

Alustamateriaalin vaikutus  
 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ -ohutkalvojen magneettisiin  
ominaisuuksiin

Pro gradu -tutkielma  
Turun yliopisto  
Fysiikan ja tähtitieteen laitos  
Fysiikka  
Huhtikuu 2020  
LuK Lauri Lindblom  
Tarkastajat:  
FM Ilari Angervo  
Prof. Petriina Paturi

*Turun yliopiston laatu järjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck -järjestelmällä.*

TURUN YLIOPISTO  
Fysiikan ja tähtitieteen laitos

**LINDBLOM, LAURI:** Alustamateriaalin vaikutus  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ -ohutkalvojen magneettisiin ominaisuuksiin

Pro gradu -tutkielma, 57 s.  
Fysiikka  
Maaliskuu 2020

---

$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ :ta (SFMO) pidetään potentiaalisena materiaalina spintroniikan tarpeisiin, ja siitä valmistetut ohutkalvot ovat tärkeässä roolissa. SFMO:n ominaisuudet monikiteisillä jauhenäytteillä ovat lupaavia, mutta ohutkalvojen ominaisuudet poikkeavat selvästi monikiteisistä ja lisätutkimusta SFMO-ohutkalvoista tarvitaan edelleen.

Tässä työssä kasvatettiin laserhöyrystysmenetelmällä neljä SFMO-ohutkalvoa. Ohutkalvot kasvatettiin neljälle eri yksittäiskiteiselle alustamateriaalille:  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $(\text{LaAlO}_3)_{0,3}(\text{Sr}_2\text{TaAlO}_6)_{0,7}$  ja  $\text{SrLaAlO}_4$ . Kasvatusolosuhteet pidettiin kaikille näytteille samoina.

Näytteiden rakenteelliset ominaisuudet tutkittiin röntgendiffraktiolla (XRD) ja magneettiset ominaisuudet SQUID-magnetometrillä. Magneettiset mittaukset tehtiin ulkoisen magneettikentän ollessa ohutkalvon pinnan suuntainen ja pinnan normaalin suuntainen.

Eri alustamateriaaleille kasvatettujen ohutkalvojen rakenteellisia ja magneettisia ominaisuuksia vertailtiin, ja samalla etsittiin rakenteellisten ominaisuuksien vaikutuksia magneettisiin ominaisuuksiin. Tutkimuksissa havaittiin alustamateriaalilla olevan selkeästi vaikutusta sekä ohutkalvojen rakenteellisiin ominaisuuksiin että magneettisen anisotropian suuntaan. Muista magneettisista ominaisuuksista Curie-lämpötilat havaittiin kaikilla näytteillä lähes saman suuruisiksi. Myös saadut saturaatiomagnetisaatiot olivat lähellä toisiaan kaikilla näytteillä, vain  $\text{SrTiO}_3$ :lle kasvatettu SFMO-ohutkalvo jäi saturoitumatta ulkoisen magneettikentän ollessa ohutkalvon pinnan normaalin suuntainen.

Alustamateriaalin valinnalla on siis tämän tutkimuksen tulosten mukaan tärkeä rooli tulevaisuuden sovelluksia ajatellen, mutta lisätutkimusta tarvitaan vielä.

Asiasanat:  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , ohutkalvot,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $(\text{LaAlO}_3)_{0,3}(\text{Sr}_2\text{TaAlO}_6)_{0,7}$ ,  $\text{SrLaAlO}_4$ , magneettinen anisotropia, laserhöyrystysmenetelmä, röntgendiffraktometri, SQUID-magnetometri

# Sisältö

<b>Johdanto</b>	<b>1</b>
<b>1 Teoriaa</b>	<b>3</b>
1.1 Magnetismista . . . . .	3
1.2 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ . . . . .	5
1.2.1 Kiderakenne . . . . .	5
1.2.2 Elektroninen rakenne . . . . .	7
1.2.3 Magneettiset ominaisuudet . . . . .	8
1.2.4 Ohutkalvoista ja hilajännityksestä . . . . .	11
1.3 Magneettinen anisotropia . . . . .	12
1.4 Alustamateriaaleista . . . . .	14
1.4.1 $\text{SrTiO}_3$ . . . . .	14
1.4.2 $(\text{LaAlO}_3)_{0,3}(\text{Sr}_2\text{TaAlO}_6)_{0,7}$ . . . . .	15
1.4.3 $\text{MgO}$ . . . . .	16
1.4.4 $\text{SrLaAlO}_4$ . . . . .	17
<b>2 Kasvatus- ja tutkimusmenetelmät</b>	<b>18</b>
2.1 Näytteiden valmistus . . . . .	18
2.2 Rakenteelliset mittaukset . . . . .	21
2.3 Magneettiset mittaukset . . . . .	23
<b>3 Tulokset</b>	<b>27</b>
3.1 Rakenteelliset ominaisuudet . . . . .	27
3.2 Magneettiset ominaisuudet . . . . .	35
3.2.1 Magnetisaation kenttäriippuvuus . . . . .	35
3.2.2 Magnetisaation lämpötilariippuvuus . . . . .	39

<b>4 Tulosten analysointi</b>	<b>43</b>
4.1 Magneettinen anisotropia . . . . .	43
4.2 Muut magneettiset ominaisuudet . . . . .	47
<b>5 Yhteenveto</b>	<b>50</b>
<b>Viitteet</b>	<b>52</b>

# Johdanto

Spintroniikka on ollut yksi viime aikojen suurta kiinnostusta herättäneistä tutkimuskohteista suuren magnetoresistanssin (GMR) löytymisestä lähtien vuonna 1988 [1]. Spintroniikan tavoitteina ovat nopeammat tiedonsiirrot ja suuremmat muistikapasiteetit mahdollisimman pienellä energiankulutuksella. Spintroniikassa elektronin varauksen lisäksi huomioon otettava elektronin spin-vapausaste mahdollistaa nämä tavoitteet. Jo olemassa olevat spintroniikan sovellukset, kuten kovalevyjen magneettiset lukupäät ja magneettinen suorasaantimuisti, ovat toimivia esimerkkejä tämän tieteenalan mahdollisuuksista. Tällä hetkellä elektroniikassa laajalti käytetyt puolijohdekomponentit eivät välttämättä pysty kuitenkaan vastaamaan spintroniikan vaateisiin, jolloin uusien mahdollisten materiaalien tutkiminen on tärkeässä roolissa.

$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , lyhyemmin SFMO, on ollut runsaan tutkimuksen kohteena siitä lähtien, kun Kobayashi et al. [2] havaitsivat sen magnetoresistiivisen käyttäytymisen vuonna 1998. Korkea, jopa 410-450 K, Curie-lämpötila,  $T_C$ , ja alhaisen kentän magnetoresistiivisyys huoneenlämpötilassa sekä 100 % spinpolarisaatio tekevät tästä kaksoisperovskiiditirakenteisesta materiaalista erittäin kiinnostavan tutkimuskohteen [3] ja mahdollisen materiaalin spintroniikan sovelluksiin, esimerkiksi spinventtiiliin. Tämän hetkisen tutkimuksen päämääränä spintroniikan saralla on saavuttaa huoneenlämpötilassa toimivia sovelluksia. Jotta tähän päästäisiin, on välttämätöntä löytää materiaaleja, joista valmistaa ohutkalvoja, joiden  $T_C$  on reilusti yli huoneenlämpötilan. Ominaisuuksiltaan SFMO vaikuttaa siis sopivalta materiaalilta, mutta tutkimusta on vielä tehtävä. Korkean laadun SFMO-ohutkalvojen valmistus on osoittautunut haastavaksi [4, 5]. Ongelmia valmistuksessa tuottavat helposti muodostuvat epäpuhtaudet sekä sen myötä optimaalisten valmistusolosuhteiden ja -tavan löytäminen [6]. Parhaaksi valmistustavaksi tällä hetkellä on osoittautunut laserhöyrystymismenetelmä (engl. *pulsed laser deposition*, PLD) [4], jota tässäkin

työssä käytetään.

SFMO-ohutkalvojen magneettisten ominaisuuksien heikentymiseen vaikuttavat epäpuhtauksien lisäksi anti-site epäjärjestys (engl. *anti-site disorder*, ASD), jossa rauta (Fe) ja molybdeeni (Mo) kationit vaihtavat keskenään paikkoja hilarakenteessa, sekä happivakanssit [7]. ASD:tä muodostuu helposti nimenomaan ohutkalvoihin ja se kaventaa SFMO:lle ominaista spin ylös-vyön energia-aukkoa, jolloin sen esiintyessä suurissa määrin SFMO:n elektronisen rakenteen puolimetallisuus katoaa [7]. Molemmat ASD ja happivakanssit madaltavat saturaatiomagnetisaatiota niiden konsentraatioiden kasvaessa [7]. ASD:n lisääntyessä myös SFMO:n Curie-lämpötila laskee [8], mutta happivakanssien lisääntymisen on havaittu nostavan  $T_C$ :tä [9, 10].

Alustamateriaalilla on havaittu olevan suuri merkitys SFMO-ohutkalvojen rakenteellisiin ja magneettisiin ominaisuuksiin [11–13]. Magneettisia ominaisuuksia tutkittaessa on havaittu magnetisaation helpon akselin (engl. *easy-axis*) suunnan vaihtelevan ohutkalvon alustamateriaalin mukaan pinnan suuntaisen ja pinnan normaalin suunnan välillä [14]. Saadut tulokset vaativat lisätutkimusta ja tämän tutkimuksen pyrkimyksenä on tarkentaa aikaisemmin tehtyä analyysiä magneettisen anisotropian merkityksestä SFMO-ohutkalvojen ominaisuuksien tutkimuksessa.

Tässä työssä kasvatettiin laserhöyrystysmenetelmällä neljä SFMO-ohutkalvoa eri alustamateriaaleille:  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $(\text{LaAlO}_3)_{0,3}(\text{Sr}_2\text{TaAlO}_6)_{0,7}$  ja  $\text{SrLaAlO}_4$ . Ohutkalvojen rakennetta tutkittiin röntgendiffraktiomenetelmällä ja magneettisia ominaisuuksia SQUID-magnetometrillä. Saadut rakenteelliset ja magneettiset ominaisuudet analysoitiin pyrkien selvittämään magneettisen anisotropian suuntaan vaikuttavia tekijöitä eri alustamateriaaleille kasvatetuille SFMO-ohutkalvoille.

# 1 Teoriaa

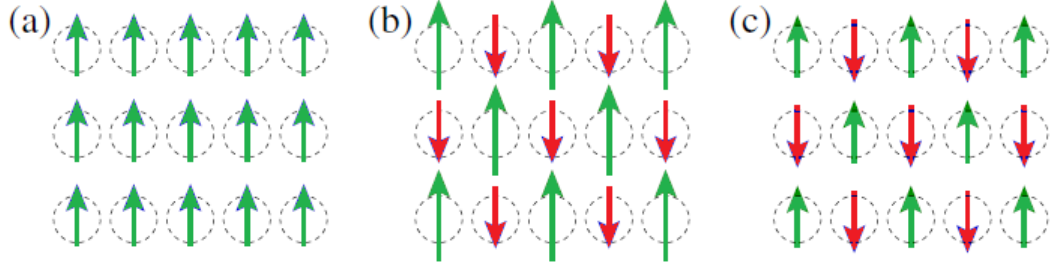
## 1.1 Magnetismista

Jokaisella materiaalilla on elektronien spineistä, niiden rataliikemääristä sekä rata-  
liikemäärien muutoksista ulkoisessa magneettikentässä koostuva atomaarinen mag-  
neettinen momentti. Lisäksi atomiytimellä on magneettinen momentti, mutta sen  
suuruus on niin pieni, että se voidaan yleensä jättää korkeissa lämpötiloissa huo-  
mioimatta. Materiaalit voidaan karkeasti jakaa dia- ja paramagneettisiin niiden sus-  
septibiliteetin  $\chi$  mukaan. Susseptibiliteetti saadaan magnetisaation, eli magneetti-  
sen momentin voimakkuus tilavuusyksikköä kohti,  $M$  ja ulkoisen magneettikentän  
voimakkuuden  $H$  suhteen:  $\chi = M/H$ . Diamagnetismissä, joka on puhtaan induk-  
tiivinen efekti,  $\chi$  on negatiivinen Lenzin lain mukaisesti. Diamagnetismi on kaikkien  
aineiden ominaisuus, mutta se on dominoiva magnetismin muoto materiaaleilla, jois-  
sa elektronien miehittämät orbitaalit ovat täynnä. Materiaalin atomeilla ei siis ole  
nettona magneettista momenttia, vaan magneettinen momentti on ulkoisen mag-  
neettikentän indusoima. Vajaiden elektronikuorten tapauksessa kyseessä on para-  
magneettinen materiaali. Paramagneettisilla materiaaleilla  $\chi$  on positiivinen, ja se  
jättää heikon diamagneettisen momentin yleensä varjoonsa. [15]

Paramagneettisuuden lisäksi materiaalilla voi esiintyä matalissa lämpötiloissa  
ns. kollektiivista magnetismia. Spinien järjestäytymisen mukaan materiaalit voidaan  
muun muassa jakaa ferro-, ferri- ja antiferromagneettisiin. Yksinkertainen kaavioku-  
va näistä on esitetty kuvassa 1. On olemassa myös muita magnetismin lajeja, kuten  
helimagnetismi, jossa atomien magneettiset momentit eivät ole yhdensuuntaisia. [16,  
s. 108-136]

Ferromagneettisesti järjestäytyneellä materiaalilla spinit pyrkivät kääntymään  
samansuuntaisiksi, ja sillä on magneettinen momentti ilman ulkoista magneetti-  
kenttää, jolloin puhutaan spontaanista magnetisaatiosta. Spontaanissa magnetisaa-





Kuva 1. Kaaviokuva magneettisesta järjestäytymisestä. a) ferromagneettinen b) ferrimagneettinen ja c) antiferromagneettinen.

tiossa materiaali jakautuu kuitenkin erillisiin alkeisalueisiin, joiden välillä magneettisen momentin suunta vaihtelee. Näitä alueita sanotaan magneettisiksi domaineiksi. Pierre Weiss mallinsi spontaania magnetisaatiota vuonna 1906 molekyylikenttäteorialla, josta saadaan johdettua Curien-Weissin laki

$$\chi = \frac{C}{T - T_C}, \quad (1)$$

missä  $C$  on Curie-vakio,  $T$  on absoluuttinen lämpötila ja  $T_C$  on Curie-lämpötila [17, s. 131]. Lämpötilan noustessa systeemin energia kasvaa, kunnes transitiolämpötilassa  $T_C$  magneettinen järjestäytyminen katoaa ja materiaali siirtyy paramagneettiseen tilaan, jossa atomien pysyvät magneettiset momentit ovat satunnaisessa järjestyksessä. Curien-Weissin lakia käytetään, kun halutaan kuvailla susceptibiliteettiä paramagneettisella alueella lämpötiloissa, jotka ovat  $T_C$ :n yläpuolella. Myös ferrimagneettinen järjestys on spontaanin magnetisaation muoto, mutta Curien-Weissin laki pätee niille vasta erittäin korkeissa lämpötiloissa [16, s. 1-15]. Paramagneettisella alueella siis susceptibiliteetin käänteisarvo on epälineaarinen lämpötilan funktiona kääntyen lineaariseksi vasta n.  $2T_C$ :n lämpötiloissa, jolloin Curien-Weissin laki taas pätee [16, s. 1-15].

Ferrimagneettisissa materiaaleissa on kaksi erilaisista ioneista koostuvaa alihilaa, joiden spinit kääntyvät keskenään vastakkaisuuntaisiksi. Magneettinen kokonaismomentti saadaan tällöin eri alihilojen erisuuruisten momenttien erotuksena. Antiferromagneettisella materiaalilla vastakkaisuuntaisten alihilojen magneettiset

momentit ovat yhtä suuret ja näin ollen ne kumoavat toisensa. [16, s. 108-136]

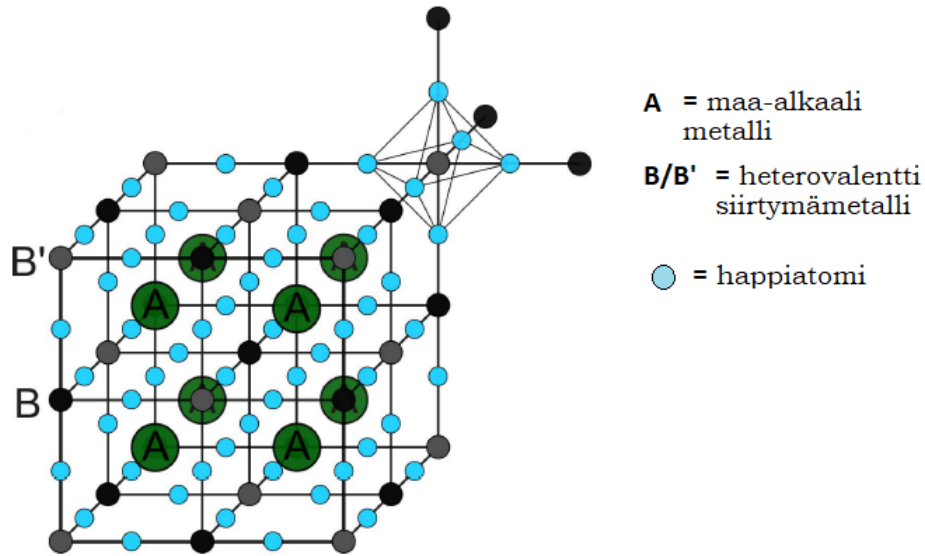
Ferro- tai ferrimagneetin ollessa kasvavan ulkoisen magneettikentän vaikutuksessa niiden magnetisaatio kasvaa reversiibelisti tiettyyn kriittiseen pisteeseen asti. Magnetisaation edelleen kasvaessa reversiibelisyys poistuu ja muodostuu hystereesi, joka johtuu materiaalin jakautumisesta magneettisiin domaineihin eli alkeisalueisiin ja domainien lukkiutumisesta (engl. *domain pinning*). Alkeisalueiden sisällä magneettisten momenttien suunnat ovat samansuuntaiset keskenään. Alueiden välisten seinämien kohdalla magnetisaatio kääntyy yleensä  $90^\circ$  tai  $180^\circ$ . Ulkoinen magneettikenttä aiheuttaa näiden seinämien liikettä ja kääntää magneettisten domainien magneettisia momentteja kentän suuntaisiksi, mikä näkyy kokonaismagnetisaation nousuna. [17, s. 240]

Magneettinen järjestäytyminen ja spinien suuntaus ferro- ja ferrimagneettisilla materiaaleilla johtuu magneettisten momenttien välisestä vaihtovuorovaikutuksesta. Eri materiaaleilla esiintyy useamman tyyppistä vaihtovuorovaikutusta, jotka määritellään vuorovaikutuksen välittymismekanismin mukaan. On olemassa suoraa ja epäsuoraa vaihtovuorovaikutusta, johon kuuluvat esimerkiksi kaksois- ja super-vaihtovuorovaikutus. [16, s. 137-154]

## 1.2 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

### 1.2.1 Kiderakenne

Strontium-rauta-molybdeeni-oksidi,  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  (SFMO), on kaksoisperovskiitti, joka kuuluu rakenneluokkaan  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ , missä A on maa-alkaalimetalli ja B/B' on heterovalentti siirtymämetalli. Optimaalisessa kiderakenteessa (kuva 2) Fe- ja Mo-ionit ovat happioktaedrin keskellä siten, että jokaista Fe-ionin sisältävää oktaedriä seuraa Mo-ionin sisältävä oktaedri. Sr-atomit taas asettuvat näin muodostettujen oktaedrien väliin. [17, s. 415-416] SFMO:n yksikkökoppi voidaan esittää myös tetragonaalisena, jolloin hilavektorien pituudet ovat  $a = b = 5,575 \text{ \AA}$  ja  $c = 7,893 \text{ \AA}$



Kuva 2.  $A_2BB'O_6$  kaksoisperovskiitin kiderakenne. Siirtymämetallit B/B' vuorottelevat keskenään happioktaedrien sisällä ja maa-alkalimetallit A ovat näin muodostuneiden oktaedrien välissä. Siniset pallot vastaavat happiatomeja. [10]

kaikkien kulmien ollessa  $90^\circ$ . [18]

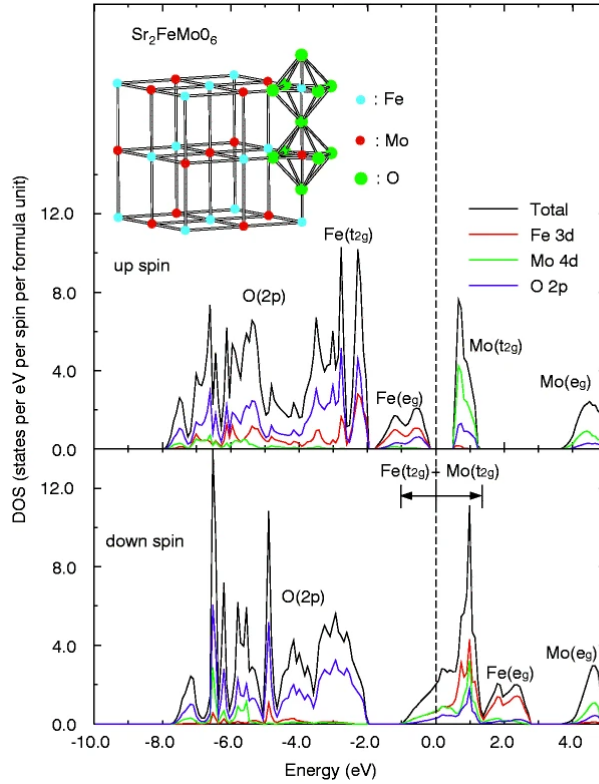
SFMO:lla, kuten kaikilla materiaaleilla, esiintyy mm. valmistusprosessista riippuvia erilaisia kidevirheitä. On esimerkiksi mahdollista, että Fe- ja Mo-ionit sijoittuvat kiteessä epäjärjestykseen. Tällöin siis yksittäiset Fe- ja Mo-ionit voivat vaihtaa paikkoja keskenään. Epäjärjestyksen myötä voi muodostua isojakin alueita, jotka sisältävät vain Fe- tai Mo-ionin sisältäviä oktaedreja. Näitä kidevirheitä kutsutaan anti site -epäjärjestykseksi (engl. *anti-site disorder*, *ASD*) ja antifaaasirajoiksi (engl. *antiphase boundaries*, *APB*) vastaavasti. APB muodostaa siis suurempia Fe-O-Fe (tai Mo-O-Mo) -alueita vaikuttaen esimerkiksi virran kulkuominaisuuksiin [7]. Lisäksi happivakanssit ovat mahdollisia SFMO:n rakenteessa ja käytännössä onkin mahdollista valmistaa täysin virheettömiä SFMO-näytteitä [8]. Näiden epäjärjestyksien vaikutuksista magneettisiin ominaisuuksiin ja virran kulkusominaisuuksiin on tehty useita tutkimuksia [7–10, 19, 20].

### 1.2.2 Elektroninen rakenne

Elektroninen rakenne määräytyy SFMO:ssa lähinnä rauta- ja molybdeeni-ionien vuorovaikutuksesta hapen kanssa [21]. Näiden transitiometallien elektronikonfiguraatiot ovat perustilassaan raudalle  $[\text{Ar}]3d^64s^2$  ja molybdeenille  $[\text{Kr}]4d^55s^1$ , mutta ne esiintyvät SFMO:ssa lähinnä ionisissa muodoissaan  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $[\text{Ar}]3d^5$ , ja  $\text{Mo}^{5+}$ ,  $[\text{Kr}]4d^1$ . Valenssifluktuaatioita (engl. *valence fluctuations*), eli rauta- ja molybdeeni-ionien hapetuskilokujen vaihtelua, esiintyy SFMO:ssa, jolloin raudan mahdolliset hapetustilat ovat  $\text{Fe}^{3+}$  ja  $\text{Fe}^{2+}$  ja molybdeenin  $\text{Mo}^{5+}$  ja  $\text{Mo}^{6+}$  [22].

SFMO:n elektronisista ominaisuuksista tärkeintä eli puolimetallisuutta tarkasteltaessa merkityksellisimpinä elektroneina toimivat hapen  $p$ -elektronien lisäksi raudan ja molybdeenin ioneihin lokalisoituneet elektronit, jotka ovat kidekentän vaikutuksen alaisina [23]. Kidekentässä silpoutuneiden  $d$ -orbitaalien hybridisaatio saa aikaan SFMO:n puolimetallisen perustilan [23]. Raudan  $t_{2g}$ - ja  $e_g$ -orbitaalit sijaitsevat ylös-spinillä Fermi-pinnan alapuolella, kun molybdeenin vastaavat orbitaalit sijaitsevat Fermi-pinnan yläpuolella [23]. Ylös-spinin tapauksessa raudan täysien orbitaalien ja hapen  $p$ -elektronien hybridisoituminen keskenään muodostaa leveän vyön Fermi-pinnan alapuolelle [23]. Tällöin virittymistä ei tapahdu ja spinkanava on eristävä, sillä molybdeenin tyhjät tilat ovat liian kapeita raudan tiloihin verrattuna. Alas-spinin tapauksessa spinkanava on johtava, sillä tällöin raudan orbitaalit hybridisoituvat molybdeenin  $t_{2g}$ -orbitaalin kanssa muodostaen leveän vyön Fermi-pinnan läpi [23]. Yhdessä ylös- ja alas-spinien spinkanavat muodostavat täydellisen spin-polarisaation [23]. Virheettömällä SFMO:lla on siis puolimetallinen perustila, jossa ylös-spinillä Fermi-pinta sijaitsee energia-aukossa ja alas-spineillä raudan ja molybdeenin hybridisoituneessa vyössä. SFMO:n vyödiagrammi molemmille spin-suunnille on esitetty kuvassa 3 [2].

Virheettömän SFMO:n valmistuksen ollessa käytännössä mahdotonta täytyy kidevirheiden vaikutukset puolimetallisuuteen ottaa huomioon. Happivakanssit ja

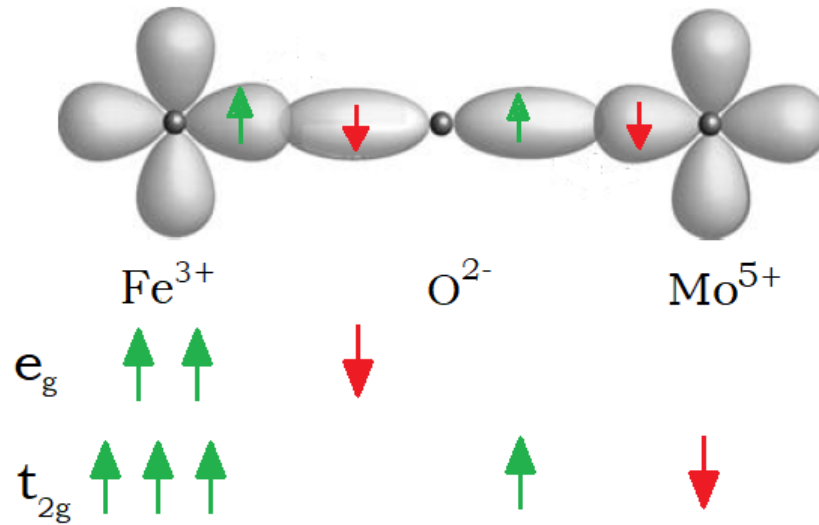


Kuva 3. SFMO:n vyö rakenne molemmille spinsuunnille [2].

ASD molemmat heikentävät SFMO:n puolimetallisuutta [10]. Happivakanssien vaikutus havaitaan tosin vasta suurilla määrillä, jolloin vakanseja esiintyy todennäköisesti vierekkäin [10]. Kidekentän vaikutus pienenee happiatomien puuttuessa ja Fermi-pinnan yläpuolella sijaitsevan molybdeenin energiatilat levenevät ylös-spinin tapauksessa, jolloin myös ylös-spinille syntyy johtavuutta ja johtoelektronien täydellinen spinpolarisaatio häviää. ASD:n vaikutuksesta ylös-vyön energia-aukkoon syntyy energiatiloja, jotka myös aiheuttavat johtavuutta ylös-spinien kanavassa [7].

### 1.2.3 Magneettiset ominaisuudet

SFMO:ssa alihilat muodostuvat  $\text{Fe}^{3+}$ - ja  $\text{Mo}^{5+}$ -ioneista tai valenssifluktuaatioiden esiintyessä  $\text{Fe}^{2+}$ - ja  $\text{Mo}^{6+}$ -ioneista, joiden välissä on happiatomi. Happiatomi toimii ei-magneettisena ionina super- tai kaksoisvaihtovuorovaikutuksen välittäjänä, kuten kuvassa 4 on esitetty [24]. Ioneilla, joilla  $3d$ -orbitaali on puoliksi täynnä, kuten rau-



Kuva 4. Kaaviokuva mahdollisesta supervaihtovuorovaikutuksesta SFMO:ssa rauta- ja molybdeeniatomin välillä  $\text{Fe}^{3+}\text{Mo}^{5+}$  tapauksessa. Mukailtu lähteestä [17].

dalla, vuorovaikutus on antiferromagneettinen. Antiferromagneettisuus johtuu hapen  $p$ -orbitaalien varausjakauman levittäytymisestä raudan  $3d$ -orbitaalien päälle, ja tätä supervaihtovuorovaikutusta voidaan kuvata Heisenbergin mallilla [17, s. 138]. Tarkasteltaessa supervaihtovuorovaikutusta SFMO:n Fe-O-Mo -ketjussa, käytetään tässä tutkimuksessa mallina Coeyn teoksessa esitettyä supervaihtovuorovaikutusta Mn-O-Mn -ketjulle [17, s. 139]. Jos vaihtovuorovaikutuksen oletetaan olevan pelkästään supervaihtovuorovaikutus, analogia Fe-O-Mo -ketjulle voidaan yksinkertaistetusti ymmärtää seuraavasti: Paulin kieltosäännön mukaisesti hapella olevien kahden  $p$ -elektronin spinit ovat vastakkaisuuntaiset, jolloin kuvan 4 mukaisesti viereisten  $\text{Fe}^{3+}$ - ja  $\text{Mo}^{5+}$ -ionien  $d$ -elektronien spinien on oltava vastakkaisuuntaiset toisiinsa nähden. Supervaihtovuorovaikutus voi olla myös ferromagneettinen, jos magneettisen ja ei-magneettisen ionin välinen sidoskulma on n.  $90^\circ$  tai jos vuorovaikutus on puoliksi täyden ja tyhjän tai täyden ja puoliksi täyden orbitaalien välillä. Ferromagneettinen supervaihtovuorovaikutus on kuitenkin heikko eikä yhtä yleinen kuin antiferromagneettinen. [17, s. 139]

Täydellisesti järjestäytyneessä puhtaassa SFMO:ssa ei vaihtovuorovaikutusme-

kanismi ole siis täysin selvä, sillä esimerkiksi valenssifluktuaatiot vaikuttavat vuorovaikutukseen [10]. Jos oletetaan, että  $\text{Fe}^{3+}$ -ionit ovat pelkästään antiferromagneettisessa supervaihtovuorovaikutuksessa  $\text{Mo}^{5+}$ -ionien kanssa, saadaan laskennalliseksi saturaatiomagnetisaatioksi,  $M_S$ , alihilojen magnetisaatioiden erotuksesta  $M_S = 4 \mu_B$  [24].

Mielenkiintoisimmat ja tärkeimmät magneettiset ominaisuudet SFMO:lla ovat sen korkea Curie-lämpötila,  $T_C$ , ja magnetoiresistiivinen käyttäytyminen huoneenlämpötilassa. Ideaalisessa tapauksessa SFMO:n magneettinen järjestys säilyy huoneenlämpötilassa, sillä parhaimmillaan SFMO:n  $T_C$  on yli 400 K [2]. Käytännössä kuitenkin saturaatiomagnetisaatio ja transitiolämpötila riippuvat paljon näytteen kiderakenteesta, jolloin kokeelliset arvot vaihtelevat ja jäävätkin laskennallisia arvoja pienemmiksi. Saturaatiomagnetisaation laskennallisena vertailuarvona käytetään tässä työssä niin ikään Kobayashi et al. määrittämää arvoa  $M_S = 4,0 \mu_B/\text{f.u.}$  [2].

SFMO:n saturaatiomagnetisaation suuruuden ja korkean Curie-lämpötilan ollessa riippuvaisia rauta- ja molybdeeni-ionien välisestä kytkeytymisestä, on kidevirheillä ja epäpuhtauksilla selvästi oltava vaikutuksia näihin ominaisuuksiin, niin negatiivisia [20] kuin positiivisiakin [24]. Hapen toimiessa vaihtovuorovaikutuksen välittäjänä vaikuttavat happivakanssit myös oleellisesti vaihtovuorovaikutukseen: happisillan puuttuessa transitiometalliatomien välistä vuorovaikutusmekanismi muuttuu [8]. ASD:n vaikutuksesta SFMO:n rakenteeseen syntyy antiferromagneettisesti järjestäytyneitä alueita, jotka pienentävät magnetisaatiota Fe-ketjujen tapauksessa [7]. Lisäksi happivakanssin yhteydessä esiintyvä ASD vähentää vakanssin pienentävää vaikutusta saturaatiomagnetisaatioon [7]. ASD:n lisääntymisen on osoitettu laskevan myös Curie-lämpötilaa [8, 20], mutta teoreettisissa tutkimuksissa happivakanssien lisääntymisen on havaittu taas nostavan Curie-lämpötilaa [9, 10].

#### 1.2.4 Ohutkalvoista ja hilajännityksestä

Hyvin monet elektroniikan komponentit perustuvat nykyään monikerrosrakenteisiin, minkä vuoksi hyvälaatuisten ohutkalvojen tuottaminen on tärkeässä roolissa kaupallisuutta ajatellen ja SFMO lupaa teoreettisilta ominaisuuksiltaan paljon tälle saralle. Ohutkalvo eroaa yksittäiskiteenä ominaisuuksiltaan kuitenkin monikiteisestä jauhenäytteestä. Sopivissa kasvatusolosuhteissa ohutkalvo voi kasvaa teksturoituneesti alustamateriaalin (engl. *substrate*) päälle, jolloin ohutkalvon yksikkökoppien hilavektorit ovat samansuuntaisia.

Hyvälaatuisten ja puhtaiden ohutkalvojen kasvattaminen ei kuitenkaan ole helppoa. Sopivan kasvatusmenetelmän ja -parametrien löytäminen, alustamateriaalista puhumattakaan, on haastavaa, sillä ohutkalvon tulisi olla mahdollisimman tasainen ja reunoilta yhtä paksu kuin keskeltä. Sen pitäisi myös säilyttää halutut monikiderakenteisen materiaalin ominaisuudet. Sisäisten jännitteiden, hilajännityksen, syntymekanismien ja vaikutusten ymmärtäminen on keskeisessä osassa ohutkalvojen tutkimusta.

Ohutkalvot ovat käytännössä aina hilajännityksen vaikutuksen alla. Eräs suurimmista vaikuttajista hilajännitykseen on alustamateriaalin ja kalvon rakenteiden keskinäiset erot. Eroavaisuudet aiheuttavat joko puristavan tai venyttävän jännityksen kalvon tason suunnassa. Vaikka hilarakenteiden eroavaisuuksista johtuva hilajännitys on oleellisin ohutkalvon ja alustamateriaalin rajapinnalla, on hyvä huomioida jännityksen vaikuttavan muuallakin ohutkalvossa. Ohutkalvon reunoilla ja keskellä hilajännityksessä voi olla eroja, sillä kalvon paksuudessa voi olla kasvatuksesta johtuen eroavaisuuksia. Tällöin ohutkalvon paksuus nousee tärkeään rooliin, sillä hilaparametrit relaksoituvat kohti monikiteisen jauhenäytteen arvoja paksuuden kasvaessa ja hilaparametrien eroavaisuuksien aiheuttama jännitys häviää. [22]

Hilajännitykset vaikuttavat merkittävästi SFMO:ssa puolimetallisiin ja magneettisiin ominaisuuksiin tuottamalla esimerkiksi ASD:ta, joka laskee materiaalin Curie-



lämpötilaa ja saturaatiomagnetisaatiota [7]. Toisaalta uudemman tutkimuksen mukaan hilajännitys nostaa ASD:n muodostumisenergiaa, jolloin ASD:tä ei muodostu niin helposti [10]. Hilajännitys voi kuitenkin venyttää Fe-O-Mo -sidoksia ja haitata näin spin-polarisaatiota, sillä eristävän spin-kanavan energia-aukko pienenee [25]. Kasvatusolosuhteiden optimoinnilla on suuri vaikutus näiden rakenteellisten virheiden syntyyn [6].

Kalvojen paksuudella ja hilajännityksen suuruudella on siis havaittu olevan vaikutusta SFMO-ohutkalvojen rakenteellisiin ja magneettisiin ominaisuuksiin. Yleensä pintakarkeus lisääntyy ja sen morfologia muuttuu paksuuden kasvaessa [26]. SFMO-ohutkalvojen tapauksessa paksuuden vaikutukset magneettisiin ominaisuuksiin eivät ole täysin suoraviivaisia, esimerkiksi saturaatiomagnetisaation arvo on sekä kasvanut että pienentynyt paksuuden kasvaessa riippuen käytetyistä kasvatusmetodeista ja alustamateriaalin valinnasta [27].

### 1.3 Magneettinen anisotropia

Magneettinen anisotropia kuvaa materiaalin magneettisten ominaisuuksien riippuvuutta tarkastelun suunnasta. Riippuen siis materiaalin asennosta ulkoisessa magneettikentässä on sen magnetisointi joko helppoa tai vaikeaa. Jos pienellä ulkoisella magneettikentällä saavutetaan saturaatiomagnetisaatio materiaalissa, on sen magnetisointi helppoa. Sitä suuntaa, jossa magnetisointi on helppoa, kutsutaan magnetisaation helpoksi akseliksi (engl. *easy-axis*), joka on myös energieettisesti suotuisen suunta spontaanille magnetisaatiolle [28]. Kovan magnetisaation akselilla (engl. *hard-axis*) taas tarkoitetaan sitä suuntaa, jossa saturaatiomagnetisaatiota ei ainakaan teoriassa saavuteta ja magnetisointi on siis vaikeaa [28]. Magneettista anisotropiaa hyödynnetään monissa sovelluksissa, kuten muistilaitteissa (esim. MRAM) ja sensoreissa [29, 30], ja onkin siksi otettava huomioon ohutkalvoista puhuttaessa. Magneettisella anisotropialla on siis vaikutusta ohutkalvojen staattisiin ja dy-

naamisiin magneettisiin ominaisuuksiin [28]. Ohutkalvossa havaittu magneettinen anisotropia on yleensä monen erilaisen tekijän summa [31].

Magneettinen anisotropia voidaan jakaa useaan kategoriaan. Kiderakenteellisessa anisotropiassa (engl. *magnetocrystalline anisotropy*) magnetisaatio suuntautuu jonkin tietyn kideakselin mukaan. Kiderakenteellinen anisotropia johtuu spin-orbitaali-vuorovaikutuksesta ja synnyttää kevyen ja kovan magnetisaation suunnan tiettyjen hilavektorien määräämän suunnan mukaisesti. Muotoanisotropiassa (engl. *shape anisotropy*) materiaalin makroskooppinen muoto vaikuttaa magnetisaatioon ja muotoanisotropia pakottaa magneettisen momentin suunnan ohutkalvon pinnan suuntaiseksi. Sen vaikutus on ohutkalvojen tapauksessa merkittävä, koska ohutkalvojen muodosta johtuen niiden pinnan suuntainen demagnetisaatiotekijä on nolla. Indusoidussa magneettisessa anisotropiassa (engl. *induced magnetic anisotropy*) voidaan tietyt magnetisaation suunnat stabiloida muovaamalla materiaalia ulkoisessa magneetiikentässä. Jännitysanisotropialla (engl. *stress anisotropy*) tarkoitetaan tilannetta, jossa magnetisaatio synnyttää spontaanin epämuodostuman, tai toisinpäin hilarakenteessa esiintyvä jännitys vaikuttaa magnetisaation suuntaan. Pinta/rajapinta-anisotropiassa (engl. *surface anisotropy*) esiintyy pinnoilla erilaisia magneettisiä ominaisuuksia verrattuna monikiteiseen rakenteeseen (engl. *bulk*), sillä ohutkalvon pinnalla symmetria muuttuu. [15]

Tässä tutkimuksessa keskitytään ohutkalvojen kannalta kolmeen tärkeään anisotropian kategoriaan: kiderakenteelliseen anisotropiaan, jännitysanisotropiaan ja muotoanisotropiaan. Kaikki anisotropian muodot vaikuttavat magneettisen momentin suuntaan ohutkalvoissa [32]. Tässä tutkimuksessa verrattaessa ohutkalvoja keskenään, voidaan muotoanisotropian vaikutuksen suuruus olettaa samaksi kaikille näytteille, sillä tässä kasvatetut ohutkalvot ovat muodoltaan riittävän samanlaisia. Jännitysanisotropiaa on aiemmin käytetty hyödyksi magneettisen anisotropian kääntämisessä ohutkalvon pinnan suuntaisesta sen kanssa kohtisuoraan suuntaan,

sillä rakenteelliset muutokset hilassa muuttavat magnetisaation helpon akselin suuntaa [32, 33]. Magneettista anisotropiaa on lisäksi tutkittu aiemmin ohutkalvoilla esimerkiksi LSMO:lla ja SFMO:lla [33, 34].

## 1.4 Alustamateriaaleista

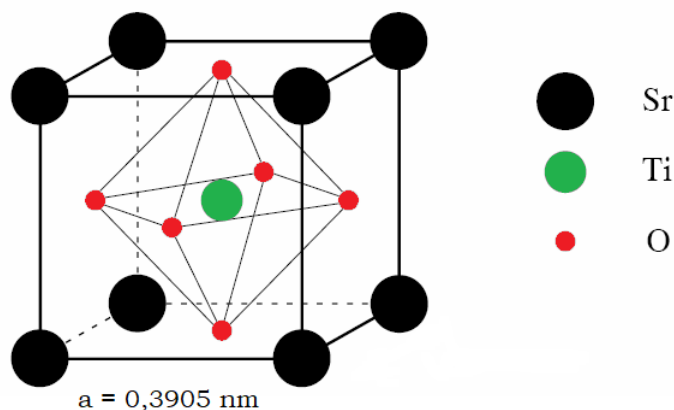
Tässä työssä ohutkalvot kasvatettiin laserhöyrystymismenetelmällä neljälle eri alustamateriaalille:  $\text{SrTiO}_3$ ,  $(\text{LaAlO}_3)_{0,3}(\text{Sr}_2\text{TaAlO}_6)_{0,7}$ ,  $\text{MgO}$  ja  $\text{SrLaAlO}_4$ , jotta pystyttäisiin tutkimaan monipuolisesti alustamateriaalin ja sen tuoman hilajännityksen vaikutusta ohutkalvojen magneettisiin ominaisuuksiin. Näistä  $\text{MgO}$  on ainut paramagneettinen materiaali ja kaikki muut ovat diamagneettisia materiaaleja [35].

### 1.4.1 $\text{SrTiO}_3$

Strontiumtitaatti,  $\text{SrTiO}_3$  (STO), on elektroniikkateollisuudessa yleisesti käytetty oksidi. Se on rakenteeltaan  $\text{ABO}_3$  kuutiollinen perovskiitti. Kaaviokuva sen kiderakenteesta on esitetty kuvassa 5. STO:n hilaparametri on  $a=3,905 \text{ \AA}$  ja tiheys  $\rho=5,12 \text{ g/cm}^3$  [36].

$\text{TiO}_6$  oktaedrin sisällä hybridisaatio hapen 2p-tilojen ja titaanin 3d-tilojen välillä synnyttää kovalenttisen sidoksen, mutta samalla  $\text{Sr}^{2+}$ - ja  $\text{O}^{2-}$ -ionien välillä vallitsee ionisidos. STO:lla on siis sekoittuneet ionisen ja kovalenttisen sidoksen ominaisuudet. Tällaiset kemialliset sidokset tuottavat erityisen rakenteen, joka tekee STO:sta hyvän materiaalin elektroniikkaan [37].

STO on perovskiittirakenteellaan hyvin varteenotettava materiaali mikroelektroniiikan sovelluksiin korkean varauksen säilöntäkapasiteettinsa, hyvien eristysominaisuuksiensa ja kemiallisen tasapainonsa sekä optisten ominaisuuksiensa takia. Aiemmin STO:ta on käytetty paljon epitaksiaalisesti kasvatettujen korkean lämpötilan suprajohteiden alustamateriaalina sopivien hilaparametriensa ansiosta. [37]



Kuva 5. Kaaviokuva  $\text{SrTiO}_3$  kiderakenteesta. Mukailtu lähteestä [37].

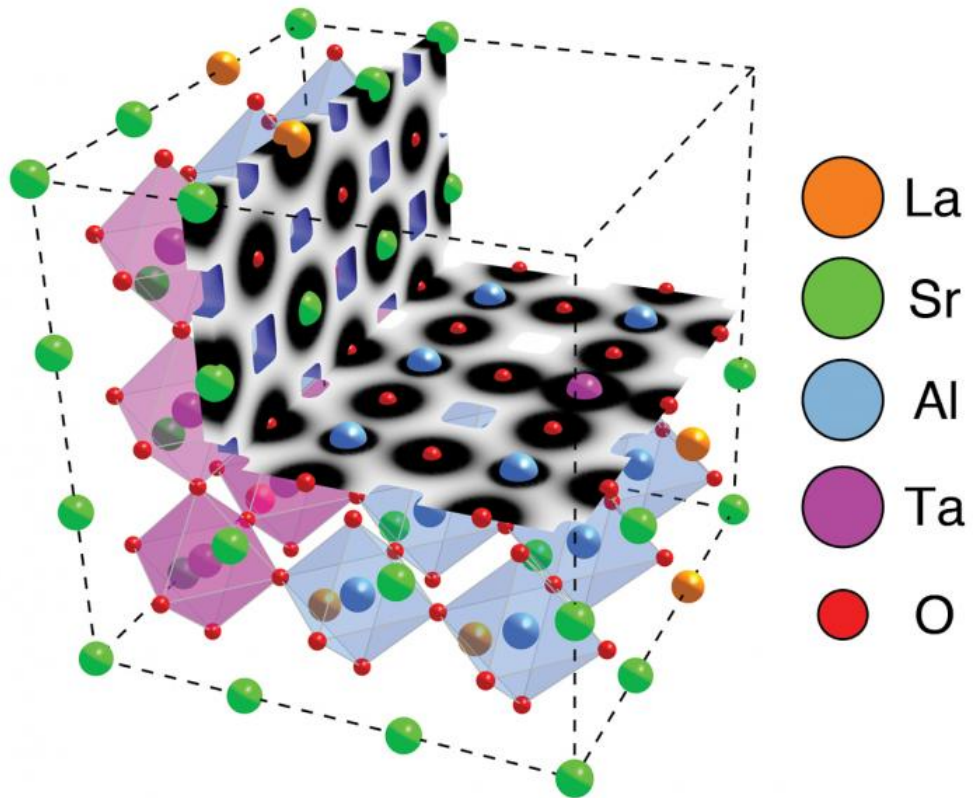
#### 1.4.2 $(\text{LaAlO}_3)_{0,3}(\text{Sr}_2\text{TaAlO}_6)_{0,7}$

Lantaanialumiini-strontiumalumiinitantalaatti,  $(\text{LaAlO}_3)_{0,3}(\text{Sr}_2\text{TaAlO}_6)_{0,7}$  (LSAT), perovskiittirakenteinen keraaminen oksidi. Sen tiheys on  $\rho = 6,74 \text{ g/cm}^3$ , sulamispiste  $2110 \text{ K}$  ja kuutiollinen hilaparametri  $a = 3,868 \text{ \AA}$  [38]. Kaaviokuva LSAT:n rakenteesta on esitetty kuvassa 6.

LSAT on sopivan hilaparametrinsa takia lähinnä käytössä epitaksiaalisesti kasvatettujen ohutkalvojen alustamateriaalina, kuten tässäkin työssä. Sitä käytetään myös korkean lämpötilojen suprajohteiden alustamateriaalina. Sen valmistaminen on suhteellisen edullista CZ-prosessilla.[39] CZ-prosessi, eli Czochralski-prosessi, on yleisesti puolijohdeiden yksittäiskidekasvatukseen käytetty metodi.[[40], s. 21]

#### Huomautus

Tässä työssä LSAT ei vastannut aiempia hilarakennemalleja, joten SFMO-hilaparametri-analyysissa tulee virhe. Mittauksissa itsessään ei siis ole virhettä, vaan ongelmana on, että väitetty hilarakenne ei sovi kirjallisuuden malliin, jolloin sisäinen standardi vääristää saatuja arvoja hilaparametreille ja hilajännityksille osiossa 3.1.  $\text{SFMO}_{\text{LSAT}}$  voidaan kuitenkin pitää analyysissa mukana ainakin magneettisten ominaisuuksien osalta.

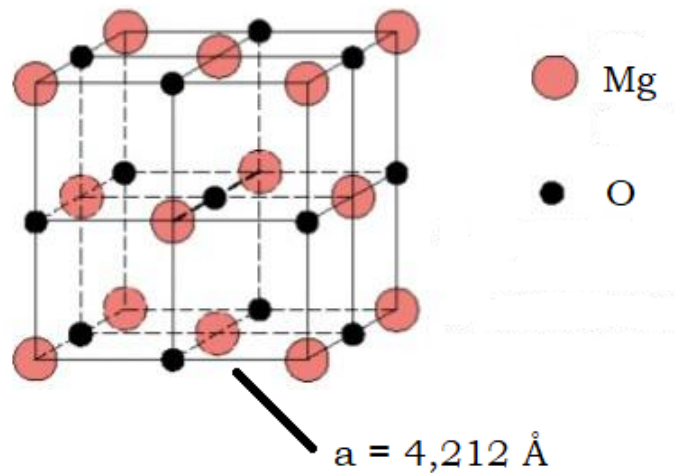


Kuva 6. Kaaviokuva LSAT:n rakenteesta [41].

### 1.4.3 MgO

Magnesiumoksidi, MgO, on ioniyhdiste, jonka rakenne vastaa NaCl:n kuutiollista kiderakennetta. Kahdenarvoisten ionien,  $\text{Mg}^{+2}$  ja  $\text{O}^{-2}$ , yhdisteenä sillä on korkea sulamispiste yli 3000 K:ssä. Sen hilaparametri on  $a = 4,212 \text{ \AA}$  ja tiheys huoneenlämpötilassa  $\rho = 3,58 \text{ g/cm}^3$  [42]. Kaaviokuva MgO:n rakenteesta on esitetty kuvassa 7.

MgO:ta käytetään hyödyksi monella alalla, esimerkiksi lääketieteessä ja rakennusalailla, mutta se sopii myös elektroniikkateollisuuteen. Se on fysikaalisesti ja kemiallisesti vakaa aine korkeissa lämpötiloissa, ja sillä on korkea lämmönjohtavuus ja matala sähkönjohtavuus. Sitä käytetään siis eristeenä ja hiljattain sen ominaisuudet on valjastettu myös spin-tunnelointiin. [43]

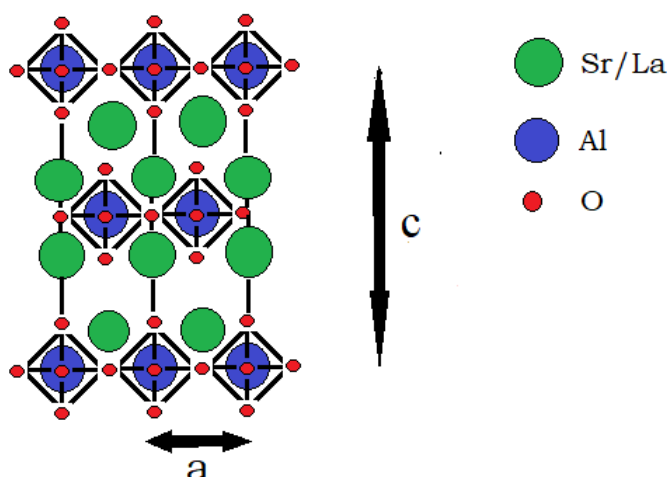


Kuva 7. Kaaviokuva MgO:n rakenteesta. Mukailtu lähteestä [44].

#### 1.4.4 SrLaAlO<sub>4</sub>

Strontiumlantaanialumiinioksidi, SrLaAlO<sub>4</sub> (SLAO), on rakenteeltaan K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>-tyyppinen perovskiitti [45]. Esimerkiksi STO:n kuutiollisen rakenteen sijaan SLAO on tetragonaalinen ja sen hilaparametrit ovat  $a = 3,756 \text{ \AA}$  ja  $c = 12,636 \text{ \AA}$  sekä tiheys  $\rho = 5,92 \text{ g/cm}^3$  [46]. Kaaviokuva SLAO:n rakenteesta on esitettyä kuvassa 8.

SLAO on erittäin lupaava alustamateriaali korkeiden lämpötilojen suprajohteiden ohutkalvoille ja muille oksidihutkalvoille, esimerkiksi STO:n tilalle halvemmän valmistamisen ja mahdollisesti paremman laadun myötä. Sen valmistamiseen käytetään LSAT:n kanssa samaa CZ-prosessia. [47]



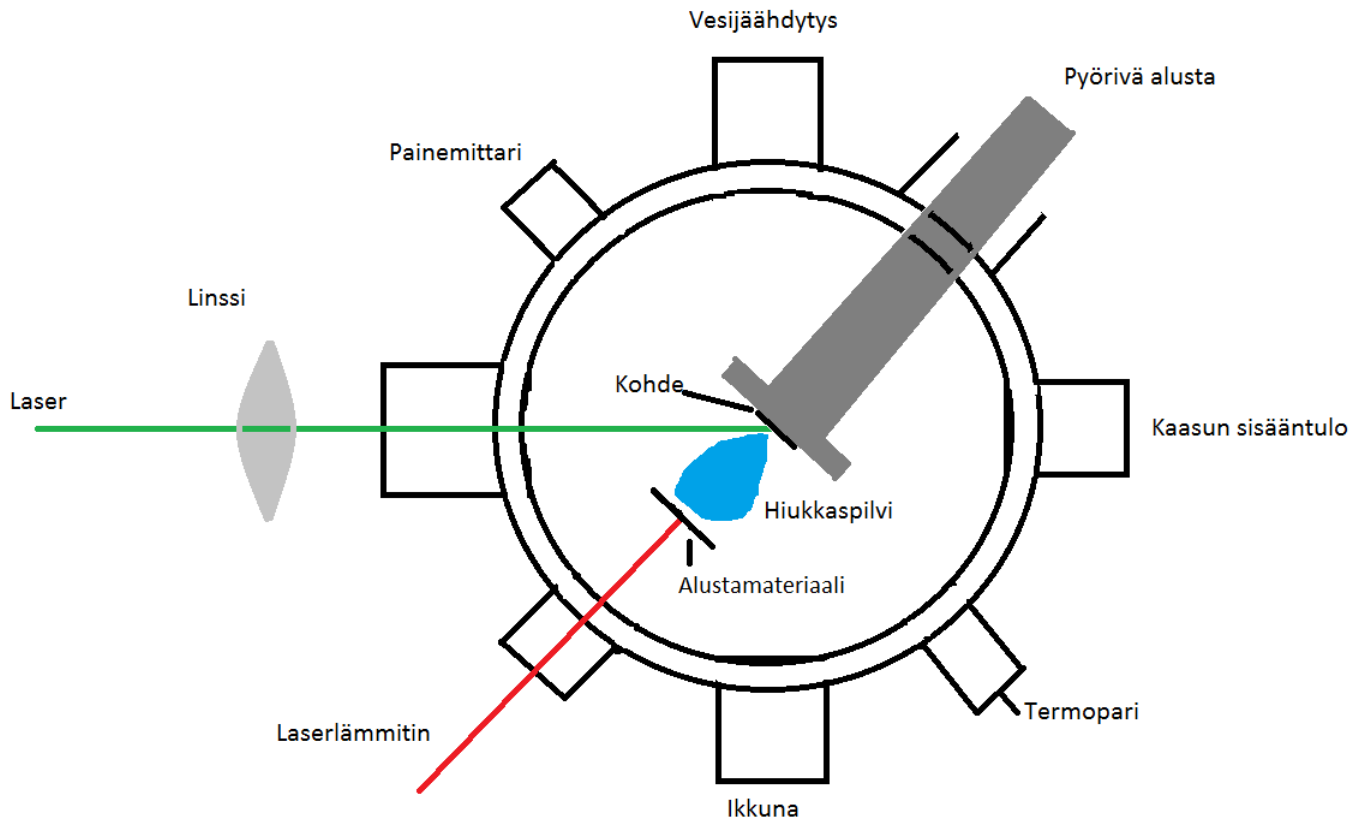
Kuva 8. Kaaviokuva SLAO:n rakenteesta. Mukailtu lähteestä [48].

## 2 Kasvatus- ja tutkimusmenetelmät

### 2.1 Näytteiden valmistus

SFMO-ohutkalvot valmistettiin laserhöyrystysmenetelmällä (engl. *pulsed laser deposition*, PLD). PLD sopii tekniikkana hyvin ohutkalvojen kasvattamiseen kompleksisista materiaaleista. Se sopii käytettäväksi erilaisten reaktiivisten kaasujen ja taustakaasun paineiden kanssa. Lisäksi se säilyttää parhaimmillaan materiaalien stoikiometrian ja tuottaa näin ollen koostumukseltaan halutunlaisia ohutkalvoja [4, 6, 49]. PLD ei ole ainut vaihtoehto ohutkalvojen kasvattamiseen, mutta verrattuna muihin saatavilla oleviin menetelmiin, kuten esimerkiksi magnetronisputterointiin [12] sekä kemiallisiin menetelmiin CVD (*chemical vapor deposition*) [50] ja CSD (*chemical solution deposition*) [51], on PLD lisäksi halpa ja laitteistoltaan yksinkertainen menetelmä, jolla saadaan laadultaan parhaimmat SFMO-ohutkalvot.

Laserhöyrystysprosessissa korkeaenergiset laserpulssit ohjataan tyhjiökammiossa olevaan kohtiomateriaaliin, jota laserpulssit höyrystävät muodostaen hiukkaspilven (engl. *plume*). Hiukkaspilvi koostuu erilaisista partikkeleista: atomeista, elektroneista ja ioneista. Näiden lisäksi kohtiosta voi irrota klustereita ja pisaroita [52]. Hiukkaspilvi kohdistetaan törmäämään lähellä olevaan kuumennettuun alustamateriaaliin,



Kuva 9. Luonnosmuotoinen piirros käytetystä laserhöyrystyslaitteistosta. Kuvassa vihreällä on merkitty kohtion pommitukseen käytettyä ultraviolettia XeCl-laseria ja punaisella alustamateriaalin lämmitykseen käytettyä infrapunalaseria.

johon ohutkalvo oikeissa olosuhteissa muodostuu. Luonnosmainen piirros käytetystä systeemistä on esitetty kuvassa 9.

Laserhöyrystyksessä käytetään yleensä yksittäiskiteistä (engl. *monocrystalline*) alustamateriaalia, jotta kalvot saadaan kasvatettua epitaksiaalisesti. Alustamateriaali valitaan yleensä vastaamaan kiderakenteeltaan haluttua kalvomateriaalia. Tällä saadaan minimoitua hilajännitys ja virheet, joita muodostuisi kalvon kiderakenteen venyessä tai puristuessa alustamateriaalin hilaparametrien mukaisesti. Kiderakenteeltaan sopivia alustamateriaaleja monille perovskiittirakenteisille ohutkalvoille ovat esimerkiksi  $\text{SrTiO}_3$  (STO) ja  $\text{SrLaAlO}_4$  (SLAO). Tässä tutkimuksessa käytettiin neljää eri alustamateriaalia: STO, MgO, LSAT ja SLAO. Valmistetut



näytteet nimettiin alustamateriaalin perusteella SFMO<sub>i</sub>:ksi, missä *i* on alustamateriaali vastaavasti.

Laserhöyrystysmenetelmällä on toki haittapuolensakin. Prosessissa syntyy esimerkiksi herkästi sellaisia epäpuhtausfaaseja, jotka heikentävät ohutkalvojen laatua, kuten SrMoO<sub>4</sub> SFMO:n tapauksessa. Tällaisia ei-toivottuja epäpuhtauksia muodostuu kasvatuksen aikana ohutkalvolle, jos kasvatusparametrit ovat epädullisia [53].

SFMO-ohutkalvojen kasvatus laserhöyrystyksellä vaatii tarkat olosuhteet. Esimerkiksi alustamateriaalin lämpötilan on oltava korkea, jotta sen pinnalla olevalla materiaalilla on suotuisa termodynaaminen energia ohutkalvon muodostumiseksi. Optimaaliseen kasvatukseen vaadittavat parametrit valittiin tähän tutkimukseen aiemmissa tutkimuksissa saatujen tulosten perusteella [6].

Kasvatus tapahtui käytetyllä laitteistolla pääpiirteittäin seuraavasti: Ensin laskettiin tyhjiökammion taustapaine vaadittuun arvoon alle  $8,0 \times 10^{-3}$  Torr. Tämän jälkeen kammioon asetettiin Ar-kaasuvirtaus vastaamaan noin  $7,0 \times 10^{-2}$  Torr:n painetta. Kun kaasuvirtaus oli asetettu kohdilleen, alustamateriaali kuumennettiin haluttuun 1050°C:n lämpötilaan 25°C/min vauhdilla lämpölaajenemisen aiheuttamien virheiden välttämiseksi. Kun halutut olosuhteet oli saavutettu, kiinteän olomuodon menetelmällä valmistettua SFMO-kohtiota pommitettiin korkeaenergisillä n. 64 mJ:n XeCl- laserpulsseilla 5 Hz:n taajuudella. Käytetyn XeCl-laserin aallonpituus oli 308 nm. Laserpulssien määräksi valittiin 2000, joka aiempien tutkimusten perusteella tuottaa noin 120 nm:n paksuisia ohutkalvoja [6]. Lämmityksen ja laserpommituksen aikana Ar-kaasun virtaus kasvatuskammiossa pidettiin mahdollisimman tasaisena. Prosessin jälkeen ohutkalvojen ominaisuuksia parannettiin vielä *in situ* -käsittelyllä antaen ohutkalvojen olla 10 minuuttia kasvatuslämpötilassa ja -paineessa, jonka jälkeen lämpötila laskettiin takaisin huoneenlämpötilaan 25°C/min vauhdilla. Kohtion valmistusprosessi kiinteän olomuodon menetelmällä (engl. *solid state synthesis*) on esitetty toisaalla [19]. Valmistettujen SFMO-ohutkalvojen pinta-

alat olivat n.  $4 \times 4 \text{ mm}^2$ .

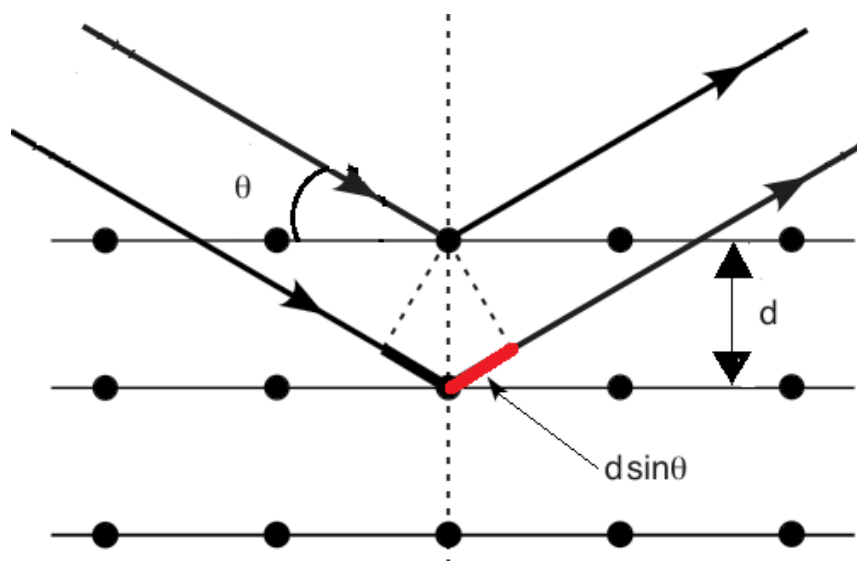
## 2.2 Rakenteelliset mittaukset

Näytteiden rakenteelliset tutkimukset tehtiin röntgendiffraktiolla (engl. *x-ray diffraction*, XRD). XRD:ssä röntgensäteet diffraktoituvat tutkittavan materiaalin hilarakenteesta. Säännöllisestä hilarakenteesta johtuen havaitaan tietyillä heijastuskulmilla konstruktiivinen interferenssi. Röntgendiffraktiolaitteistossa röntgensäteily ohjataan tutkittavaan kiteeseen, josta se siroaa hilatasoista tulosuuntansa kanssa samansuuruisessa kulmassa hilatasoon nähden kohti havaintolaitetta säteilyn aallonpituuden pysyessä vakiona. Kaikki säteet eivät kuitenkaan siroa ensimmäisestä hilatasosta, vaan osa tunkeutuu materiaaliin syvemmälle ja siroaa seuraavista hilatasoista. Syntyy konstruktiivinen tai destruktiivinen interferenssi riippuen siitä, ovatko heijastuneet säteet samassa vai vastakkaisessa vaiheessa keskenään. Röntgensäteiden sironta havaitaan lopulta ilmaisimella interferenssikuviona. Konstruktiivisen interferenssin havaitsemiseen vaadittavaa ehtoa voidaan kuvata Braggin lailla:

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (2)$$

missä  $n$  on aallonpituuden kertaluku,  $\lambda$  röntgensäteilyn aallonpituus,  $d$  hilatasojen välinen etäisyys ja  $\theta$  röntgensäteilyn tulokulma. Röntgendiffraktiossa intensiteetti-  
piikki havaitaan eri kidetasoista siroavien säteiden kulkemien matkojen erotuksen ollessa röntgensäteilyn aallonpituuden moninkerta. Havainnekuva Braggin laista on esitettyinä kuvassa 10. [54]

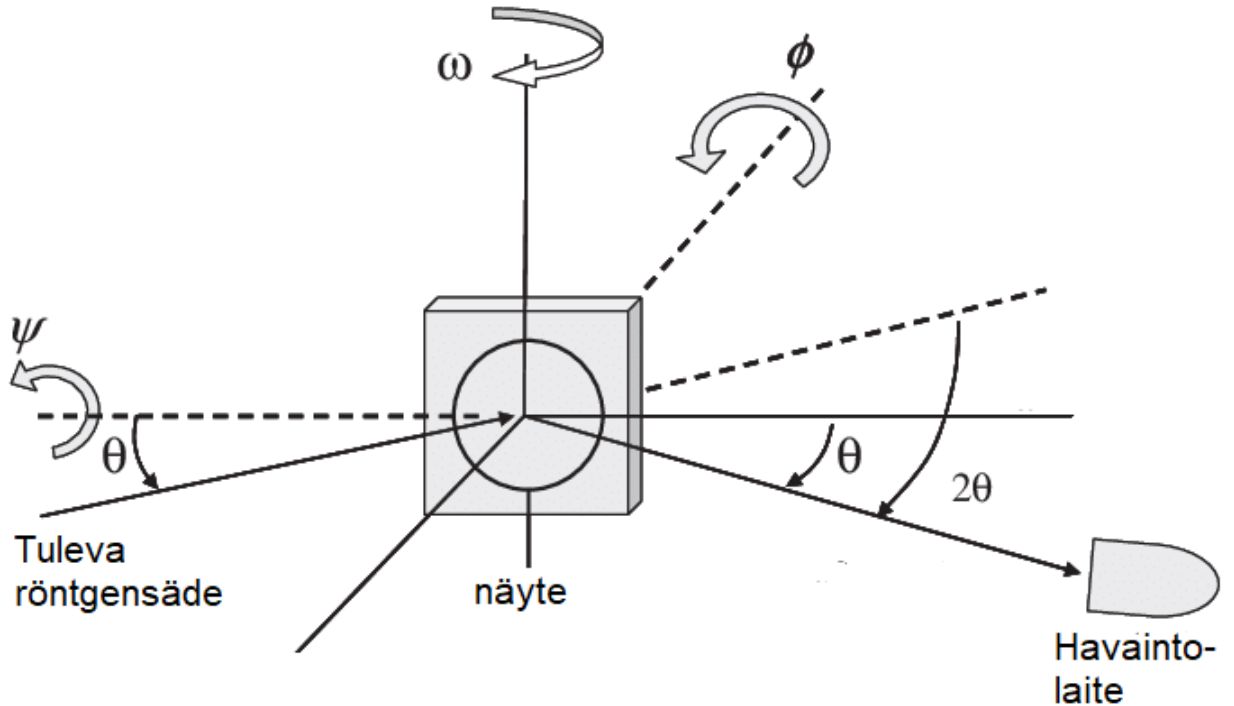
Mittauksiin käytettiin Philipsin X'Pert Pro MPD -diffraktometriä ja 5-akselista goniometriä. Diffraktometrissä käytetyt komponentit olivat röntgenlähteen ja näytteen välissä järjestyksessä  $1/2^\circ$  rakolevy (engl. *divergence slit*), 4 mm maski, HD,  $0,02 \text{ rad}$  Solleri ja  $1/4^\circ$  rakolevy (engl. *antiscatter slit*). Komponentit näytteen ja havaintolaitteen välissä olivat  $7,5 \text{ mm}$  rakolevy ja  $0,02 \text{ rad}$  Solleri. Käytetty kiihdytysjännite oli  $45 \text{ kV}$  ja anodivirta  $40 \text{ mA}$ . Näyte sijoitettiin 5-akseliselle goniometrili-



Kuva 10. Kaaviokuva Braggin laista:  $d$  on hilatasojen välinen etäisyys ja  $\theta$  röntgensäteen tulokulma.

le, joka pääsi kääntymään  $\phi$ ,  $\omega$  ja  $\psi$  -suunnissa. Lisäksi röntgenlähde ja havaintolaitte liikkuvat ympyräradalla näytteen ympärillä  $\theta$ -kulman mukaisesti. Yksinkertainen kaaviokuva käytetystä mittalaitteistossa on esitetty kuvassa 11.

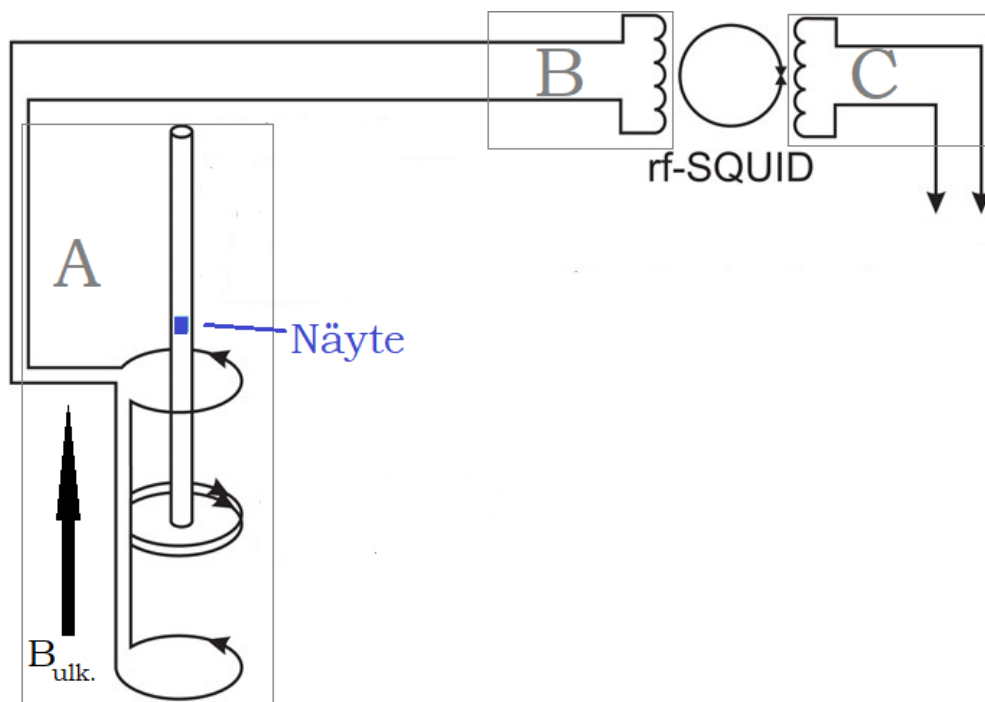
Näyte asetettiin ensin kameroiden avulla mahdollisimman keskelle näytteenpidikkettä, minkä jälkeen näytteen asento hienosäädettiin yksittäiskiteisen alustamateriaalin diffraktiopiikkien perusteella. Tämän jälkeen suoritettiin mittaukset useissa eri kulmissa eri tasoperheille. Näytteiden puhtauden tarkistamiseksi tehtiin  $\theta - 2\theta$ -mittaukset SFMO:n (00l)-tasoperheelle  $20^\circ - 120^\circ$  -kulmilla. Puhtauden ja SFMO:n teksturoitumisen tarkistamiseksi tehtiin lisäksi SFMO:n,  $\text{SrMoO}_4$ :n ( $\text{SMO}_4$ ) ja Fe:n tekstuurimittaukset kaikille näytteille. SFMO:n tekstuurimittaus tehtiin (204)-piikeille ( $2\theta=57,106^\circ$ ) ja  $\text{SMO}_4$ :n (112)-piikeille ( $2\theta=27,68^\circ$ ) sekä Fe:n (110)-piikeille ( $2\theta=44,98^\circ$ ). Hilaparametrien  $a$  ja  $b$  määrittämiseksi tehtiin  $2\theta$ -mittaukset SFMO:n (336)-piikille  $108^\circ - 116^\circ$  -kulmilla. Lisäksi XRD:llä tehtiin  $2\theta - \phi$ -mittaukset SFMO:n (204)-piikin  $\phi$ -kulman puoliarvovyyden määrittämiseksi  $\phi$ :n kulmilla  $43^\circ - 47^\circ$  ja  $2\theta$ :n kulmilla  $56^\circ - 59^\circ$ . Tarkempi kuvaus mittausten suorittamisesta ja saaduista tuloksista on esitetty luvussa 3.1.



Kuva 11. Kaaviokuva käytetystä XRD-laitteistosta. Mukailtu lähteestä [55].

### 2.3 Magneettiset mittaukset

Magneettisia ominaisuuksia tutkittiin Quantum Designin MPMS XL SQUID-magnetometrillä. SQUID-magnetometrillä, eli suprajohtavalla kvantti-interferometrillä (engl. *superconducting quantum interference device*, *SQUID*) mitataan yleensä pienten tai heikosti magneettisten näytteiden magneettista momenttia, sillä SQUID-renkas reagoi hyvin pieniin magneettikentän muutoksiin ja on laajalti käytössä tarkkuutensa vuoksi. SQUID-magnetometrien toiminta perustuu Josephsonin ilmiöön ja magneettivuon kvantittumiseen ja magnetometrit voidaan jakaa kahteen eri luokkaan SQUID-renkaiden sisältämien Josephsonin liitosten määrän mukaan: rf-, eli radiotaajuus (engl. *radio frequency*) SQUID:ssa on yksi ja dc-, eli tasavirta (engl. *direct current*) SQUID:ssa kaksi Josephsonin liitosta. Josephsonin liitoksessa kahden suprajohteen välissä on nanometriä paksuinen ohut eriste, jonka läpi suprajohteille

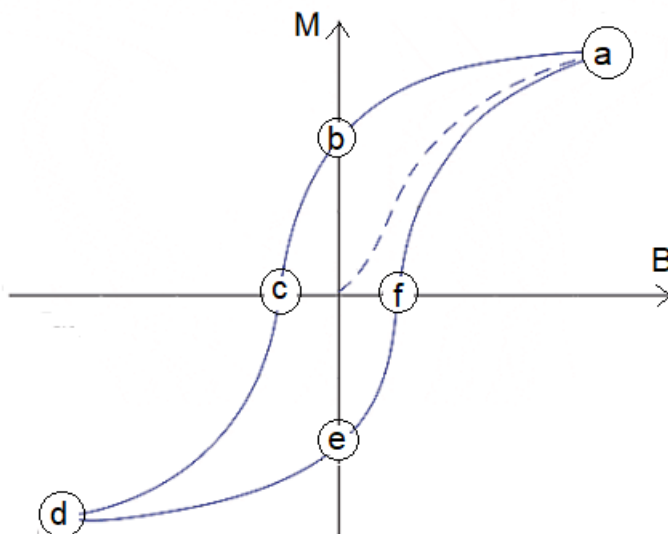


Kuva 12. Kaaviokuva rf-SQUID-magnetometrissä. A = Suprajohtavien magneettien ympäröimä kela, jossa näytettä liikutellaan. B = Virtasilmukat, jotka ovat induktiivisesti kytkettyinä SQUID-renkaaseen. C = Piiri, josta SQUID-renkaan indusoima virta vahvistetaan ja havaitaan. Mukailtu lähteestä [58].

ominaisesti Cooperin pareja muodostaneet virtaa kuljettavat elektronit voivat tunneloitua. [56]

Quantum Designin rf-SQUID-magnetometrin toiminta perustuu induktioon: magneettinen momentti havaitaan, kun suprajohtavien magneettien muodostamassa ulkoisessa magneettikentässä olevaa näytettä liikutetaan käämin sisällä. Käämiin on kytketty LC-piiri, joka on induktiivisessa kytkennässä SQUID-renkaan kanssa. SQUID-rengas taas on induktiivisesti vuorovaikutuksessa toisen LC-piirin kanssa, josta virta kulkeutuu lopulta vahvistimen kautta havaintolaitteelle. Ulkoinen magneettikenttä laitteistoon tuotetaan suprajohtavilla magneeteilla ja laitteiston jäähdyttämiseen käytetään nestemäistä heliumia, jolla päästään pumppaamalla jopa 1,8 K:n lämpötilaan. [57] Näyte asetettiin laitteistoon muovipillissä, johon se kiinnitettiin Kapton-teipillä. Kaaviokuva käytetystä laitteistosta on esitetty kuvassa 12.

Nollakenttäjäähdytetyt (engl. *zero field cooled*, ZFC) ja kenttäjäähdytetyt (engl.



Kuva 13. Esimerkki hystereesikäyrästä. Pisteet a ja d vastaavat saturaatiota, b ja e remanenssia sekä c ja f koersiviteettiä.

*field cooled*, FC) magnetisaatiot mitattiin 100 mT magneettikentässä lämpötilan funktiona välillä 10 K - 400 K. FC-magnetisaatiosta määritettiin  $T_C$  ottamalla FC-magnetisaation ensimmäisen kertaluokan derivaatan minimi lämpötilan suhteen. ZFC-magnetisaation mittauksessa näyte jäähdytettiin haluttuun lämpötilaan ilman ulkoista magneettikenttää. Tämän jälkeen magneettikenttä laitettiin päälle ja nostettiin lämpötilaa haluttuun arvoon. Kun haluttu maksimilämpötila oli saavutettu, laskettiin lämpötila takaisin alkupisteeseen pitäen ulkoinen magneettikenttä päällä koko jäähdytyksen ajan, jolloin saatiin FC-magnetisaatio.

Magnetisaation kenttäriippuvuutta tutkittiin magnetisaation hystereesikäyrien avulla. Mittauksissa näytteen magneettista momenttia mitattiin +1 T ja -1 T välillä. Mittaukset suoritettiin kahdessa eri lämpötilassa 10 K ja 400 K. Saturaatiomagnetisaatiot määritettiin 10 K:ssä mitatuista hystereesikäyristä. Samoin koersiviteettikentät ja remanenssimagnetisaatiot saatiin 10 K:n hystereesikäyristä määrittämällä: koersiviteettikenttä magnetisaation ollessa nolla ja remanenssi ulkoisen magneettikentän arvolla nolla ja ottamalla näistä itseisarvojen keskiarvot vastaavasti. Ky-

seessä olevat pisteet on esitetty kuvassa 13. Mittaukset suoritettiin kahdella eri näytteen ja ulkoisen magneettikentän välisellä geometrialla: magneettikenttä oli joko näytteen pinnan eli SFMO:n (110)-hilavektorin suuntainen tai pinnan normaalin eli (001)-hilavektorin suuntainen. Tarkempi kuvaus mittauksista ja niistä saaduista tuloksista on esitetty luvussa 3.2.

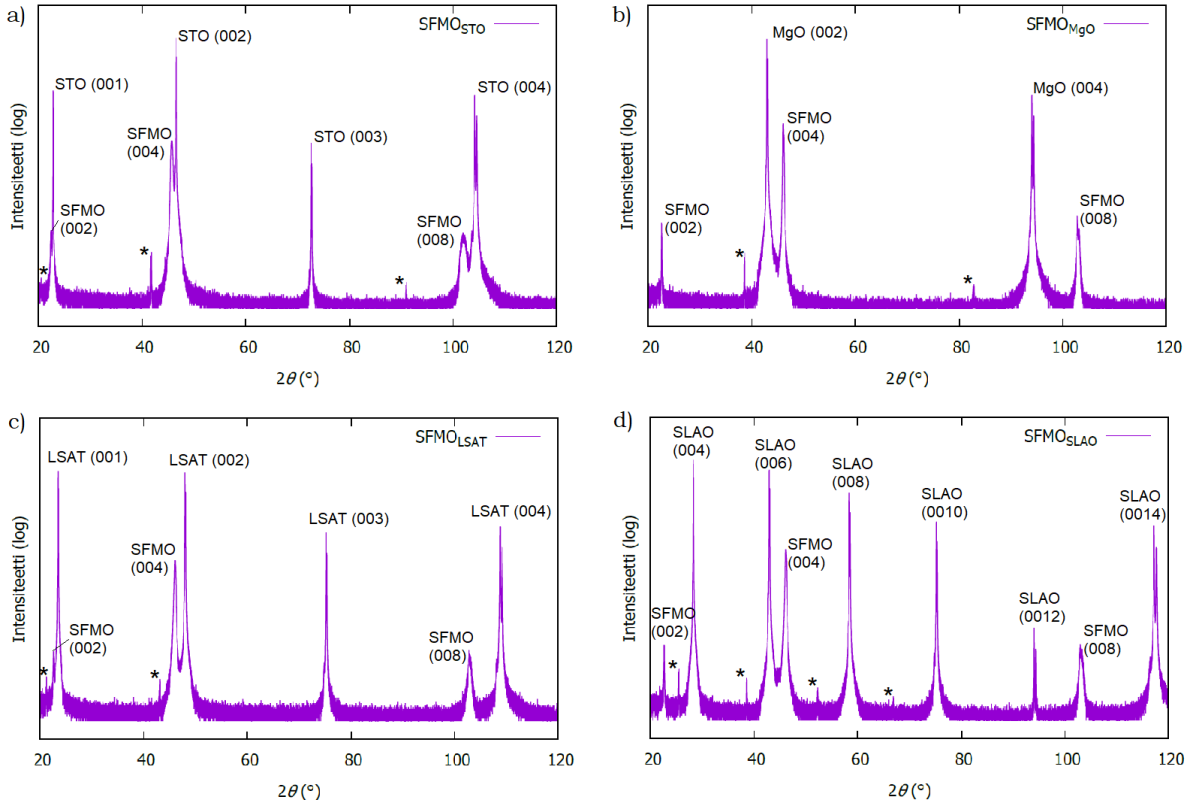
## 3 Tulokset

### 3.1 Rakenteelliset ominaisuudet

XRD-mittaukset tehtiin näytteille useassa eri Millerin indekseillä määritetyssä ta-  
sossa. Näytteiden puhtauden tarkistamiseksi tehtiin  $\theta - 2\theta$  -mittaukset SFMO:n  
(00 $l$ )-tasoperheelle  $20^\circ - 120^\circ$  -kulmilla. Kuvassa 14 on esitetty saadut diffrak-  
togrammit SFMO-näytteille kaikilla eri alustamateriaaleilla. Diffraktogrammeissa  
näkyvät (00 $l$ )-piikit sekä alustamateriaalille että SFMO:lle ja nämä piikit on tunnis-  
tettu eikä epäpuhtauspiikkejä ole havaittavissa. Puhtauden tarkistamiseksi tehtiin  
lisäksi SFMO:n, SrMoO<sub>4</sub>:n (SMO<sub>4</sub>) ja Fe:n tekstuurimittaukset kaikille näytteille.  
SFMO:n tekstuurimittaus tehtiin (204)-piikeille ( $2\theta=57,106^\circ$ ) ja SMO<sub>4</sub>:n (112)-  
piikeille ( $2\theta=27,68^\circ$ ) sekä Fe:n (110)-piikeille ( $2\theta=44,98^\circ$ ), joista esimerkkinä on  
kuvissa 15 a)-c) esitelty SFMO<sub>STO</sub>:lle tehdyt mittaukset. Kaikilla näytteillä SFMO  
on teksturoitunut ja toisaalta mahdollisilla epäpuhtausfaaseilla eli Fe:llä ja SMO<sub>4</sub>:llä  
ei havaita tekstuuria, jolloin tekstuurimittausten ja (00 $l$ )-mittausten perusteella  
tässä työssä valmistetut ja tutkitut SFMO-näytteet ovat faasipuhtaita ja tekstu-  
roituneita sekä  $c$ -akseliorientoituneita. Hilaparametrin  $c$  määrittämiseen käytettiin  
kuvassa 14 esitettyjä  $\theta - 2\theta$  -mittauksia. Hilaparametrien  $a$  ja  $b$  määrittämiseksi  $2\theta$ -  
mittaukset tehtiin (336)-piikille  $108^\circ - 116^\circ$  -kulmilla. Esimerkkinä tästä on esitetty  
SFMO<sub>STO</sub>:lle tehty mittaus kuvassa 15 d). Lisäksi XRD:llä tehtiin  $2\theta - \phi$  -mittaukset  
(204)-piikin  $\phi$ -kulman puoliarvoveyden määrittämiseksi  $\phi$ :n kulmilla  $43^\circ - 47^\circ$  ja  
 $2\theta$ :n kulmilla  $56^\circ - 59^\circ$ .  $2\theta - \phi$  -mittausten tulokset kaikille näytteille on esitetty  
kuvassa 16.

Hilaparametrin  $c$  määrittämiseksi SFMO (008)-piikin lähin alustamateriaalin  
piikki otettiin jokaisen näytteen kohdalla tarkempaan analyysiin ja sitä käytettiin  
sisäisenä standardina, jonka mukaisesti SFMO (008)-piikin arvoa muokattiin. Piik-  
kiä mallinnettiin kahden Gaussin funktion summana  $K_{\alpha 1}$  ja  $K_{\alpha 2}$ , joista  $K_{\alpha 1}$  valit-





Kuva 14. Näytteiden röntgendifraktogrammit. Tunnistetut SFMO- ja alustamateriaalin piikit on merkitty kuvaan. a) SFMO<sub>STO</sub>, b) SFMO<sub>MgO</sub>, c) SFMO<sub>LSAT</sub> ja d) SFMO<sub>SLAO</sub>. Jokaiseen on merkitty myös \*:<sup>14</sup>llä  $K_{\beta}$ -säteilyn synnyttämät piikit.

tiin suuremman intensiteettinsä ansiosta mallintamaan näytteen rakennetta. Lisäksi havaitaan  $K_{\beta}$ -säteilystä syntyvä diffraktiokuvio alustamateriaalin piikeille, jotka on merkitty kuvaan 14 \*:<sup>14</sup>llä kaikkien näytteiden osalta. Aallonpituudet  $K_{\alpha 1}$ :lle ja  $K_{\alpha 2}$ :lle olivat 1,540598 Å ja 1,544426 Å vastaavasti. Gaussin funktion maksimi tulkittiin vastaavan piikin  $2\theta$ -arvoksi konstruktiiviselle interferenssille. Näin määritellyistä piikkien paikoista diffraktogrammissa saatiin selville niitä vastaavat Millerin indeksit, joiden avulla Braggin laista (yhtälö 2) saatiin laskettua ensin  $d_{hkl}$ , jossa  $h$ ,  $k$  ja  $l$  ovat Millerin indeksit. Braggin laista saatava  $d_{hkl}$  kuvaa siis Millerin indeksien määrittämien kahden viereisen saman tasoperheen tason etäisyyttä. Tästä edelleen saatiin hilaparametrit  $a$ ,  $b$  ja  $c$ . Hilatasojen välisen etäisyyden ja Millerin indeksien

välinen suhde esitetään ortorombiselle rakenteelle yhtälöllä

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (3)$$

SFMO:lla hilarakenne on tetragonaalinen, jolloin  $a = b$ . Yhtälö 3 saadaan siis SFMO:n tapauksessa muotoon

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (4)$$

josta (00*l*)-tasossa saadaan ratkaistua ensin  $c$ :

$$c = l \cdot d_{00l}, \quad (5)$$

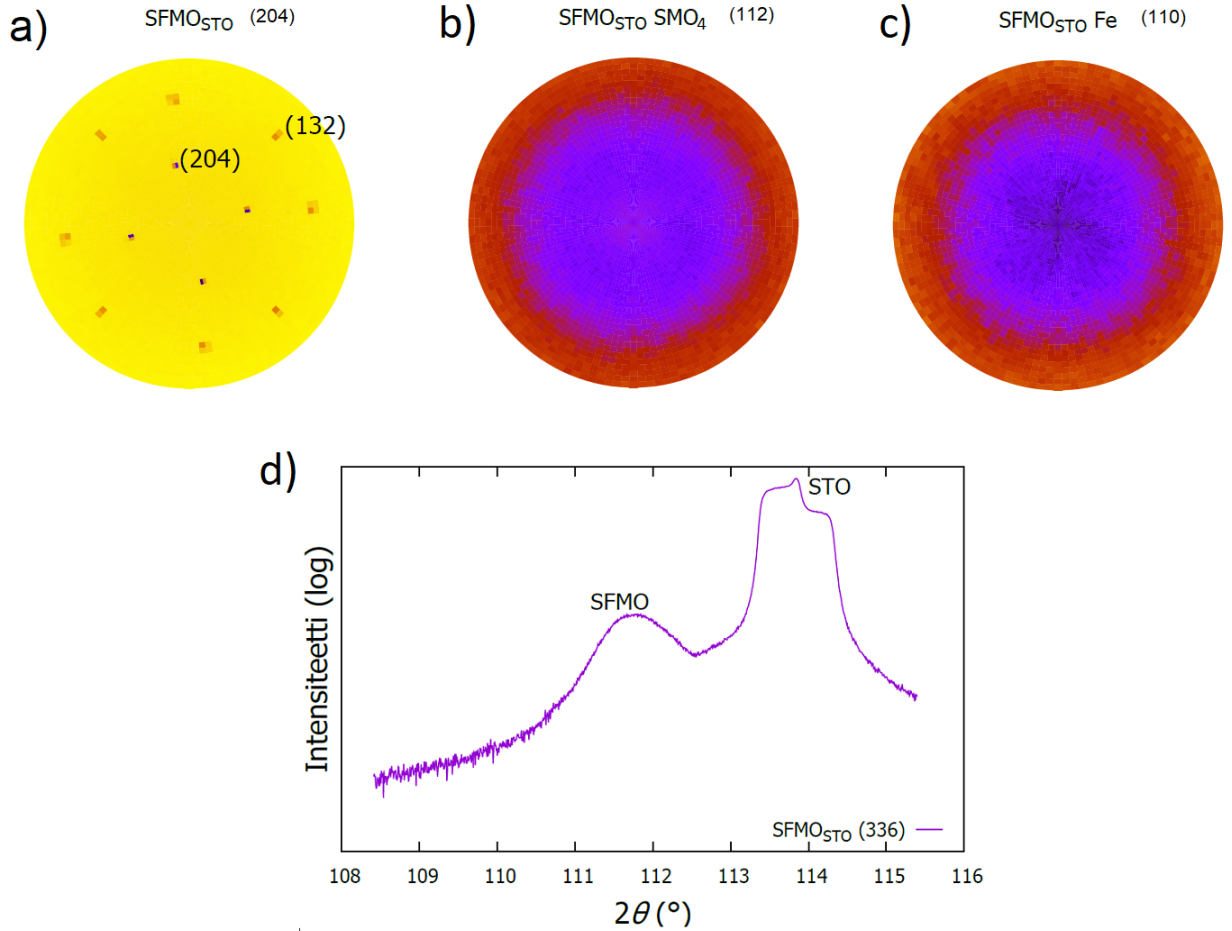
Taulukossa I on esitetty eri alustamateriaalien SFMO(008)-piikkien  $2\theta$ -kulmat ja niiden avulla lasketut  $c$ -parametrit.

Hilaparametrit  $a$  ja  $b$  saatiin taas selville (336)-tasossa tehtyjen  $2\theta$ -mittausten avulla, kun tiedetään, että  $a = b$  ja  $c$  tunnetaan (00*l*)-mittausten perusteella. Samoin kuin  $c$ :n tapauksessa, piikkiä mallinnettiin ensin Gaussin funktiolla ja saadun piikin paikan perusteella Braggin lain avulla määritettiin  $d_{336}$ , jonka avulla saatiin laskettua  $a$  ja  $b$ . Yhtälöstä (4) voidaan ratkaista  $a$ :

$$a = \sqrt{\frac{h^2 + k^2}{\frac{1}{d_{hkl}^2} - \frac{l^2}{c^2}}} \quad (6)$$

Näyte	$2\theta_{(008)}$ [°]	$c$ [Å]	$2\theta_{(336)}$ [°]	$a/b$ [Å]
SFMO <sub>STO</sub>	102,02	7,928	111,78	5,558
SFMO <sub>MgO</sub>	102,72	7,889	111,69	5,592
SFMO <sub>LSAT</sub>	99,75	8,059	111,70	5,804
SFMO <sub>SLAO</sub>	103,13	7,867	111,87	5,580

Taulukko I. SFMO:n (008)-piikkien paikat ja niistä lasketut hilaparametrin  $c$  arvot sekä (336)-piikkien paikat ja niistä lasketut  $a$ :n ja  $b$ :n arvot.



Kuva 15. a) Esimerkkinä SFMO:n tekstuurimittauksista SFMO<sub>STO</sub>:lle tehty tekstuurimittaus ja siitä tunnistetut (204)- ja (132)-piikit. b) Esimerkkinä SMO<sub>4</sub>:n tekstuurimittauksista SFMO<sub>STO</sub>:n (112)-piikille tehty mittaus. c) Esimerkkinä Fe:n (110)-piikin tekstuurimittauksista SFMO<sub>STO</sub>:lle tehty mittaus. d) Esimerkkinä (336)-piikin mittauksista SFMO<sub>STO</sub>:lle tehty mittaus. Mittauksessa havaitut SFMO:n ja sen kanssa osittain päällekkäisen STO-alustan piikit on merkitty kuvaan. Sama alustan piikki näkyy myös kuvassa 16 a) SFMO-piikin kanssa.

Taulukossa I on esitetty myös (336)-piikkien  $2\theta$ -kulmat ja niiden avulla yhtälön (5) mukaan lasketut hilaparametrit  $a$  ja  $b$ .

Kirjallisuusvertailuarvoina SFMO:n hilaparametreille käytettiin  $a = 5,575 \text{ \AA}$  ja  $c = 7,893 \text{ \AA}$  [18]. Eri alustamateriaalien tuottamat hilajännitykset SFMO:lle saatiin laskettua  $a/b$ -parametreille:

$$\varepsilon = \frac{a_o - a_k}{a_k}, \quad (7)$$

ja vastaavasti  $c$ -suunnassa. Kaavassa (7)  $a_o$  tarkoittaa tässä ohutkalvolle saatua hilaparametrin  $a$  arvoa ja  $a_k$  kirjallisuuden vastaavaa hilaparametrin  $a$  arvoa. Hilajännityksen suuruudesta ja etumerkistä saadaan selville, kuinka suuri ja minkä suuntaisen jännityksen alla SFMO-ohutkalvo on kasvanut alustamateriaalin päälle. Saatu ohutkalvo on siis joko puristavan tai venyttävän jännityksen tilassa riippuen hilajännityksen etumerkistä: positiivinen  $\varepsilon$  vastaa venyttävää ja negatiivinen  $\varepsilon$  puristavaa hilajännitystä. Saadut hilajännitykset on esitetty taulukossa II. Lisäksi taulukkoon II on merkitty alustamateriaalien ja SFMO:n hilojen yhteensopimattomuudet (engl. *lattice mismatch*), jotka on saatu laskettua kaavan  $\eta = (\sqrt{2}a_{\text{alusta}} - a_{\text{SFMO}})/a_{\text{SFMO}}$  mukaisesti. Yhteensopimattomuuden kaavassa esiintyvä  $\sqrt{2}$  johtuu SFMO-ohutkalvon kasvusuunnasta alustamateriaalin (110)-hilavektorin mukaisesti. Tällä tavalla XRD:stä mitattuna saadut hilajännitykset ovat keskiarvoiset ohutkalvon sisällä vaikuttavat hilajännitykset, joten tarkkoja pinnalla ja rajapinnalla vaikuttavia hilajännityksiä näin ei saada määritettyä.

STO-alustamateriaali siis puristaa SFMO:n  $a$ - ja  $b$ -hilaparametrejä sekä venyttää  $c$ -hilaparametriä, kun taas MgO ja SLAO tuottavat venyttävän hilajännityksen  $a$ - ja  $b$ -hilaparametreille sekä puristavan hilajännityksen  $c$ -hilaparametrille. LSAT alustamateriaalina näyttäisi venyttävän hilaparametrejä joka suunnassa voimakkaasti, joka voisi kertoa LSAT:n sopimattomuudesta SFMO:n alustamateriaaliksi. Kui-

Näyte	$\eta$	$\varepsilon_a$	$\varepsilon_c$	Hilajännityksen suunta (110)-suunnassa
SFMO <sub>STO</sub>	-0,94%	-0,30%	0,45%	Puristava
SFMO <sub>MgO</sub>	6,85%	0,30%	-0,05%	Venyttävä
SFMO <sub>LSAT</sub>	-1,88%	4,10%	2,10%	Venyttävä
SFMO <sub>SLAO</sub>	-4,72%	0,09%	-0,33%	Venyttävä

Taulukko II. Prosentuaaliset hilajännitykset  $a$  ja  $c$  suunnissa kaikille alustamateriaaleille kasvatetuille SFMO-ohutkalvoille. Negatiivinen etumerkki kertoo puristavasta ja positiivinen venyttävästä hilajännityksestä.

tenkin  $2\theta$ -piikkien perusteella havaitaan selvästi ettei tämän työn LSAT vastannut käytettyä hilarakennemallia, ks. huomautus osiossa 1.4.2, jolloin on selvää, etteivät saadut tulokset ole vertailukelpoisia. Kun tämän perusteella SFMO<sub>LSAT</sub> jätetään huomioimatta, on SFMO<sub>STO</sub>:lla ja SFMO<sub>MgO</sub>:lla itseisarvoltaan suurin ohutkalvon pinnan suuntainen jännitys, 0,30%, kuten taulukossa II on esitetty. SFMO<sub>SLAO</sub>:lla on tässä suunnassa lähes olematon, vain 0,09%, jännitys, vaikka SLAO:n ja SFMO:n hilaparametrit eroavatkin toisistaan merkittävästi:  $a_{\text{SFMO}}=5,575\text{\AA}$  ja  $\sqrt{2}a_{\text{SLAO}}=5,303\text{\AA}$ . Vaikuttaa siis siltä, että SFMO-ohutkalvo ylirelaksoituu heti SLAO-alustan ja kalvon välisellä rajapinnalla ja kasvaa hyvin pienen jännityksen alla. Tämä on havaittu aiemmassa tutkimuksessa, jossa osoitettiin ylirelaksoituminen rajapinnalla hilaparametrien eron ollessa riittävän suuri [59]. Toisaalta  $c$ -suunnassa saatu hilajännitys on suuri SFMO<sub>SLAO</sub>:lla, -0,33%, jolloin hilajännitys pinnan suunnassa voi todellisuudessa olla suurempi, jos oletetaan positiivinen Poissonin suhde [60].

Puoliarvoleveydet määritettiin SFMO:n (204)-piikkien  $\phi$ -kulmalle  $2\theta-\phi$ -mittauksista. Mittauksissa saadut tulokset on esitetty kuvassa 16 kaikille näytteille. STO:lle kasvatetun ohutkalvon tapauksessa STO hankaloittaa SFMO:lle tehtävää analyysia, sillä STO:n ja SFMO:n piikit ovat osittain päällekkäin. Kuvasta 16 a) nähdään SFMO:n piikin ja STO:n piikin olevan osittain päällekkäin, mikä vaikuttaa hiukan SFMO-piikin muotoon tehden siitä epäsymmetrisen. Vaikutus on kuitenkin vähäinen, ja puoliarvoleveys saadaan luotettavasti määritettyä. MgO:n piikin paikka kuvassa 16 b) on mittaushetkellä tullut hiukan huonosti kohdistetuksi ja muista poiketen datapisteet loppuvat jo  $\phi$ :n arvolla  $46,5^\circ$ , mutta tässäkin tapauksessa dataa saadaan riittävästi piikin ympäriltä puoliarvoleveyden määrittämiseksi ja Gaussin funktion sovitus voidaan tehdä luotettavasti.

Ottamalla kuvassa 16 esitetyistä 2D-mittauksista Gnuplotin avulla 1D-profiilit  $\phi$ -suunnassa havaittiin kuvaajien noudattavan hyvin Gaussin funktiota:

$$f(x) = Ae^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}},$$

jossa  $A$  on piikin korkeus,  $\sigma$  kuvaa sen keskihajontaa ja  $x_0$  on piikin maksimin paikka. Tämän tyyppiselle funktiolle puoliarvoveveys  $FWHM$  (engl. *Full width at half maximum*) saadaan

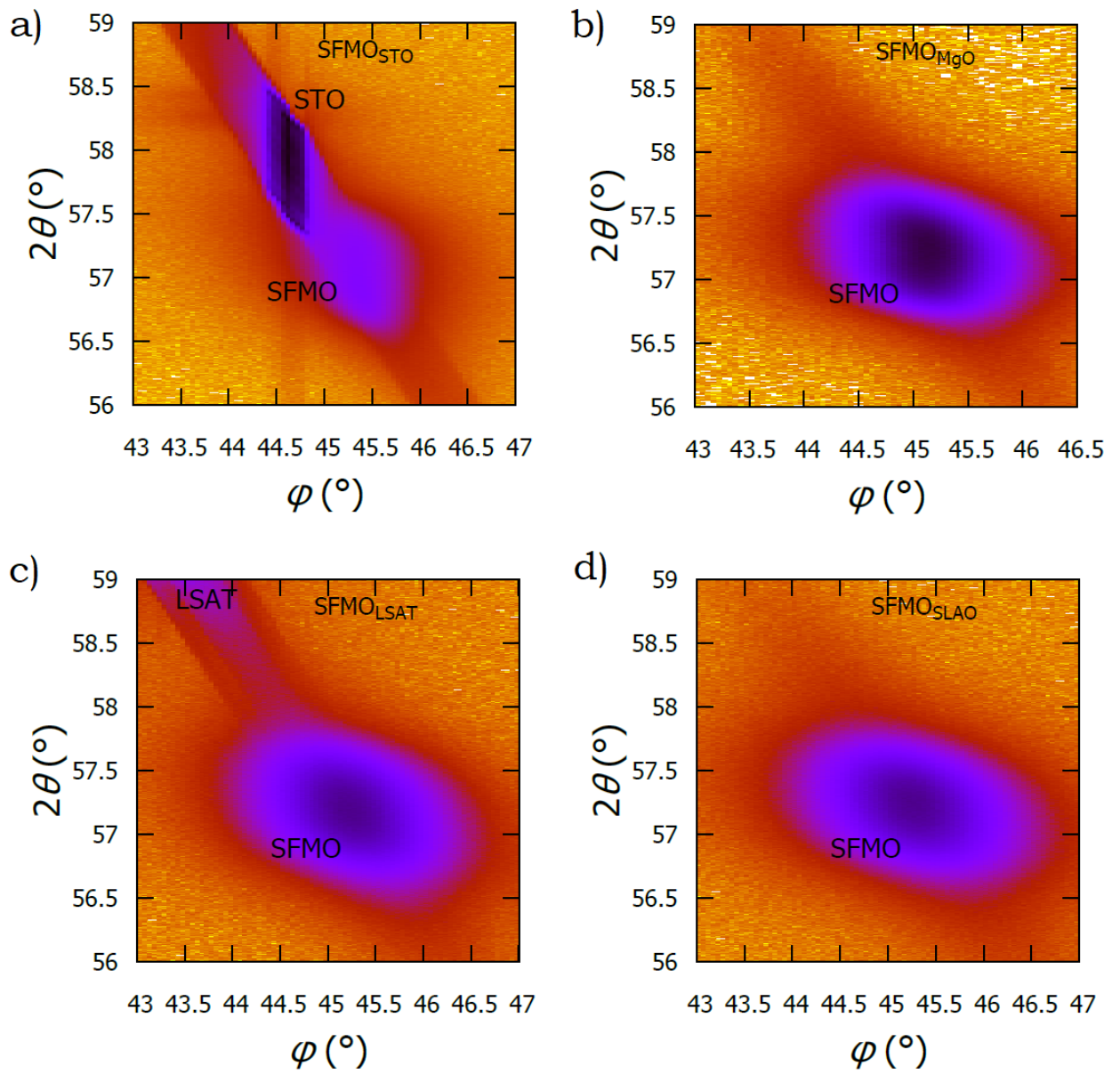
$$FWHM = 2\sqrt{2\ln 2} \sigma . \quad (8)$$

Gnuplotilla  $\phi$ -suunnassa tehtyjen sovitusten antamat arvot  $\sigma$ :lle ja niistä lasketut puoliarvovevydet kaavan 8 mukaan on esitetty taulukossa III.

Piikin puoliarvovevyyden avulla arvioidaan rakenteellisten virheiden määrää ja suuruutta. Virheet näytteen rakenteessa, varsinkin matalan kulman kiderajat (engl. *low angle grain boundaries*), sekä käytetty laitteisto johtavat piikin levenemään. Saatut  $\phi$ - $FWHM$  arvot ovat SFMO<sub>STO</sub>:n 0,548°:n ja SFMO<sub>SLAO</sub>:n n. 1,101°:n välillä, jotka ovat linjassa aiempien tutkimusten kanssa [10, 14]. SFMO<sub>MgO</sub>:n 0,802°:n ja SFMO<sub>LSAT</sub>:n 1,035°:n puoliarvovevydet asettuvat tähän väliin. Saatujen tulosten perusteella siis SFMO<sub>STO</sub>:lla esiintyy vähiten ja SFMO<sub>SLAO</sub>:lla eniten matalan kulman kiderajoja.

Näyte	$\sigma$	$\phi$ - $FWHM$ [°]
SFMO <sub>STO</sub>	0,233	0,548
SFMO <sub>MgO</sub>	0,341	0,802
SFMO <sub>LSAT</sub>	0,440	1,035
SFMO <sub>SLAO</sub>	0,467	1,101

Taulukko III. (204)-piikin  $\phi$ -kulman  $\sigma$ :t ja niistä lasketut puoliarvovevydet kaikille SFMO-näytteille eri alustamateriaaleilla.



Kuva 16. SFMO (204)-piikkien  $2\theta - \phi$  -mittausten kuvaajat. a) SFMO<sub>STO</sub>, b) SFMO<sub>MgO</sub>, c) SFMO<sub>LSAT</sub> ja d) SFMO<sub>SLAO</sub>.

## 3.2 Magneettiset ominaisuudet

### 3.2.1 Magnetisaation kenttäriippuvuus

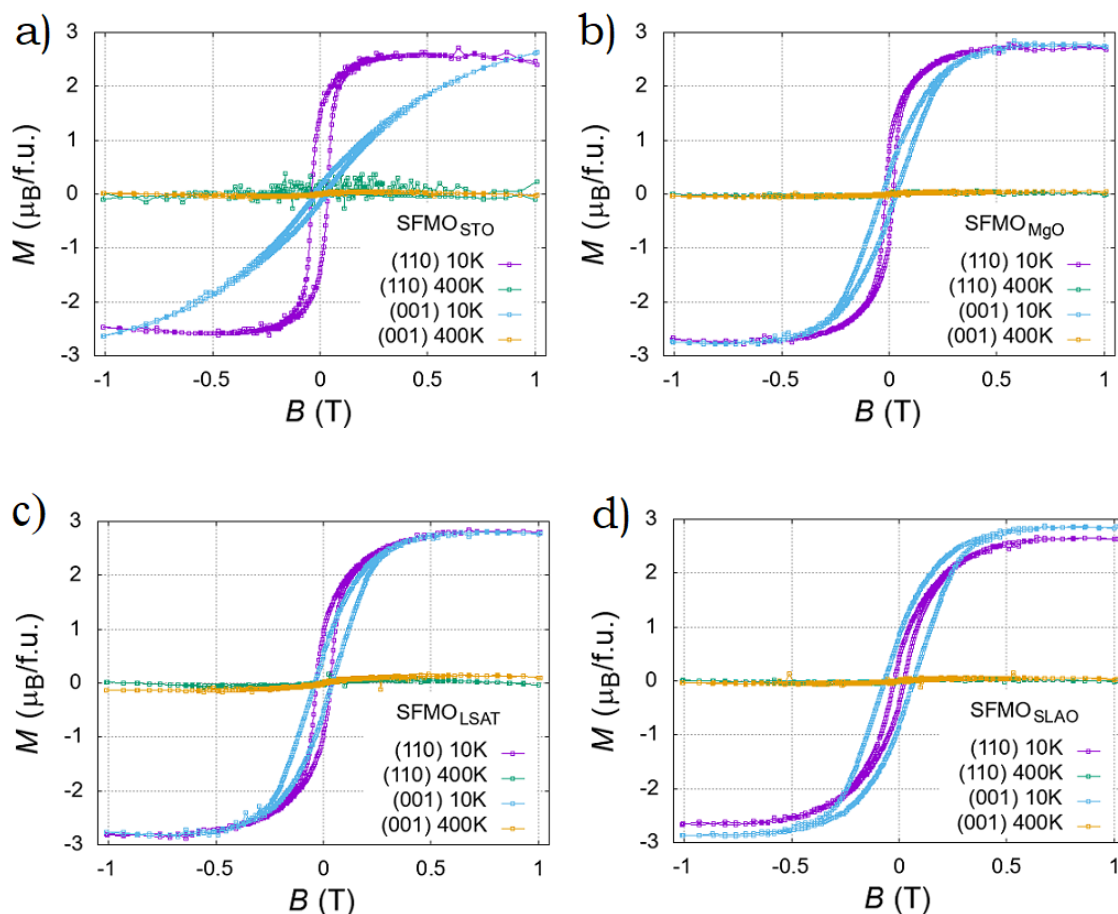
SFMO:n magneettisia ominaisuuksia tutkittiin osiossa 2.3 esitellyllä laitteistolla. Magnetisaation kenttäriippuvuudesta saatujen hystereesikäyrien avulla pyrittiin määrittämään kaikilla alustamateriaaleilla, missä suunnassa SFMO-ohutkalvot on helppo magnetisoida. Muotoanisotropia asettaa ohutkalvoissa magneettisen anisotropian lähtökohtaisesti pinnan suuntaiseksi, sillä demagnetisaatiotekijän vaikutus on ohutkalvoilla heikoimmillaan pinnan suunnassa [28]. Mittaukset tehtiin tästä syystä kahdessa eri ulkoisen magneettikentän suunnassa: magneettikentän ollessa ensin ohutkalvon pinnan eli SFMO:n (110)-hilavektorin suuntainen ja uudestaan (001)-hilavektorin eli pinnan normaalin suuntainen. Analysoitavat arvot magnetisaation kenttäriippuvuudesta olivat saturaatiomagnetisaatio  $M_S$ , koersiivikenttä  $B_C$  ja remanenssimagnetisaatio  $M_R$ . Kaikille näytteille on hystereesikäyristä pyritty poistamaan alustamateriaalista ja näytteenpidikkeestä johtuva diamagneettinen tausta 400 K:ssä otettujen mittausten avulla. MgO:n paramagneettinen tausta poistettiin 10 K:n mittauksista tekemällä lineaariset sovitukset hystereesikäyriin korkeilla kentän arvoilla.

Taustan poistamisen jälkeen saturaatiomagnetisaatiot laskettiin hystereesikäyriä kentän arvoilla  $\pm 0,6$  T kaavalla

$$M_S = \frac{M V_{yk}}{V_n 2\mu_B}, \quad (9)$$

missä  $M$  on magneettinen momentti,  $V_n$  SFMO:n kokonaistilavuus,  $V_{yk}$  SFMO:n yksikkökopin tilavuus ja  $\mu_B$  Bohrin magnetoni. Tuloksissa on ilmoitettu saturaatiomagnetisaatiot sekä ohutkalvon (001)- että (110)-hilavektorin mukaisessa suunnassa. Magnetisaation helpon akselin suunnassa näyte saturoituu pienemmällä kentän arvolla kuin magnetisaation kovan akselin suunnassa [15]. Hystereesikäyriä on luettu saturaatiomagnetisaation lisäksi koersiivikentän ja remanenssimagnetisaation arvot.





Kuva 17. Magneettiset hystereesit kaikille näytteille  $\pm 1$  T kentässä 10 K ja 400 K lämpötiloissa. (110)-merkintä vastaa mittausta, jossa ulkoinen magneettikenttä oli ohutkalvon (110)-tason suuntainen. (001)-merkintä vastaa mittausta, jossa ulkoisen magneettikentän suunta oli ohutkalvon (001)-tason suuntainen. a) SFMO<sub>STO</sub>, b) SFMO<sub>MgO</sub>, c) SFMO<sub>LSAT</sub> ja d) SFMO<sub>SLAO</sub>.

Taulukossa IV esitetyt arvot saturaatiolle ja koersiiville on otettu positiivisen ja negatiivisen kentän puolilla saatujen arvojen itseisarvojen keskiarvona. Remanenssien arvot on otettu vastaavasti negatiivisten ja positiivisten magnetisaatioarvojen itseisarvojen keskiarvoina ulkoisen magneettikentän arvolla nolla. Magnetisaation hystereesikäyrät on esitetty kuvassa 17 kaikille näytteille ja näistä saadut tulokset on esitetty taulukossa IV.

Jo hystereesikäyrien muodoista voi päätellä magneettisen anisotropian suuntaa. Lisäksi mitatuista suureista saadaan paljon muuta tietoa. Esimerkiksi saturaatiomagnetisaation suuruus riippuu lämpötilasta ja antaa viitteitä ASD:stä ja happiva-

kanssien määrästä: ASD:n kasvaessa saturaatiomagnetisaatio pienenee [8, 61], kun taas happivakanssien on havaittu laskevan saturaatiomagnetisaatiota ja kasvattavan  $T_C$ :tä [9, 20]. Koersiivikentän suuruus kertoo rakenteellisista virheistä, jotka lukitsevat magneettisia alkeisalueita (engl. *domain pinning*): mitä korkeampi koersiivikenttä sen vahvempi lukkiutuminen [62]. Näiden tarkempi analyysi käsitellään luvussa 4.1. Tässä kohtaa käydään läpi vain näihin vaadittavat tulokset.

SFMO<sub>STO</sub>:n tapauksessa hystereesikäyrä on (110)-suunnassa selvästi jyrkempi, eli magnetisaation arvo muuttuu voimakkaammin pienillä kentän arvoilla, kuin (001)-suunnassa. SFMO<sub>STO</sub>:lla (110)-suunnassa koersiivikenttä, 37 mT, ja remanenssimagnetisaatio, 1,88  $\mu_B$ /f.u., ovat selkeästi suuremmat kuin (001)-suunnassa, 32 mT ja 0,14  $\mu_B$ /f.u. vastaavasti. Lisäksi saturaatiota ei tapahdu SFMO<sub>STO</sub>:lla (001)-suunnassa tämän mittauksen puitteissa.

SFMO<sub>MgO</sub>:n tapauksessa magnetisaation tulokset eivät ole yhtä selkeästi jakautuneet eri suuntien välillä kuin SFMO<sub>STO</sub>:lla. Kummassakin ulkoisen magneettikentän suunnassa mitattuna näyte saadaan saturoitumaan ja saturaatiomagnetisaatiot ovat lähes yhtä suuret: 2,73  $\mu_B$ /f.u. (110)-suunnassa ja 2,76  $\mu_B$ /f.u. (001)-suunnassa. Hystereesikäyrien muotoja vertaamalla havaitaan (110)-suunnassa käyrän olevan selvästi jyrkempi, ja remanenssimagnetisaation suurempi, kuin (001)-suunnassa, 0,95  $\mu_B$ /f.u. ja 0,38  $\mu_B$ /f.u. vastaavasti. Kuitenkin (001)-suunnan mittauksissa koersiivikenttä havaitaan suuremmaksi, 26 mT, kuin (110)-suunnassa, 19 mT. Samoin saturaatiomagnetisaatio on suurempi kuin (110)-suunnassa, mutta ero on hyvin pieni, vain 0,03  $\mu_B$ /f.u.

SFMO<sub>LSAT</sub>:n tapaus on vastaavanlainen kuin SFMO<sub>MgO</sub>:n. Molemmissa suunnissa mitattuna näytteet saadaan saturoitumaan ja saturaatiomagnetisaatioiden suuruudet ovat lähes samat, (110)-suunnassa 2,79  $\mu_B$ /f.u. ja (001)-suunnassa 2,78  $\mu_B$ /f.u.. Remanenssimagnetisaatio (110)-suunnassa, 0,95  $\mu_B$ /f.u., on selkeästi suurempi kuin (001)-suunnassa, 0,54  $\mu_B$ /f.u., mutta saatu koersiivikenttä, 35 mT, (110)-

suunnassa on (001)-suuntaa pienempi, 41 mT. Hystereesikäyrä on jyrkempi, eli magnetisaation arvo kasvaa nopeammin kentän mukana, (110)-suunnassa kuin (001)-suunnassa.

SFMO<sub>SLAO</sub>:n tapaus on jälleen magneettisten mittausten tulosten perusteella selkeästi jakautunut eri suuntien välillä. Vaikka hystereesikäyrä on pienillä magnetkentän arvoilla jyrkempi (110)-suunnassa kuin (001)-suunnassa, on SFMO<sub>SLAO</sub>:lla magnetisaatio 0,6 T:n kentässä selkeästi (001)-suunnassa (110)-suuntaa suurempi,  $2,83 \mu_B/\text{f.u.}$  ja  $2,60 \mu_B/\text{f.u.}$  vastaavasti. SFMO<sub>SLAO</sub>:n saturaatiomagnetisaatio on siis  $2,83 \mu_B/\text{f.u.}$  Samoin koersiviteettikenttä ja remanenssimagnetisaatio ovat selkeästi suuremmat (001)-suunnassa, 66 mT ja  $0,84 \mu_B/\text{f.u.}$ , kuin (110)-suunnassa mitattuna, 24 mT ja  $0,42 \mu_B/\text{f.u.}$  vastaavasti. Tilanne on siis päinvastainen SFMO<sub>STO</sub>:hon nähden. SFMO<sub>SLAO</sub>:lla (001)-suunnassa saadut kaikki magnetisaatioon liittyvät arvot ovat myös kaikista näytteistä korkeimmat. Magneettisista mittauksista saadut tulokset kaikille näytteille on esitetty taulukossa IV.

Näyte	Suunta	$B_C$ [mT]	$M_R$ [ $\mu_B/\text{f.u.}$ ]	$M_S$ [ $\mu_B/\text{f.u.}$ ]
SFMO <sub>STO</sub>	(110)	37	1,88	2,58
	(001)	32	0,14	ei saturoidu
SFMO <sub>MgO</sub>	(110)	19	0,95	2,73
	(001)	26	0,38	2,76
SFMO <sub>LSAT</sub>	(110)	35	0,95	2,79
	(001)	41	0,54	2,78
SFMO <sub>SLAO</sub>	(110)	24	0,42	2,60
	(001)	66	0,84	2,83

Taulukko IV. Hystereesikäyristä saadut tulokset saturaatiomagnetisaatiolle  $M_S$ , koersiivikentälle  $B_C$  ja remanenssimagnetisaatiolle  $M_R$  (110)- ja (001)-hilavektorien suunnissa kaikille näytteille.

### 3.2.2 Magnetisaation lämpötilariippuvuus

Magnetisaation kenttäriippuvuuden lisäksi tutkittiin SFMO:n magnetisaation lämpötilariippuvuutta 10 K ja 400 K lämpötilojen välillä 100 mT:n magneettikentässä mm. näytteiden Curie-lämpötilojen määrittämiseksi. Lämpötilariippuvuutta tutkittiin nollakenttääähdytetyillä (ZFC) ja kenttääähdytetyillä (FC) mittauksilla osiossa 2.3 esitellyllä laitteistolla.

Kuten osiossa 2.3 kuvailtiin, ZFC-magnetisaation mittauksessa näyte jäädytetään haluttuun lämpötilaan, tässä 10 K, ilman ulkoista magneettikenttää. Tämän jälkeen magneettikenttä laitetaan päälle ja nostetaan lämpötilaa haluttuun arvoon, tässä 400 K. Kun haluttu maksimilämpötila on saavutettu, lasketaan lämpötila takaisin alkupisteeseen pitäen ulkoinen magneettikenttä päällä koko jäähdytyksen ajan, jolloin saadaan FC-magnetisaatio.

Curie-lämpötilat saatiin ottamalla mitatuista FC-käyristä ensimmäisen kertaluvun derivaatat ja määrittämällä niiden minimi. Saadut ZFC/FC-käyrät (110)-hilavektorin suunnassa ja niistä määritetyt ensimmäisen kertaluvun derivaatat on esitetty kuvassa 18 a). Vaikka Curie-lämpötilat ovatkin samat riippumatta mitaussuunnasta, vertailun vuoksi kuvassa 18 b) on näkyvissä ZFC/FC-käyrät myös (001)-hilavektorin suunnassa. Saadut Curie-lämpötilat on esitetty taulukossa V.  $T_C$ :t ovat lähes samat, n. 326 K, kaikille eri alustamateriaaleille kasvatetuille SFMO-ohutkalvoille. Vain SFMO<sub>MgO</sub>:lle laskettu 329 K:n Curie-lämpötila erottuu muista hieman korkeampana. Kaikki  $T_C$ -arvot jäävät kuitenkin selkeästi teoreettisia arvoja matalammiksi.

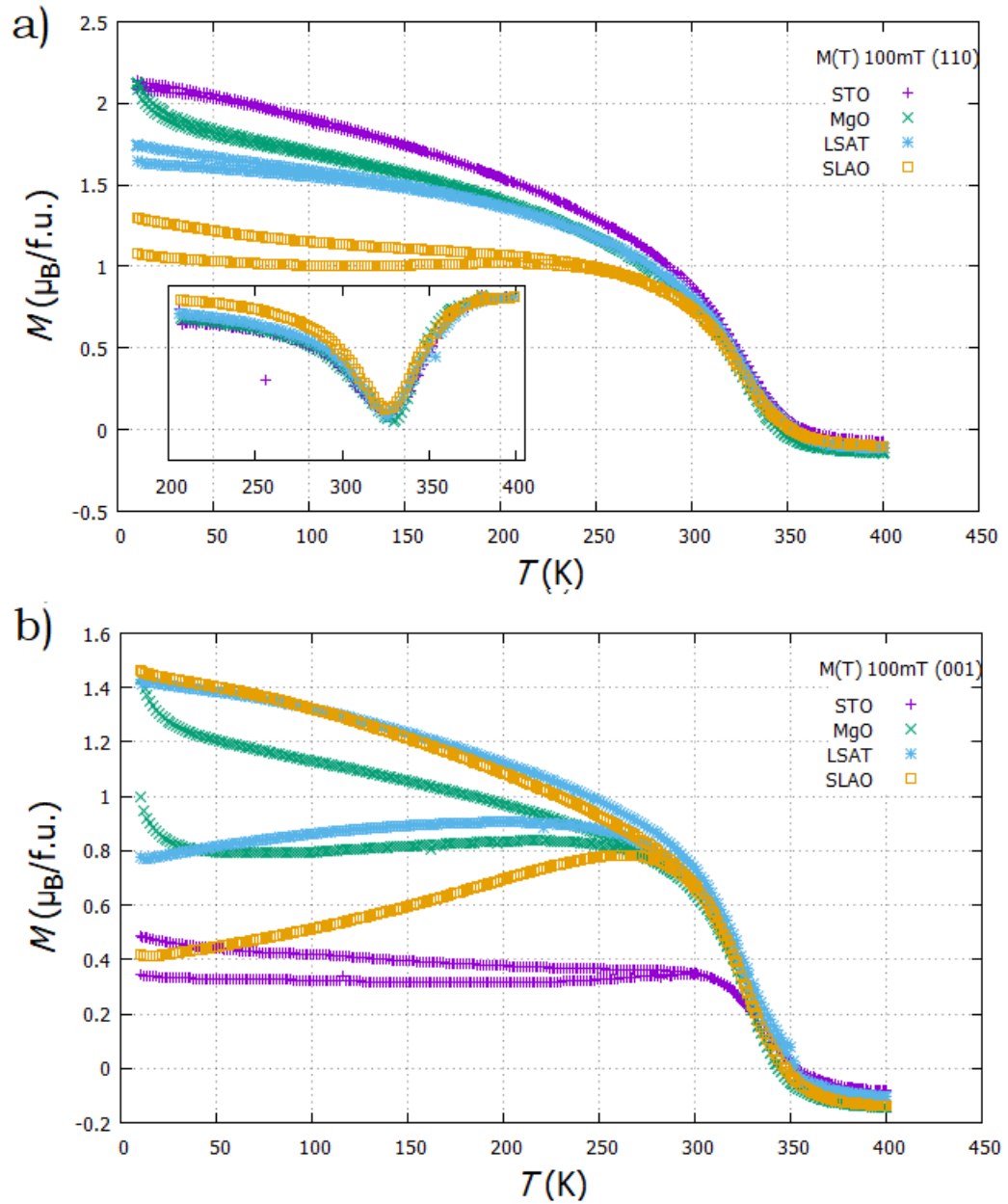
Curie-lämpötilojen lisäksi ZFC/FC-mittauksista nähdään muutakin. Koska magneettinen anisotropia kääntää magneettisia momenteja tiettyyn suuntaan, saadaan ZFC- ja FC-magnetisaatioista viitteitä magneettisesta anisotropiasta. ZFC-magnetisaation alkutilanteessa matalassa lämpötilassa magneettiset momentit ovat lukkiutuneet satunnaisiin suuntiin ilman ulkoista magneettikenttää. Kun magneettikenttä

laitetaan päälle, kääntyvät jauhenäytteen tapauksessa magneettiset momentit joko kentän suuntaisiksi tai jäävät satunnaisiin suuntiin riippuen magneettisen anisotropian suuruudesta, kunnes järjestyminen katoaa transitiolämpötilassa  $T_C$ . FC-magnetisaatiossa lämpötila lasketaan takaisin minimiin transitiolämpötilan kautta magneettikentän ollessa päällä, jolloin magneettiset momentit lukkiutuvat taas tiettyyn suuntaan  $T_C$ :tä pienemmissä lämpötiloissa. Mitä voimakkaampi magneettinen anisotropia jauhenäytteellä on, sitä enemmän magnetisaatio kasvaa lämpötilan mataltuessa. [63]

Kaikilla näytteillä havaitaan varsinkin (110)-suunnassa alle 250 K:n lämpötilassa ZFC- ja FC-käyrän eroavan toisistaan. Nämä ZFC- ja FC-käyrien väliset aukeamat eli matalan lämpötilan magnetisaation irreversibiliteetit kertovat spin-lasimaisesta käyttäytymisestä [64] ja magneettisesta anisotropiasta ainakin jauhenäytteiden tapauksessa [63]. Tässä ohutkalvojen tapauksessa ainakin SFMO<sub>STO</sub>:lla ja SFMO<sub>SLAO</sub>:lla magneettisen anisotropian akselit ovat hyvin määritellyt hystereesimittausten perusteella. Tästä lisää osiossa 4.1. Nyt vertaamalla (110)- ja (001)-suuntaa kuvissa 18 a) ja b) esimerkiksi SFMO<sub>STO</sub>:n tapauksessa nähdään myös selkeä ero magnetisaatioiden suuruudessa FC-käyrillä 10 K:n lämpötilassa: FC-magnetisaatiot ovat n. 2,1  $\mu_B$ /f.u. (110)-suunnassa ja n. 0,5  $\mu_B$ /f.u. (001)-suunnassa sekä ZFC-magnetisaatiot n. 2,1  $\mu_B$ /f.u. (110)-suunnassa ja n. 0,3  $\mu_B$ /f.u. (001)-suunnassa. SFMO<sub>STO</sub>:lla ZFC/FC-magnetisaatiot ovat siis suuremmat samalla mag-

Näyte	$T_C$ [K]
SFMO <sub>STO</sub>	326
SFMO <sub>MgO</sub>	329
SFMO <sub>LSAT</sub>	326
SFMO <sub>SLAO</sub>	325

Taulukko V. Saadut Curie-lämpötilat eri alustamateriaaleille kasvatetuille SFMO-ohutkalvoille.



Kuva 18. ZFC/FC-magnetisaatiot 100 mT:n kentässä kaikille alustamateriaaleille. a) (110)-suunnassa ja niiden ensimmäisen kertaluvun derivaatat vasemman alakulman pienessä kuvassa. b) (001)-suunnassa.

neettikentän arvolla (110)-suunnassa kuin (001)-suunnassa. Kun ZFC/FC-mittaus tehdään kovan akselin suunnassa, kasvaa magnetisaatio vain vähän ZFC-mittauksen alussa, kun magneettikenttä laitetaan päälle. Lisäksi kovan akselin suunnassa FC-mittauksessa magnetisaatio kasvaa vain vähän verrattuna ZFC-mittaukseen. Kun magnetisaatiota kasvatetaan helpon akselin suunnassa ZFC-mittauksessa, on magnetisaatio suurempi verrattuna kovan akselin mittaukseen. Lisäksi helpon akselin suunnassa magnetisaatio kasvaa FC-mittauksessa suuremmaksi kuin kovan akselin suunnassa. Magneettisten alkeisalueiden lukkiutuminen on merkittävä tekijä magneettikentän ollessa magnetisaation helpon akselin suunnassa, ja ZFC/FC-mittauksista saadaan viitteitä magneettisen anisotropian suunnasta myös ohutkalvoilla.

SFMO<sub>MgO</sub>:lla havaitaan ZFC/FC-mittauksissa matalilla lämpötiloilla paramagneettinen signaali, jossa magnetisaatio kasvaa lämpötilan laskiessa, ja jota muilla näytteillä ei ole. Tämä aiheutuu MgO-alustan paramagneettisuudesta. SFMO<sub>MgO</sub>:lla ja SFMO<sub>LSAT</sub>:lla havaitaan ZFC/FC-käyrien käyttäytyvän samoin kuin SFMO<sub>STO</sub>:lla: 10 K:n lämpötilassa magnetisaatioiden arvot ovat (110)-suunnassa suuremmat kuin (001)-suunnassa. SFMO<sub>MgO</sub>:lla FC-magnetisaatioiden arvot ovat n.  $2,1 \mu_B/\text{f.u.}$  (110)-suunnassa ja n.  $1,4 \mu_B/\text{f.u.}$  (001)-suunnassa sekä ZFC-magnetisaatioiden arvot ovat n.  $2,1 \mu_B/\text{f.u.}$  (110)-suunnassa ja n.  $1,0 \mu_B/\text{f.u.}$  (001)-suunnassa. SFMO<sub>LSAT</sub>:lla FC-magnetisaation arvot ovat n.  $1,7 \mu_B/\text{f.u.}$  ja n.  $1,4 \mu_B/\text{f.u.}$  sekä ZFC-magnetisaation arvot ovat n.  $1,6 \mu_B/\text{f.u.}$  ja n.  $0,8 \mu_B/\text{f.u.}$  vastaavasti. Erot ZFC- ja FC-magnetisaatioiden välillä ovat kuitenkin selkeästi pienemmät kuin SFMO<sub>STO</sub>:lla.

SFMO<sub>SLAO</sub>:lla käy painvastoin kuin SFMO<sub>STO</sub>:lla, ja ZFC/FC-käyrien muodot eroavat (110)- ja (001)-suunnassa toisistaan selkeästi. FC-magnetisaatioiden arvot 10 K:n lämpötilassa ovat molemmissa suunnissa lähes samat, noin  $1,4 \mu_B/\text{f.u.}$  ZFC-magnetisaation arvot poikkeavat kuitenkin selvästi toisistaan: n.  $1,1 \mu_B/\text{f.u.}$  (110)-suunnassa ja n.  $0,4 \mu_B/\text{f.u.}$  (001)-suunnassa.

## 4 Tulosten analysointi

### 4.1 Magneettinen anisotropia

Aiemmissä tutkimuksissa on hilajännityksen ja hilarakenteen anisotropioiden vaikutuksesta havaittu alustamateriaalin ja ohutkalvon välisten hilojen yhteensopimattomuuden vaikuttavan magneettisen anisotropian suuntaan [33, 34]. Magneettisen anisotropian on havaittu kääntyvän jopa ohutkalvon pinnan suuntaisesta sen normaalin suuntaiseksi venyttävän hilajännityksen vaikutuksessa [33]. Muotoanisotropia dominoi yleensä magneettista anisotropiaa ohutkalvoissa ja asettaa anisotropian pinnan suuntaiseksi, sillä demagnetisaatiotekijän vaikutus on ohutkalvoilla heikoimmillaan pinnan suunnassa [28]. Tarvitaan siis jokin mekanismi, jotta tämä efekti saadaan ylittettyä.

Tässä tutkimuksessa eri alustamateriaaleille valmistettuja SFMO-ohutkalvoja voidaan pitää muodoltaan samanlaisina. Näin ollen muotoanisotropian vaikutus pitäisi olla niissä kaikissa yhtä voimakas ja magneettisen anisotropian olla ohutkalvon pinnan suuntainen, tässä tapauksessa siis (110)-hilavektorin suuntainen. Tarkastellaan ensin hystereesikäyriä ja niistä saatavia tuloksia  $M_S$ :lle,  $M_R$ :lle ja  $B_C$ :lle. SFMO<sub>STO</sub>:lle saadut hystereesikäyrät ulkoisen magneettikentän ollessa SFMO:n (110)- ja (001)-hilavektorien suunnissa poikkeavat selvästi toisistaan. STO:n päälle kasvatettu SFMO-ohutkalvo satureituu ulkoisen magneettikentän ollessa näytteen (110)-hilavektorin suuntainen, mutta jää satureitumatta ulkoisen magneettikentän ollessa (001)-hilavektorin suuntainen. SFMO<sub>STO</sub>:n tapauksessa magneettinen anisotropia noudattaa ohutkalvoille tyypillistä suuntaa: kevyen magnetisaatioakselin suunta on saatujen tulosten perusteella ohutkalvon pinnan suuntainen, (110)-hilavektorin suunnassa. Myös SFMO<sub>SLAO</sub>:n hystereesikäyrät poikkeavat toisistaan ulkoisen magneettikentän eri suunnissa mitattuina. Toisin kuin SFMO<sub>STO</sub>:lla, SFMO<sub>SLAO</sub>:lla ovat kaikki hystereesikäyriä havaitut arvot,  $M_S$  ja  $M_R$  sekä  $B_C$ , kor-



keammat ulkoisen magneettikentän ollessa näytteen (001)-hilavektorin suunnassa kuin (110)-hilavektorin suunnassa. Hystereesikäyriä vertaillaessa havaitaan ulkoisen magneettikentän ollessa näytteen (110)-hilavektorin suuntainen, että magnetisaatio kasvaa pienillä magneettikentän arvoilla nopeammin kuin ulkoisen magneettikentän ollessa näytteen (001)-hilavektorin suuntainen, kuten ohutkalvoille on demagnetisaatiotekijän mukaisesti tyypillistä. Kuitenkin kaikki hystereesikäyriltä havaitut arvot  $M_S$ :lle,  $M_R$ :lle ja  $B_C$ :lle ovat korkeammat (001)-hilavektorin suunnassa mitattuna. Jokin mekanismi vastustaa siis ohutkalvon muodosta aiheutuvaa anisotropiaa ja kääntää helpon magnetisaation akselia pois päin pinnan suuntaisesta kohti pinnan normaalin suuntaa. Sekä SFMO<sub>MgO</sub>:lla että SFMO<sub>LSAT</sub>:lla saadut hystereesikäyrät ovat hyvin lähellä toisiaan molemmilla ulkoisen magneettikentän suunnilla mitattuna. SFMO<sub>MgO</sub>:n hystereesikäyrät muistuttavat muodoltaan SFMO<sub>STO</sub>:n käyriä enemmän kuin SFMO<sub>SLAO</sub>:n, kun taas SFMO<sub>LSAT</sub>:n hystereesikäyrät muistuttavat enemmän SFMO<sub>SLAO</sub>:n käyriä. Näillä kahdella näytteellä vaikuttaa siis siltä, ettei kummassakaan mitatussa suunnassa magnetisointi ole sen helpompaa kuin toisesakaan. Helpon magnetisaation akseli siis poikkeaa SFMO<sub>MgO</sub>:lla ja SFMO<sub>LSAT</sub>:lla sekä SFMO<sub>STO</sub>:n että SFMO<sub>SLAO</sub>:n tapauksesta.

Magneettisen hystereesin ollessa magneettisten alkeisalueiden kokonaislukkiutumisen ja anisotropian tulosta, on lukkiutumisella ja magneettisella anisotropialla vaikutusta hystereesikäyrien muotoon [62]. Koersiivikentän,  $B_C$ , ja ZFC/FC-käyrissä havaittujen matalan lämpötilan magnetisaation irreversibilitettien suuruus kertoo vahvemman magneettisten alkeisalueiden lukkiutumisesta, joka on seurausta rakenteellisista virheistä [62]. Hystereesikäyrän jyrkkyys, eli miten nopeasti magnetisaation arvo kasvaa magneettikentän voimakkuuden kasvaessa, ja korkea  $B_C$  kertovat mittaussuunnan olleen kevyen magnetisaatioakselin suuntainen, kun taas loivemman hystereesin, eli magnetisaation vähäinen kasvu magneettikentän kasvaessa, ja pienen  $B_C$ :n tapauksessa mittaus on tehty kovan magnetisaatioakselin suunta-

sesti [63]. Tälläkin perusteella magnetisaatioiden helpot akselit ovat SFMO<sub>STO</sub>:lla ja SFMO<sub>SLAO</sub>:lla eri suunnissa, (110)- ja (001)-hilavektorien suuntaiset vastaavasti. Hystereesikäyrien jyrkkyyttä ja  $B_C$ :n suuruutta tarkasteltaessa nähdään kuinka SFMO<sub>MgO</sub>:n ja SFMO<sub>LSAT</sub>:n mittauksissa käyrät ovat jyrkempiä (110)-hilavektorin suunnassa kuin (001)-hilavektorin suunnassa, mutta  $B_C$ :t ovat (001)-suunnassa korkeammat kuin (110)-suunnassa. Lisäksi ZFC/FC-mittauksissa havaittavat matalan lämpötilan magnetisaation irreversibiliteetit ovat suuremmat molemmilla (001)-suunnassa kuin (110)-suunnassa. Näilläkin perusteilla MgO:n ja LSAT:n päälle kasvatetuilla SFMO-ohutkalvoilla jokin mekanismi, esimerkiksi kiderakenteellinen tai jännitysanisotropia, pyrkii vastustamaan muotoanisotropiaa.

SFMO<sub>STO</sub>:n tapauksessa magneettinen anisotropia noudattaa siis tulosten perusteella ohutkalvoille tyypillistä suuntaa ja helpon magnetisaatioakselin suunta vaikuttaisi olevan ohutkalvon pinnan suuntainen eli näytteen (110)-hilavektorin suunnassa. Rakenteellisten mittausten perusteella SFMO<sub>STO</sub>:n  $\phi$ -*FWHM* on selvästi pienin ja se on näytteistä ainoa, jolla on puristava hilajännitys  $a$ - ja  $b$ -hilaparametrien perusteella (110)-suunnassa. Tämä on hyvin linjassa aiempien tutkimusten kanssa [14, 59].

Tässä tutkimuksessa, samoin kuin aiemmassa tutkimuksessa [14], havaitaan pinnan normaalin, (001)-hilavektorin, suuntainen magneettinen anisotropia SLAO:n päälle kasvatetulla SFMO-ohutkalvolla. Vaikka SFMO<sub>SLAO</sub>:lla XRD-mittausten mukaan havaitaan venyttävä hilajännitys, on se kuitenkin lähes olematon, vain 0,09%. Tämä ei siis vastaa aiempia tutkimuksia, joissa venyttävän hilajännityksen vaikutuksesta magneettisen anisotropian suunta kääntyy [33]. Toisaalta alustan ja ohutkalvon rajapinnan läheisyydessä tapahtuva yli-relaksaatio voi aiheuttaa riittävän venyttävän hilajännityksen magneettisen anisotropian suunnan kääntymiselle, sillä XRD:n avulla havaitut hilajännitykset ovat keskiarvoisia, eivätkä anna tarkkoja lukemia ohutkalvon pinnalta tai alustan ja kalvon väliseltä rajapinnalta. Toisaal-

ta tässä työssä saatiin  $c$ -akselin suunnassa relaxoituneista arvoista,  $\varepsilon_c = -0,33\%$ , suurempi poikkeama kuin  $a$ -parametrille,  $\varepsilon_a = 0,09\%$ . Jos oletetaan positiivinen Poissonin suhde, antaa tämä puristava hilajännitys  $c$ -akselin suunnassa lisätukea venyttävästä hilajännityksestä  $a$ -parametrissa. Aiemmassa tutkimuksessa tehdyn tarkemman rakenteellisen analyysin mukaan SLAO:n päälle kasvatetulla SFMO-ohutkalvolla havaitut hilojen yhteensopimattomuudesta johtuvat rakenteelliset ominaisuudet ja mahdolliset kiderakenteen virheet, kuten matalan kulman kiderajat, saavat mahdollisesti magneettisen anisotropian suunnan kääntymään ohutkalvon pinnan eli (110)-hilavektorin suuntaisesta sen normaalin eli (001)-hilavektorin suuntaiseksi [14]. Tässäkin työssä SFMO<sub>SLAO</sub>:n tapauksessa havaitaan SLAO:n ja SFMO:n  $a$ -hilaparametrien eroavan toisistaan,  $\eta = -4,72\%$ , jonka tuottamat rakenteelliset virheet ja suuren  $\phi$ - $FWHM$ :n osoittamat matalan kulman kiderajat luultavasti helpottavat magneettisen anisotropian kääntymistä pinnan normaalin suuntaiseksi, jolloin jännitys-anisotropia nousee muotoanisotropiaa suurempaan rooliin.

Vaikka MgO:n tapauksessa on selkeästi suurin hilojen yhteensopimattomuus alustan ja SFMO:n välillä, ei sillä havaita selkeää magneettisen anisotropian suunnan muutosta (110)-hilavektorin suunnasta (001)-suuntaan. Kuten jo aiemmin todettiin hystereesikäyriä tarkasteltaessa, ei SFMO<sub>MgO</sub>:n tapauksessa magnetisaation helppoakseli ole myöskään välttämättä (110)-hilavektorin suunnassa. MgO:n ja SFMO:n hilojen yhteensopimattomuus ei toisaalta aiheuta vastaavanlaista yli-relaksaatiota alustan ja ohutkalvon rajapinnalla kuin SLAO, sillä MgO venyttää SFMO:n hilarakennetta ja saatu hilajännitys oli yhtä suuri, tosin vastakkaisuuntainen, kuin STO:n tapauksessa, 0,30%. Lisäksi  $c$ -akselin suuntainen hilajännitys on pieni, vain -0,05%. Toisaalta hilajännitys  $a$ -parametrille on verrattain pieni suureen hilaeroon nähden, joten relaksaatiota tapahtuu myös MgO:n päälle kasvatetulla SFMO-ohutkalvolla. Havaittu venyttävä hilajännitys voi aiempien tutkimusten valossa kääntää SFMO<sub>MgO</sub>:n magnetisaation suuntaa pois (110)-suunnasta

kohti (001)-suuntaa. Jännitysanisotropia vaikuttanee siis vahvasti SFMO<sub>MgO</sub>:ssa, kuten SFMO<sub>SLAO</sub>:ssa. Vastaavanlainen käytös havaitaan SFMO<sub>LSAT</sub>:lla, mutta hilajännityksen vaikutuksista magneettisiin ominaisuuksiin tässä tapauksessa on mahdoton sanoa, sillä käytetty hilarakennemalli ei vastannut tässä työssä käytettyä LSAT-alustaa.

SFMO<sub>MgO</sub>:lla havaitaan siis venyttävä hilajännitys  $a$ - ja  $b$ -parametrien perusteella samoin kuin SFMO<sub>SLAO</sub>:lla, joka mahdollisesti kääntää magneettisen anisotropian suuntaa jännitysanisotropian myötä. Toisaalta havaitut  $\phi$ - $FWHM$  -arvot ovat pienemmät kuin SFMO<sub>SLAO</sub>:lla, mutta suuremmat kuin SFMO<sub>STO</sub>:lla. Näiden tulosten perusteella magneettisen anisotropian tarkkaa suuntaa MgO:n ja myös LSAT:n päälle kasvatetuille SFMO-ohutkalvoille ei voida määrittää, sillä kokonaisvaltaista tutkimusta ei tässä tapauksessa ole tehty näille näytteille. Kuitenkin magneettinen anisotropia on näissä eri suunnassa kuin SFMO<sub>STO</sub>:lla ja SFMO<sub>SLAO</sub>:lla. Lisää tutkimusta siis tarvitaan vielä.

## 4.2 Muut magneettiset ominaisuudet

Hystereesikäyrien muotojen erot eri alustamateriaaleille kasvatetuille ohutkalvoille johtuvat rakenteellisista ominaisuuksista, esimerkiksi matalan kulman kiderajoista ja hilajännityksestä, ja magneettisen anisotropian suunnasta, kuten luvussa 4.1 jo todettiin. SFMO<sub>STO</sub> jää selkeästi saturaantumatta (001)-suunnassa, mutta muuten kovin suuria eroja eri alustamateriaalien saturaatiomagnetisaatioilla ei kuitenkaan havaittu, mittaussuunnista huolimatta. Saadut saturaatiomagnetisaatiot jäävät selkeästi teoreettisen arvon  $M_S = 4 \mu_B/\text{f.u.}$  alle: suurin saturaatiomagnetisaation arvo oli  $2,83 \mu_B/\text{f.u.}$  SLAO:n päälle kasvatetulla SFMO-ohutkalvolla. Saadut saturaatiomagnetisaatiot vastaavat kuitenkin aiemmissä tutkimuksissa saatuja arvoja [5, 14, 19, 20, 59, 65]. Aiemmin esimerkiksi ASD:n on osoitettu madaltavan saturaatiomagnetisaation arvoa SFMO:ssa [8, 61]. Fe- ja Mo-atomien vaihtaessa paik-

kaa, vahva Fe-O-Fe -supervaihtovuorovaikutus synnyttää magneettisten momenttien antiferromagneettisen järjestäytymisen, joka laskee saturaatiomagnetisaatiota. Tässä tutkimuksessa ASD:n määrää ei kuitenkaan erikseen määritetty. ASD ei kuitenkaan ole ainut saturaatiomagnetisaation suuruuteen vaikuttava tekijä. Matalan kulman kiderajojen ja muiden rakenteellisten virheiden määrällä, joita voidaan havainnoida  $\phi$ -*FWHM*:n suuruudella, voi myös olla vaikutusta saturaatiomagnetisaation suuruuteen [59]. SFMO<sub>STO</sub>:n saturaatiomagnetisaatio on näytteistä pienin, 2,58  $\mu_B$ /f.u., (110)-hilavektorien suunnassa eikä se saturoidu (001)-suunnassa. Samoin sen  $\phi$ -*FWHM* -arvo on näytteistä pienin, 0,548°. Vertailemalla tässä tutkimuksessa saatuja  $M_S$ :n ja  $\phi$ -*FWHM*:n arvoja havaitaan  $M_S$ :n kasvavan  $\phi$ -*FWHM*:n eli matalan kulman kiderajojen määrän kasvaessa. Lisäksi happivakansseilla on vaikutusta saturaatiomagnetisaation suuruuteen. Aiemmin teoreettisissa tutkimuksissa on osoitettu, että happivakanssit madaltavat saturaatiota [7, 9, 66]. Happivakanssit voivat esimerkiksi venyttää ja vääntää Fe-O-Mo sidoskulmia pois ideaalista 180°-kulmasta, joka muiden kidevirheiden kanssa vaikuttaa saturaatiomagnetisaation suuruuteen [7].

Magnetisaation lämpötilariippuvuuksista tehdyt mittaukset tuottavat aiemmista tutkimuksista [14, 59] hiukan poikkeavan tuloksen: Curie-lämpötilat ovat kaikille näytteille lähes samat. Vain SFMO<sub>MgO</sub>:lla havaitaan muutamaa astetta korkeampi  $T_C$  verrattuna muihin tämän työn näytteisiin. Teoreettisten tutkimusten perusteella rakenteelliset virheet, kuten ASD ja happivakanssit vaikuttavat Curie-lämpötilaan SFMO-ohutkalvoissa: ASD:n lisääntyessä  $T_C$  pienenee [8, 20, 67] kun taas happivakanssien määrän lisääntyessä  $T_C$  kasvaa [9]. Näiden rakenteellisten virheiden määrää tässä työssä ei kuitenkaan suoraan määritetty. Toisaalta aiemmissä tutkimuksissa on tarkasteltu  $\phi$  – *FWHM*:n ja  $T_C$ :n arvojen välistä suhdetta ja havaittu matalan kulman kiderajojen määrän kasvun pienentävän mahdollisesti Curie-lämpötilaa [59]. Samoin puristava hilajännitys *a*- ja *b*-parametreille voi vaikuttaa  $T_C$ :n suuruuteen

pienentämällä sitä [59]. Curie-lämpötilan on myös havaittu laskevan  $c$ -akselin venymisen myötä [22], jolloin havaittu pieni ero SFMO<sub>STO</sub>:n ja SFMO<sub>MgO</sub>:n  $T_C$  voisi selittyä tällä. Toisaalta SFMO<sub>SLAO</sub>:n näytteistä matalin  $T_C$  ei sovi tähän päättelyyn. On kuitenkin mahdollista, että rakenteellisissa mittauksissa havaitut rakenteelliset virheet ja hilajännityksen suunta vaikuttavat happivakanssien määrään lisäten niitä, mikä taas nostaa Curie-lämpötilaa [59]. Kuitenkin Curie-lämpötilan ollessa monen tekijän summa, on vaikea antaa tarkkaa syytä näytteiden Curie-lämpötilojen samankaltaisuudelle ilman kokonaisvaltaisempaa tutkimusta.

Tehdyn tutkimuksen myötä on selvää, että alustamateriaali vaikuttaa ohutkalvon magneettisiin ominaisuuksiin. Curie-lämpötilojen ollessa lähes yhtäsuuret kaikille näytteille, voisivat näytteet olla identtiset ASD:n ja happivakanssien osalta, mutta eroavaisuudet saturaatiomagnetisaatioissa eivät tue tätä väitettä: magnetisaation kenttäriippuvuudesta saatujen tulosten perusteella vähiten ASD:ta olisi SFMO<sub>LSAT</sub>:lla tai SFMO<sub>SLAO</sub>:lla ja eniten SFMO<sub>STO</sub>:lla. LSAT:n päälle kasvatetulla SFMO-ohutkalvolla on havaittu aiemminkin vähiten ASD:ta [59]. Lisäksi alustamateriaalin ja ohutkalvon hilaparametrien yhteensopimattomuudet,  $\eta$ , ja sen aiheuttamat rakenteelliset virheet, kuten matalan kulman kiderajat, toimivat mahdollisina magneettisten alkeisalueiden lukkiutumiskeskuksina ja vaikuttavat magneettisen hystereesin muodostumiseen sekä muihin magneettisiin ominaisuuksiin. Eroavaisuudet tuloksissa aiempien tutkimusten kanssa osoittavat, etteivät yksittäiset tekijät pysty selittämään tuloksia kokonaisuudessaan. Lisäksi magnetisaation mittauksissa ulkoisen magneettikentän suunnan merkitys on suuri saatujen tulosten kannalta, jolloin magneettisen anisotropia on otettava myös huomioon materiaalien ominaisuuksia vertailtaessa.

## 5 Yhteenveto

Tässä työssä valmistettiin neljä  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ -ohutkalvoa laserhöyrystysmenetelmällä neljälle eri alustamateriaalille: STO, MgO, LSAT ja SLAO. Kasvatusparametrit pidettiin kaikille samoina, jotta tulokset olisivat mahdollisimman vertailukelpoisia. Näytteille tehtiin rakenteellisten ominaisuuksien mittaukset röntgendiffraktio- menetelmällä ja magneettisten ominaisuuksien mittaukset SQUID-magnetometrillä. Tehdyt mittaukset analysoitiin magneettista anisotropiaa silmällä pitäen, ja rakenteellisilla ominaisuuksilla, kuten hilajännityksen suuruudella ja matalan kulman kiderajojen määrällä, havaittiin olevan vaikutusta magneettisen anisotropian suuntaan.

Tehdyt magneettiset mittaukset SFMO:n (110)- ja (001)-hilavektorien mukaisissa suunnissa osoittivat magneettisen anisotropian suunnan olevan erilainen STO:n ja SLAO:n päälle kasvatetuilla SFMO-ohutkalvoilla. Lisäksi MgO:n ja LSAT:n päälle kasvatettujen ohutkalvojen magneettiset anisotropiat poikkeavat STO:n ja SLAO:n tapauksista, mutta tämän tutkimuksen puitteissa niiden tarkkoja suuntia ei pystytty määrittämään. Saadut tulokset magneettisesta anisotropiasta ovat kuitenkin hyvässä linjassa aiempien tutkimusten kanssa.

Aiemmista tutkimuksista poiketen saadut Curie-lämpötilat olivat kaikilla näytteillä hyvin lähellä toisiaan, n.  $325\text{--}330^\circ\text{C}$ . Lisäksi saturaatiomagnetisaatioissa ei ollut huomattavia eroja näytteiden välillä, vain SFMO<sub>STO</sub>:n tapauksessa (001)-suunnassa tehty mittaus jäi selkeästi saturoitumatta. Tehtyjen rakenteellisten mitausten perusteella Curie-lämpötilaan ja saturaatiomagnetisaation suuruuteen vaikuttavia tekijöitä ei pystytty täysin varmuudella määrittämään, mutta vaikuttaisi siltä, että ASD:n ja happivakanssien vaikutukset jäävät muiden rakenteellisten virheiden, kuten matalan kulman hilarajojen, vaikutusten varjoon.

Näiden mitausten ja saatujen tulosten perusteella on siis selvää, että alustamateriaalin valinnalla on merkitystä SFMO-ohutkalvojen rakenteellisten ja magneettis-

ten ominaisuuksien kannalta. Vertailtaessa tuloksia aiempiin tutkimuksiin on myös selvää, että yksittäiset tekijät eivät pysty selittämään tuloksia kokonaisuudessaan ja materiaalien kokonaisvaltainen tunteminen on tärkeässä roolissa tulevaisuuden sovellusten kannalta. Tämän tutkimuksen perusteella MgO ja LSAT vaativat kuitenkin vielä lisätutkimusta, jotta magneettisen anisotropian suunta saataisiin niissä tarkemmin selville. Alustamateriaalin valinta tulee siis ottaa huomioon valmistettaessa tulevaisuuden spintroniikan sovelluksia SFMO-ohutkalvoista.



## Viitteet

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich ja J. Chazelas, *Physical Review Letters* **61**, 2472 (1988).
- [2] K. I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura ja Y. Tokura, *Nature* **395**, 677 (1998).
- [3] D. D. Sarma, P. Mahadevan, T. Saha-Dasgupta, S. Ray ja A. Kumar, *Physical Review Letters* **85**, 2549 (2000).
- [4] T. Suominen, J. Raittila ja P. Paturi, *Thin Solid Films* **517**, 5793 (2009).
- [5] D. Kumar ja D. Kaur, *Physica B: Condensed Matter* **405**, 3259 (2010).
- [6] P. Paturi, M. Metsänoja ja H. Huhtinen, *Thin Solid Films* **519**, 8047 (2011).
- [7] D. Stoeffler ja S. Colis, *Journal of Physics Condensed Matter* **17**, 6415 (2005).
- [8] A. S. Ogale, S. B. Ogale, R. Ramesh ja T. Venkatesan, *Applied Physics Letters* **75**, 537 (1999).
- [9] M. Hoffmann, V. N. Antonov, L. V. Bekenov, K. Kokko, W. Hergert ja A. Ernst, *Journal of Physics Condensed Matter* **30**, aacb8d (2018).
- [10] M. Saloaro, *The Role of Structural Imperfections Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> Thin Films* (Annales Universitatis Turkuensis, 2015).
- [11] M. Saloaro, S. Majumdar, H. Huhtinen ja P. Paturi, *EPJ Web of Conferences* **40**, 2 (2013).
- [12] R. Boucher, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **66**, 1020 (2005).
- [13] R. Boucher, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **301**, 251 (2006).

- [14] I. Angervo, M. Saloaro, H. Huhtinen ja P. Paturi, *Applied Surface Science* **422**, 682 (2017).
- [15] M. Getzlaff, *Fundamentals of Magnetism* (Springer, 2008).
- [16] J. Crangle, *Solid · State Magnetism* (Springer US, 1991), p. 206.
- [17] Coey, *Magnetism and Magnetic Materials* (Cambridge University Press, 2009).
- [18] S. Nakamura ja K. Oikawa, *Journal of the Physical Society of Japan* **72**, 3123 (2003).
- [19] I. Angervo, M. Saloaro, J. Tikkanen, H. Huhtinen ja P. Paturi, *Applied Surface Science* **396**, 754 (2017).
- [20] B. J. Park, H. Han, J. Kim, Y. J. Kim, C. S. Kim ja B. W. Lee, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **272-276**, 1851 (2004).
- [21] H. T. Jeng, G. Y. Guo ja G. Y. Guo, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **67**, (2003).
- [22] D. Sánchez, M. García-Hernández, N. Auth ja G. Jakob, *Journal of Applied Physics* **96**, 2736 (2004).
- [23] T. Saha-Dasgupta ja D. D. Sarma, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **64**, 644081 (2001).
- [24] L. I. Balcells, J. Navarro, M. Bibes, A. Roig, B. Martínez ja J. Fontcuberta, *Applied Physics Letters* **78**, 781 (2001).
- [25] T. Fix, D. Stoeffler, S. Colis, C. Ulhaq, G. Versini, J. P. Vola, F. Huber ja A. Dinea, *Journal of Applied Physics* **98**, 2 (2005).
- [26] H. Jalili, N. F. Heinig ja K. T. Leung, *Journal of Chemical Physics* **132**, 204701 (2010).

- [27] W. J. Ji, J. Xu, S. T. Zhang, Y. B. Chen, J. Zhou, Z. B. Gu, S. H. Yao ja Y. F. Chen, *Solid State Communications* **163**, 28 (2013).
- [28] J. Lindner ja M. Farle, *Exchange Organizational Behavior Teaching Journal* (Springer, 2008), Vol. 227, pp. 45–96.
- [29] E. B. Park, Y. C. Kim, S. U. Jang, J. H. Kim, S. W. Han ja S. J. Kwon, *Metals and Materials International* **19**, 129 (2013).
- [30] J. McCord ja J. Westwood, *IEEE Transactions on Magnetics* **37**, 1755 (2001).
- [31] D. Sander, *Journal of Physics Condensed Matter* **16**, R603 (2004).
- [32] M. T. Johnson, P. J. Bloemen, F. J. Den Broeder ja J. J. De Vries, *Reports on Progress in Physics* **59**, 1409 (1996).
- [33] C. Du, R. Adur, H. Wang, A. J. Hauser, F. Yang ja P. C. Hammel, *Physical Review Letters* **110**, 1 (2013).
- [34] C. Kwon, M. C. Robson, K. C. Kim, J. Y. Gu, S. E. Lofland, S. M. Bhagat, Z. Trajanovic, M. Rajeswari, T. Venkatesan, A. R. Kratz, R. D. Gomez ja R. Ramesh, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **172**, 229 (1997).
- [35] O. Viitanen, *Pro Gradu - Eräiden kryogeenisten materiaalien magneettiset susceptibiliteetit* (Turun yliopisto, 2014).
- [36] CrysTec, <http://www.crystec.de/daten/srtio3.pdf>, viitattu 25.8.2019 .
- [37] Atomic structure of SrTiO<sub>3</sub>, [https://repositorio.ul.pt/bitstream/10451/1643/10-19741\\_ulsd\\_re487\\_10\\_Chapter2.pdf](https://repositorio.ul.pt/bitstream/10451/1643/10-19741_ulsd_re487_10_Chapter2.pdf), viitattu 29.8.2019 .
- [38] CrysTec, <http://www.crystec.de/daten/lSAT.pdf>, viitattu 25.8.2019 .
- [39] MTI Corp, LSAT Substrate, <https://www.mtixtl.com/LSAT-a-050505S1.aspx>, viitattu 29.8.2019.

- [40] T. Nishinaga, *Hanbook of Crystal Growth* (Elsevier, 2014).
- [41] J. LeBeau, <https://www.eurekalert.org/multimedia/pub/86655.php>, viitattu 29.8.2019 .
- [42] CrysTec, <http://www.crystec.de/daten/mgo.pdf>, viitattu 25.8.2019 .
- [43] M. A. Shand, *The Chemistry and Technology of Magnesia* (John Wiley & Sons, Inc.Hoboken, NJ, USA, 2006).
- [44] Education Blog, <http://www.smartway2study.com/2016/03/mgo-and-feo-structure.html>, 29.8.2019 .
- [45] S. M. Kaczmarek, Z. Mierczyk, K. Kopczynski, I. Pracka, A. Pajaczkowska, M. Swirkowicz, W. Giersz ja R. Jablonski, *Solid State Crystals: Materials Science and Applications* **2373**, 79 (1995).
- [46] CrysTec, <http://www.crystec.de/daten/srlaalo4.pdf>, viitattu 25.8.2019 .
- [47] Z. Mierczyk, S. M. Kaczmarek ja K. Kopczynski, ROMOPTO '94: Fourth Conference in Optics **2461**, 516 (1995).
- [48] R. D. Shannon, R. A. Oswald, J. B. Parise, B. H. Chai, P. Byszewski, A. Pajaczkowska ja R. Sobolewski, *Journal of Solid State Chemistry* **98**, 90 (1992).
- [49] T. Venkatesan, X. Wu, R. Muenchausen ja A. Pique, *MRS Bulletin* **17**, 54 (1992).
- [50] J. Rager, A. V. Berenov, L. F. Cohen, W. R. Branford, Y. V. Bugoslavsky, Y. Miyoshi, M. Ardakani ja J. L. MacManus-Driscoll, *Applied Physics Letters* **81**, 5003 (2002).
- [51] X. B. Zhu, J. M. Dai, X. H. Li, B. C. Zhao, S. M. Liu, W. H. Song ja Y. P. Sun, *Materials Letters* **59**, 2366 (2005).

- [52] T. N. Hansen, J. Schou ja J. G. Lunney, *Applied Physics Letters* **72**, 1829 (1998).
- [53] S. Proyer, E. Stangl, M. Borz, B. Hellebrand ja D. Bäuerle, *Physica C: Superconductivity and its Applications* **257**, 1 (1996).
- [54] P. M. Basheer, *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology* (ScienceDirect, 2001), pp. 658–737.
- [55] H. W. Wang, C. F. Shieh, H. Y. Chen, W. C. Shiu, B. Russo ja G. Cao, *Nanotechnology* **17**, 2689 (2006).
- [56] J. Clarke ja A. Braginski, *The SQUID Handbook* (2004 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004), Vol. 13.
- [57] Quantum Design, MPMS XL SQUID manual, 2007.
- [58] M. Buchner, K. Höfler, B. Henne, V. Ney ja A. Ney, *Journal of Applied Physics* **124**, 161101 (2018).
- [59] M. Saloaro, H. Deniz, H. Huhtinen, H. Palonen, S. Majumdar ja P. Paturi, *Journal of Physics Condensed Matter* **27**, 386001 (2015).
- [60] T. Kings, *Advanced mechanics of materials, 5th edition* (Wiley, 1993), Vol. 29.
- [61] R. P. Borges, S. Lhostis, M. A. Bari, J. J. Versluijs, J. G. Lunney, J. M. Coey, M. Besse ja J. P. Contour, *Thin Solid Films* **429**, 5 (2003).
- [62] D. Jiles ja D. Atherton, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **61**, 48 (1986).
- [63] P. A. Joy, P. S. Anil Kumar ja S. K. Date, *Journal of Physics Condensed Matter* **10**, 11049 (1998).

- [64] Spin Glass - an overview, <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/spin-glass>, viitattu 30.11.2019.
- [65] T. Manako, M. Izumi, Y. Konishi, K. I. Kobayashi, M. Kawasaki ja Y. Tokura, *Applied Physics Letters* **74**, 2215 (1999).
- [66] R. Kircheisen ja J. Töpfer, *Journal of Solid State Chemistry* (2012).
- [67] Y. Moritomo, N. Shimamoto, S. Xu, A. Machida, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata ja A. Nakamura, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters* **40**, (2001).