8].

3. Результаты и обсуждение

Рамановская спектроскопия информативна о структуре, фазовой чистоте и электрон-фононном взаимодействии [9, 10]. Можно отметить, что рамановская спектроскопия *SFMO* изучена в меньшей степени, несмотря на обширные исследования, проведенные по этой системе.

Рамановские спектры получены для пленок *SFMO*, синтезированные на подложку Al_2O_3 . На спектрах (см. рис. 1 а) кроме основной фазы Sr_2FeMoO_6 (440 см^{-1} , 770 см^{-1}) [11] наблюдается присутствие побочной фазы

SrMoO_4 (317 см^{-1} , 876 см^{-1}) [12]. Спектр для подложки Al_2O_3 (415 см^{-1}) представлен на рис. 1 б.

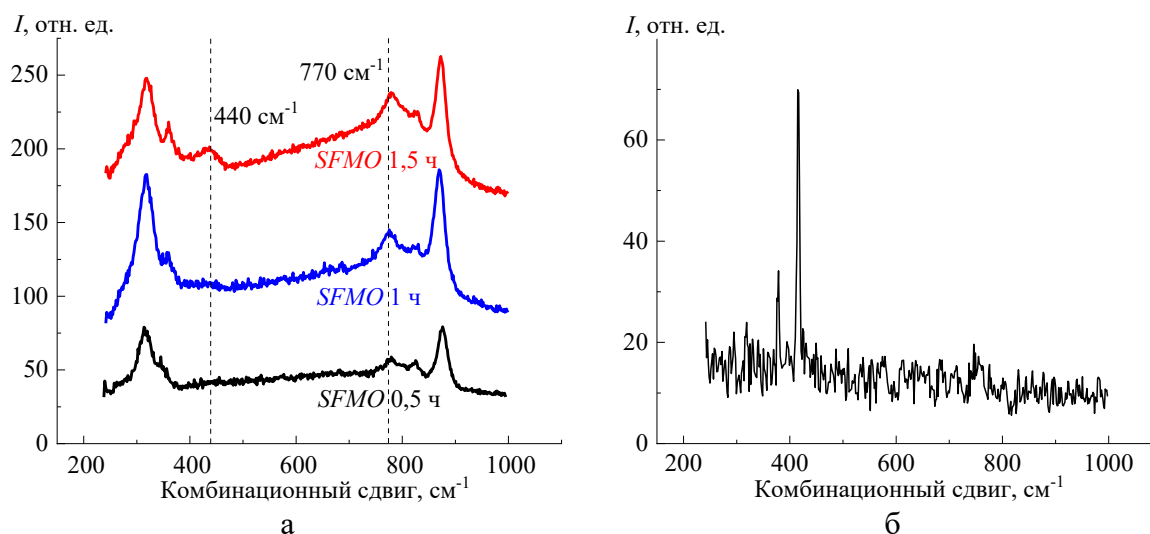


Рис. 1. Рамановские спектры комбинационного рассеяния света для образцов SFMO (а) и подложки Al_2O_3 (б).

На рис. 2 показаны изображения топографии исследуемых пленок SFMO для их оценки состояния поверхности, степени шероховатости и размера кристаллитов (см. Таблицу 1).

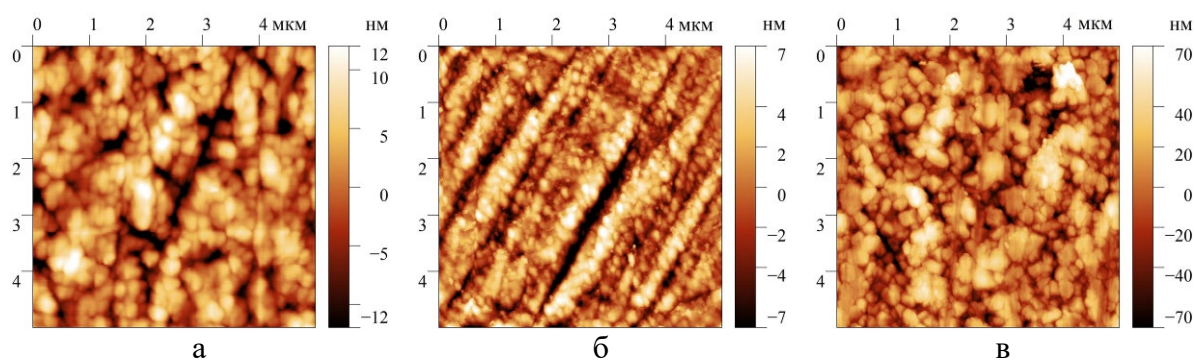


Рис. 2. Изображения поверхности для SFMO : а – 0,5 ч; б – 1 ч; в – 1,5 ч.

Поверхность пленок является однородной, включений примесных фаз, пор и каверн не наблюдалось. Пленка SFMO , со временем отжига 1 час, показала наименьшую шероховатость (менее 1% от толщины). Время отжига приводит к изменению среднего размера кристаллитов (r), наименьшим размером зерен (средним радиусом) характеризуется пленка SFMO , отожженная в течении 1 часа, для которой параметр $r = 64 \text{ нм}$. Образец пленки SFMO с длительностью восстановительного отжига 1,5 часа обладает наибольшими параметрами шероховатости по сравнению с другими пленками, однако средний размер кристаллитов, рассчитанный по

представленной площади сканирования, существенно не увеличивается. Среднеквадратичные значения шероховатости хорошо согласуются с ранее полученными значениями для пленок *SFMO* (от 2,7 нм до 9,7 нм [13]).

Таблица 1. Средняя (Ra) и среднеквадратичная (Rms) шероховатость.

Образец	<i>SFMO</i> 0,5 ч	<i>SFMO</i> 1 ч	<i>SFMO</i> 1,5 ч
Ra , нм	5,0	2,4	20,8
Rms , нм	6,3	3,1	26,5
r , нм	108	64	87

Кельвин-зондовая силовая микроскопия использовалась для получения изображений распределения контактной разности потенциалов (чувствительной к составу и дефектам). На рис. 3 показаны карты распределения поверхностного потенциала исследуемых пленок.

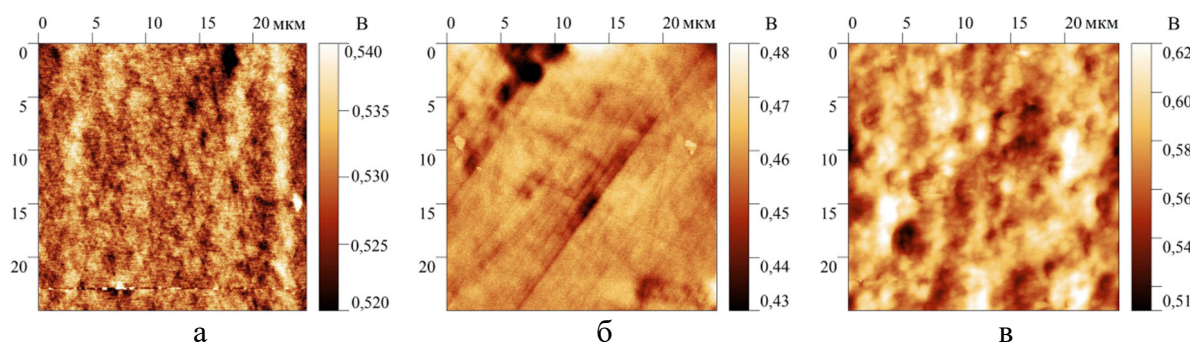


Рис. 3. Сигнал поверхностного потенциала для пленок *SFMO*: а – 0,5 ч; б – 1 ч; в – 1,5 ч.

Гистограммы поверхностного потенциала имеют гауссово (нормальное) распределение для всех исследуемых пленок, а максимальное значение сигнала поверхностного потенциала составило 0,575 В для пленки *SFMO*, отожженной в течении 1,5 ч, что может быть следствием роста концентрации дефектов в процессе длительного отжига: кислородные вакансии, увеличение границы зерен и дислокации, что указывает на изменение электронных свойств материала на наноуровне.

Вольт-амперные характеристики (в интервале напряжения ± 10 В) демонстрируют зависимость электрофизических свойств *SFMO* от времени отжига (см. рис. 4), причем для пленки *SFMO*, отожженной в течение 1 часа, ВАХ имеет ярко выраженный мемристорный характер.

Магнитная силовая микроскопия (МСМ) применялась для исследования магнитных свойств пленок *SFMO* на наноуровне. В режиме МСМ получено изображение поверхности и магнитного контраста (сигнал Phase) на втором проходе и высоте подъема зонда от поверхности $\Delta z = 200$ нм, обусловленное действием магнитного момента исследуемого участка поверхности для пленки *SFMO* (см. рис. 5). Для образца *SFMO* 1,5 ч отчетливо видны магнитные домены микронного размера (см. рис. 5 б).

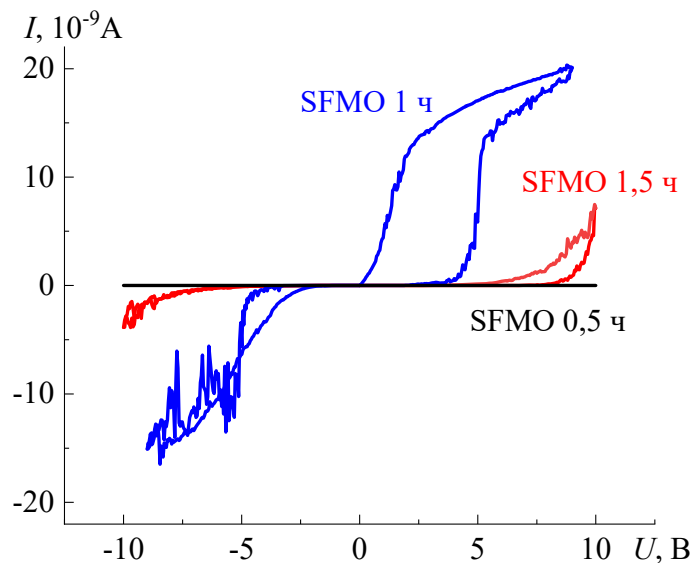


Рис. 4. Локальные вольт-амперные характеристики пленок *SFMO* с различной длительностью восстановительного отжига.

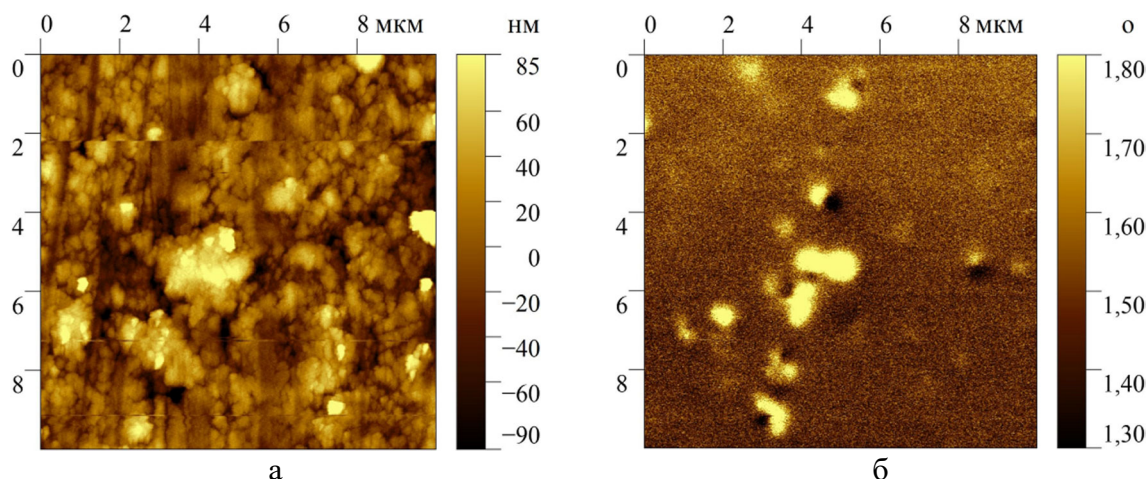


Рис. 5. Изображения топографии поверхности (а) и фазы магнитного сигнала образца *SFMO* 1,5 ч (б).

6. Заключение

В работе всесторонне исследованы структурные, электрофизические и магнитные свойства тонких пленок *SFMO*, полученных ионно-лучевым распылением с последующим отжигом в восстановительной атмосфере. Показано, что время отжига существенно влияет на свойства пленок. Образец, отожженный в течении 1 часа, демонстрирует наименьшую шероховатость поверхности, а образец, отожженный в течении 1,5 часов, характеризуется четкой доменной структурой, визуализированной методом магнитно-силовой микроскопии. Результаты исследований Кельвинзондовой микроскопии и локальных вольт-амперных характеристик также подтверждают сильную зависимость электрофизических свойств от времени отжига.

Таким образом, установлена взаимосвязь между условиями термической обработки и комплексом свойств тонких пленок *SFMO*, что имеет важное значение для оптимизации их характеристик и применения в спинтронных устройствах. Дальнейшие исследования могут быть направлены на изучение влияния других параметров синтеза и условий отжига, а также на разработку устройств на основе полученных пленок *SFMO*.

Исследования методами рамановской спектроскопии и атомно-силовой микроскопии выполнены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 24-19-00729, <https://rscf.ru/project/24-19-00729>).

Библиографический список:

1. **Cibert, J.** Development of new materials for spintronics / J. Cibert, J.F. Bobo, U. Lüders // *Comptes Rendus Physique*. – 2005. – V. 6. – I. 9. – P.977-996. DOI: 10.1016/j.crhy.2005.10.008.
2. **Serrate, D.** Double perovskites with ferromagnetism above room temperature / D. Serrate, J.M. De Teresa, M.R.Ibarra // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2007. – V. 19. – № 2. – Art. № 023201. – 86 p. DOI: 10.1088/0953-8984/19/2/023201.
3. **Tomioka, Y.** Magnetic and electronic properties of a single crystal of ordered double perovskite *Sr₂FeMoO₆* / Y. Tomioka, T. Okuda, Y. Okimoto, R. Kumai, K.-I. Kobayashi // *Physical Review B*. – 2000. – V. 61. – I. 1. – P. 422-427. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.422.
4. **Kobayashi, K.-I.** Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure / K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura Y. Tokura // *Nature*. – 1998. – V. 395. – I. 6703. – P. 677-680. DOI: 10.1038/27167.
5. **Bibes, M.** Tunnel magnetoresistance in nanojunctions based on *Sr₂FeMoO₆* / M. Bibes, K. Bouzehouane, A. Barthélémy et al // *Applied Physics Letters*. – 2003. – V. 83. – I. 13. – P. 2629-2631. DOI: 10.1063/1.1612902.
6. **Kim, T.H.** Large room-temperature intergrain magnetoresistance in double perovskite *SrFe_{1-x}(Mo or Re)_xO₃* / T.H. Kim, M. Uehara, S.-W. Cheong, S. Lee // *Applied Physics Letters*. – 1999. – V. 74. – I. 12. – P. 1737-1739. DOI: 10.1063/1.123672.
7. **Yarmolich, M.V.** Synthesis and study of strontium ferromolybdate nanopowders with high degree of superstructural ordering for spintronics / M.V. Yarmolich, N.A. Kalanda, S.E. Demyanov, M.V. Silibin, G.G. Gorokh // *Technology and design in electronic equipment*. – 2016. – I. 2-3. – P. 41-48.
8. **Nečas, D.** Gwyddion: An open-source software for SPM data analysis / D. Nečas, P. Klapetek // *Open Physics*. – 2012. – V. 10. – I. 1. – P. 181-188. DOI: 10.2478/s11534-011-0096-2.
9. **Weber, M.C.** Phonon Raman scattering of *RCrO₃* perovskites (R= Y, La, Pr, Sm, Gd, Dy, Ho, Yb, Lu) / M.C. Weber, J. Kreisel, P.A. Thomas et al // *Physical Review B*. – 2012. – V. 85. – I. 5. – P. 054303-1-054303-9. DOI: 10.1103/PhysRevB.85.054303.
10. **Yadav, E.** Effects of Cu-doping on the vibrational and electronic properties of epitaxial *PrNiO₃* thin films / E. Yadav, S. Harisankar, K. Soni, K.R. Mavani // *Vibrational Spectroscopy*. – 2021. – V. 112. – Art. № 103185. – 8 p. DOI: 10.1016/j.vibspec.2020.103185.
11. **Son, L.H.** Observation of phase decomposition of *Sr₂FeMoO₆* by Raman spectroscopy / L.H. Son, N.X. Phuc, P.V. Phuc, N.M. Hong, L.V. Hong // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2001. – V. 32. – I. 10. – P. 817-820. DOI: 10.1002/jrs.764.
12. **Navarro, J.** Aging of *Sr₂FeMoO₆* and related oxides / J. Navarro, C. Frontera, D. Rubi, N. Mestres, J. Fontcuberta // *Materials Research Bulletin*. – 2003. – V. 38. – I. 9-10. – P. 1477-1486. DOI: 10.1016/S0025-5408(03)00171-5.
13. **Metsänoja, M.** Effect of ex situ post-annealing treatments on *Sr₂FeMoO₆* thin films / M. Metsänoja, S. Majumdar, H. Huhtinen, P. Paturi // *Journal of superconductivity and novel magnetism*. – 2022. – V. 25. – P. 829-833. DOI: 10.1007/s10948-011-1355-6.

References:

1. Cibert J., Bobo J.F., Lüders U. Development of new materials for spintronics, *Comptes Rendus Physique*, 2005, vol. 6, issue 9, pp. 977-996. DOI: 10.1016/j.crhy.2005.10.008.

2. Serrate D., De Teresa J.M., Ibarra M.R. Double perovskites with ferromagnetism above room temperature. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2007, vol. 19, no. 2, art. no. 023201, 86 p. DOI: 10.1088/0953-8984/19/2/023201.
3. Tomioka Y., Okuda T., Okimoto Y., Kumai R., Kobayashi K.-I. Magnetic and electronic properties of a single crystal of ordered double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, *Physical Review B*, 2000, vol. 61, issue 1, pp. 422-427. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.422.
4. Kobayashi K.-I., Kimura T., Sawada H., Terakura K., Tokura Y. Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure, *Nature*, 1998, vol. 395, issue 6703, pp. 677-680. DOI: 10.1038/27167.
5. Bibes M., Bouzehouane K., Barthélémy A. et al. Tunnel magnetoresistance in nanojunctions based on $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, *Applied Physics Letters*, 2003, vol. 83, issue 13, pp. 2629-2631. DOI: 10.1063/1.1612902.
6. Kim T.H., Uehara M., Cheong S.-W., Lee S. Large room-temperature intergrain magnetoresistance in double perovskite $\text{SrFe}_{1-x}(\text{Mo or Re})_x\text{O}_3$, *Applied Physics Letters*, 1999, vol. 74, issue 12, pp. 1737-1739. DOI: 10.1063/1.123672.
7. Yarmolich M.V., Kalanda N.A., Demyanov S.E., Silibin M.V., Gorokh G.G. Synthesis and study of strontium ferromolybdate nanopowders with high degree of superstructural ordering for spintronics, *Technology and design in electronic equipment*, 2016, issue 2-3, pp. 41-48.
8. Nečas D., Klapetek P. Gwyddion: An open-source software for SPM data analysis, *Open Physics*, 2012, vol. 10, issue 1, pp. 181-188. DOI: 10.2478/s11534-011-0096-2.
9. Weber M.C., Kreisel J., Thomas, P.A. et al. Phonon Raman scattering of RCrO_3 perovskites (R= Y, La, Pr, Sm, Gd, Dy, Ho, Yb, Lu), *Physical Review B*, 2012, vol. 85, issue 5, pp. 054303-1-054303-9. DOI: 10.1103/PhysRevB.85.054303.
10. Yadav E., Harisankar S., Soni K., Mavani K.R. Effects of Cu-doping on the vibrational and electronic properties of epitaxial PrNiO_3 thin films, *Vibrational Spectroscopy*, 2021, vol. 112, art. no. 103185, 8 p. DOI: 10.1016/j.vibspec.2020.103185.
11. Son L.H., Phuc N.X., Phuc P.V., Hong N.M., Hong L.V. Observation of phase decomposition of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ by Raman spectroscopy, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2001, vol. 32, issue 10, pp. 817-820. DOI: 10.1002/jrs.764.
12. Navarro J., Frontera C., Rubi D., Mestres N., Fontcuberta J. Aging of $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ and related oxides, *Materials Research Bulletin*, 2003, vol. 38, issue 9-10, pp. 1477-1486. DOI: 10.1016/S0025-5408(03)00171-5.
13. Metsänoja M., Majumdar S., Huhtinen H., Paturi P. Effect of ex situ post-annealing treatments on $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ thin films, *Journal of superconductivity and novel magnetism*, 2022, vol. 25, pp. 829-833. DOI: 10.1007/s10948-011-1355-6.