

$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ -ohutkalvon lämpökäsittelyn optimointi
ja magneettisen anisotropian vaikutus resistiivisiin
ominaisuuksiin

Pro Gradu
Turun yliopisto
Fysiikka
2022
LuK Akseli Nykänen
Tarkastajat:
FT Ilari Angervo
FT Hannu Huhtinen
Prof. Petriina Paturi

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck-järjestelmällä

TURUN YLIOPISTO

Fysiikan laitos

Nykänen, Akseli $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ -ohutkalvon lämpökäsittelyn optimointi ja magneettisen anisotropian vaikutus resistiivisiin ominaisuuksiin

Pro Gradu, 50 s.

Fysiikka

Kesäkuu 2022

$\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (SFMO) on herättänyt paljon mielenkiintoa potentiaalisena spintroniikan materiaalina viime vuosikymmenillä. SFMO:n magneettiset ja resistiiviset ominaisuudet, 100-prosenttinen spinpolarisaatio ja korkea Curie-lämpötila tekevät siitä lupaavan kandidaatin spintroniikan komponenteiksi sekä magnetoresistiivisiin sovelluksiin. Muun muassa magneettisia ominaisuuksia, kidevirheiden ja alustamateriaalin vaikutusta on SFMO:lla tutkittu, mutta magnetoresistiivisten ominaisuuksien riippuvuutta anisotropiasta ei ole kovin laajasti tarkasteltu.

Tässä työssä tutkittiin jälkikäteen tehtävän lämpökäsittelyn vaikutusta SFMO-kalvon Curie-lämpötilaan, sekä optimoitiin käsittelyn aika-, lämpötila- sekä tyhjiöparametrit. Työssä valmistettiin myös neljä identtistä SFMO-kalvoa laserhöyrystysmenetelmällä, joista kahdelle tehtiin jälkikäsitteily. Näytteiden magneettisia ominaisuuksia tutkittiin SQUID-magnetometrillä ja rakenteellisia ominaisuuksia röntgendiffraktometrillä. Resisttiivisten ominaisuuksien tarkastelemiseksi kaksi kalvoista kuvioitiin fotolitografialla ja mitattiin PPMS-magnetometrillä.

Resistiivisistä mittauksista huomattiin SFMO-johtimen muotosta ja kiderakenteesta johtuva anisotropia. Mittauksissa huomattiin, että SFMO-johtimen resistanssin kulmariippuvuus on hyvin erilainen johtimen kidesuunnan ollessa [110] tai [010]. Tätä ilmiötä ei ole aikaisemmin havaittu SFMO:lla. Tämä AMR-ilmiö saattaa johtua orbitaalien muodonmuutoksista, jotka vaikuttavat elektronien hyppytodennäköisyydestä aiheutuvaan johtavuuteen.

Työssä saatiin tietoa anisotropian vaikutuksesta magnetoresistanssiin, mutta lisätutkimusta vaaditaan, jotta SFMO:ta voidaan jatkossa käyttää laajemmin spintroniikan sovelluksissa kuten spinventtiileissä.

Asiasanat: $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, magneettinen anisotropia, lämpökäsittely, anisotropinen magnetoresistanssi, laserhöyrystysmenetelmä, fotolitografia, röntgendiffraktometri, SQUID-magnetometri, Curie-lämpötila, PPMS

Sisällys

Johdanto	1
1 Teoria	2
1.1 Magnetismi	2
1.2 Magneettinen anisotropia	4
1.3 Magnetoresistanssin mekanismit	5
1.3.1 Spin-tunnelointi	5
1.3.2 Lorentzin voima	7
1.3.3 Anisotrooppinen magnetoresistanssi	8
1.4 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$	8
1.4.1 Rakenteelliset ominaisuudet	9
1.4.2 Magneettiset ja resistiiviset ominaisuudet	10
2 Kokeelliset menetelmät	12
2.1 Ohutkalvojen valmistus	12
2.2 Kalvojen kuviointi	14
2.3 Rakenteelliset mittaukset	16
2.4 Magneettiset mittaukset	17
2.5 Resisttiiviset mittaukset	19
3 Lämpökäsittelyn optimointi	21
4 Näytteet ja niiden perusominaisuudet	23
4.1 Valmistusparametrit	23
4.2 Rakenteelliset ominaisuudet	24
4.3 Magneettiset ominaisuudet	29
5 Magnetoresistanssimittaukset	32

5.1	Näytteet	32
5.2	Kenttää vastaan kierretyt mittaukset (out-of-plane)	32
5.3	Kentän suuntaan kierretyt mittaukset (in-plane)	39
5.4	Fenomenologinen malli	43
6	Yhteenveto	46
	Viitteet	48

Johdanto

Spintroniikan tutkimusala on herättänyt paljon mielenkiintoa vuoden 1988 suuren magnetoresistanssi-ilmiön (engl. giant magnetoresistance, GMR) löytymisen jälkeen. Ala on kasvanut nopeasti, ja lukuisia spintroniikan sovelluksia on jo laajassa käytössä esimerkiksi magneettisissa muisteissa, kiintolevyjen lukupäissä ja magneettisissa sensoreissa. Spintroniikan keskeisiä tavoitteita ovat muun muassa muistikomponenttien pienentäminen, nopeampi tiedonsiirto ja tarkempien sensorien valmistaminen kuin mitä perinteisillä elektroniikan komponenteilla on mahdollista.

Spintroniikan laitteiden valmistuksessa käytettävät materiaalit ovat keskeisessä roolissa. $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ (SFMO) on osoittautunut hyväksi spintroniikan materiaaliksi, koska sillä on teoreettisesti 100-prosenttinen spinpolarisaatio, ja sen Curie-lämpötila on reilusti huoneenlämpötilaa suurempi, jopa yli 400 kelviniä. Verrattain korkealaatuisia SFMO-ohutkalvoja pystytään edullisesti valmistamaan pulssitetulla laserhöyrystysmenetelmällä (engl. pulsed laser deposition, PLD), jota tässäkin työssä käytetään.

Ohutkalvojen laatuun ja magneettisiin ominaisuuksiin vaikuttavat muun muassa valmistusvaiheessa syntyneet epäpuhtaudet, kationien epäjärjestys hilassa (engl. anti-site disorder) ja happivakanssit. Valmistusparametrien optimoinnin lisäksi ohutkalvoille voidaan jälkikäteen tehdä lämpökäsittelyjä magneettisten ominaisuuksien parantamiseksi. Ohutkalvojen magneettiset ominaisuudet ovat usein anisotrooppisia eli ominaisuudet riippuvat suunnasta, josta näytettä tarkastellaan.

Tässä työssä optimoitiin tyhjiökammiossa tehdyn lämpökäsittelyn pumppausaika, käsittelyaika ja -lämpötila, jotta SFMO-kalvon Curie-lämpötilaa saataisiin nostetuksi mahdollisimman paljon. Työssä valmistettiin myös neljä ohutkalvoa PLD:llä, joista kahdelle tehtiin lämpökäsittely. Toinen käsitellyistä ja toinen käsittelemättömistä näytteistä kuvioitiin fotolitografialla, ja kaikkien kuvioimattomien näytteiden perusominaisuuksia tutkittiin magnetometrillä ja röntgendiffraktometrillä. Kuvioi-

duille näytteille tehtiin kattavat magnetoresistanssimittaukset anisotrooppisten ominaisuuksien selvittämiseksi.

1 Teoria

1.1 Magnetismi

Magnetismi liittyy läheisesti elektronien rataliikemäärään ja sen kvantittumiseen. Kaikilla elektroneilla on ominainen pyörimismäärä, jota kutsutaan spiniksi. Fermioneilla spin voidaan esittää muodossa $\frac{1}{2}\hbar$, jossa $\hbar$ on Planckin vakio jaettuna 2π :llä. Elektronien spinit muodostavat magneettisen momentin, joka on huomattavasti suurempi kuin protonien ja neutronien muodostama momentti. Elektronilla on kaksi ominaisuutta, jotka aiheuttavat rataliikemäärän: spin sekä ytimen kiertämisestä aiheutuva kulmaliikemäärä. Elektronit ovat magneettisen momentin syntyminen päätekijä kiinteissä aineissa [1].

Magneettisella susceptibiliteetillä tarkoitetaan aineen ominaisuutta magnetoitua ulkoisessa kentässä. Susceptibiliteetti on yksikötön suure, joka voidaan esittää kaavalla

$$\chi = \frac{M}{H}, \quad (1)$$

jossa M on aineen magnetisaatio ja H on ulkoinen magneettikenttä. Materiaalit, jotka eivät spontaanisti järjestäydy magneettisesti, voidaan jakaa diamagneettisiin ja paramagneettisiin aineisiin. Diamagneettinen materiaali pyrkii vastustamaan ulkoista magneettikenttää siten, että magneettiset dipolit osoittavat ulkoista kenttää vastaan. Tällöin diamagneettisen aineen susceptibiliteetti on kaavan (1) mukaan negatiivinen. Diamagneettien susceptibiliteetti on riippumaton lämpötilasta.

Paramagneettisten materiaalien magneettiset dipolit järjestäytyvät ulkoisen kentän mukaisesti ja muodostavat ulkoisen kentän kanssa samansuuntaisen magneettikentän. Paramagneettisilla aineilla susceptibiliteetti on positiivinen ja se riippuu

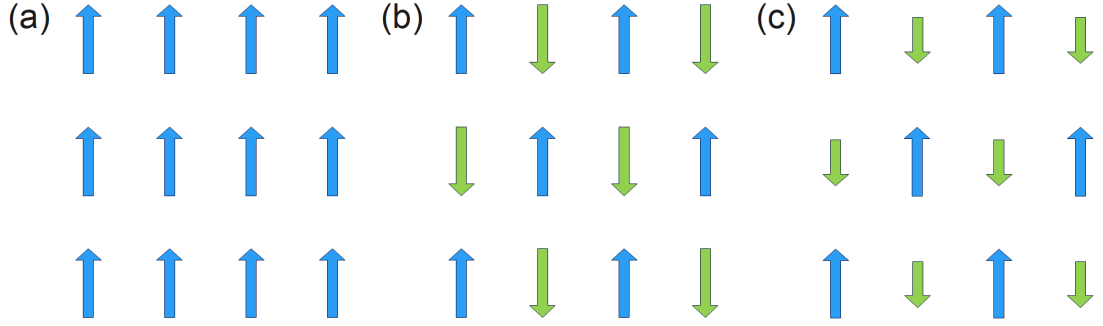
lämpötilasta Curien lain mukaan

$$\chi = \frac{C}{T}, \quad (2)$$

jossa C on niin sanottu Curie-vakio ja T on lämpötila. Suskeptibiliteetin arvo on siis kääntäen verrannollinen lämpötilaan. Sekä para- että diamagnetismista aiheutunut magnetisaatio häviää, kun ulkoinen kenttä poistetaan [1].

Materiaalit voivat olla myös spontaanisti magneettisia, jolloin yksittäisten atomien momentit ovat järjestäytyneet, vaikka ulkoista kenttää ei olisi. Momentit voivat olla järjestäytyneet muun muassa ferro-, antiferro- tai ferrimagneettisesti. Ferromagneettisilla aineilla magneettiset momentit asettuvat samansuuntaisesti helpon akselin (engl. easy-axis) suuntaisesti, joka voi määräytyä esimerkiksi kiderakenteen tai näytteen muodon mukaan. Materiaalin ferromagneettiset ominaisuudet häviävät kun lämpötila saavuttaa kriittisen Curie-lämpötilan, jolloin aine muuttuu paramagneettiseksi. Materiaali ei tällöin enää järjestäydy spontaanisti, mutta se järjestäytyy kentän suuntaisesti, kun ulkoinen magneettikenttä on läsnä. Curie-lämpötila voi vaihdella materiaalista riippuen tiettyjen suolojen alle yhdestä kelviniä koboltin lähes 1400 kelviniin [1].

Antiferromagneeteilla atomiset momentit ovat järjestäytyneet yhdensuuntaisesti, mutta vierekkäiset momentit osoittavat vastakkaisiin suuntiin. Voidaan ajatella, että hila on jakautunut kahteen tai useampaan alihilaan, joiden magneettiset momentit kumoavat toisensa, ja kokonaismomentti on nolla. Ferrimagneetit ovat myös jakautuneet useampaan alihilaan, mutta momenttien summa ei ole nolla ja näin ollen materiaalilla on tietyn suuntainen kokonaismomentti [1]. Havainnollistavat kuvat ferro-, antiferro- ja ferrimagneeteista on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1: Yksinkertaistettu kaaviokuva magneettisista järjestäytymisistä. (a) ferromagneettinen, (b) antiferromagneettinen ja (c) ferrimagneettinen järjestäytyminen.

1.2 Magneettinen anisotropia

Magneettisella anisotrofiolla tarkoitetaan sitä, että materiaalin magneettiset ominaisuudet riippuvat suunnasta josta materiaalia tarkastellaan. Tämä tarkoittaa yksinkertaisimmillaan sitä, että näyte pystytään helposti magnetoimaan tietyssä suunnassa, helpon akselin suunnassa (engl. easy-axis), mutta toisessa, kovan akselin suunnassa (engl. hard-axis), sama näyte on vaikea magnetoida, [1]. Magneettista anisotropiaa perovskiiteillä on aikaisemmin tutkittu muun muassa manganiiteilla $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) ja $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LCMO) [2, 3], mutta myös työssä käytettävällä $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$:lla [4, 5].

Muotoanisotrofiolla (engl. shape anisotropy) tarkoitetaan näytteen makroskooppisesta muodosta johtuvaa anisotropiaa. Jos näyte olisi täysin pallosymmetrinen, sillä ei havattaisi muotoanisotropiaa. Ohutkalvoilla ja tässä työssä myös kuvioituilla ohutkalvoilla muotoanisotropia on kuitenkin vahvasti läsnä, ja sitä voidaan kuvata demagnetisaatiotekijällä N (engl. demagnetizing factor). Ohutkalvoilla demagnetisaatiotekijä kalvon pinnan suunnassa on 0 ja kohtisuorassa suunnassa kalvoon nähden se on 1. Tämä tarkoittaa sitä, että demagnetisaatio pinnan normaalivektorin suunnassa on huomattavasti voimakkaampaa kuin pinnan suunnassa [1].

Kiderakenteellinen anisotropia (engl. magnetocrystalline anisotropy) tarkoittaa

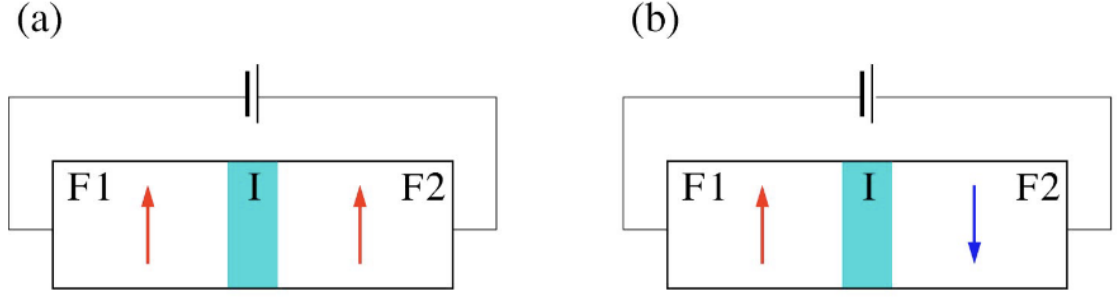
sitä, että materiaali on helpommin magnetoitavissa tietyssä kidesuunnassa kuin toisessa. Esimerkiksi rauta on helppo magnetoida yksikkökopin sivujen suuntiin $\langle 100 \rangle$, mutta vaikea yksikkökopin läpi kulkevien tasojen suunnissa, esimerkiksi $\langle 111 \rangle$ [1]. Kiderakenteellisen anisotropian ollessa läsnä on siis merkitystä, minkä kideakselin suuntaisesti näytettä tarkastellaan.

Muita magneettisen anisotropian muotoja on muun muassa indusoitu anisotropia (engl. induced anisotropy), jossa yksiakselinen anisotropia saavutetaan käsittelemällä (engl. anneal) tiettyjä metalliseoksia magneettikentässä [1]. Magnetoelastisessa anisotropiassa (engl. magnetoelastic anisotropy) materiaalin magneettiset ominaisuudet muuttuvat, kun materiaali asetetaan jännitykseen (engl. strain). Jännityksen voi aiheuttaa esimerkiksi alustamateriaalin ja näytteen välinen hilojen epäsopivuus (engl. lattice mismatch) [6]. Usein jännitys halutaan minimoida, joten alustamateriaali kannattaa valita siten, että näytteen ja alustan hilat kohtaavat toisensa mahdollisimman hyvin. Pinta-anisotropiassa (engl. surface anisotropy) materiaalin pinta aiheuttaa pienen anisotropian. Rajapinnalla olevat magneettiset alueet suuntautuvat pinnan normaalin suuntaisesti minimoidakseen magneettikentän energiatiheiden ja näin ollen kidesymmetria rikkoutuu [7].

1.3 Magnetoiresistanssin mekanismit

1.3.1 Spin-tunnelointi

Suuri magnetoiresistanssi (engl. giant magnetoresistance, GMR) on vuonna 1988 löydetty ilmiö, jossa resistanssi monikerrosrakenteen läpi on riippuvainen ulkoisesta magneettikentästä [8]. GMR-ilmiön voi havaita esimerkiksi rakenteessa, jossa ei-magneettinen materiaali erottaa kaksi ferromagneettista materiaalia. Tunnelointi-magnetoiresistanssi-ilmiö (engl. tunneling magnetoresistance, TMR) on GMR:n tapaan magnetoiresistanssin mekanismi, jossa näytteen resistanssi on riippuvainen ulkoisesta kentästä. GMR:stä eroten TMR:ssä monikerrosrakenteessa on kahden fer-

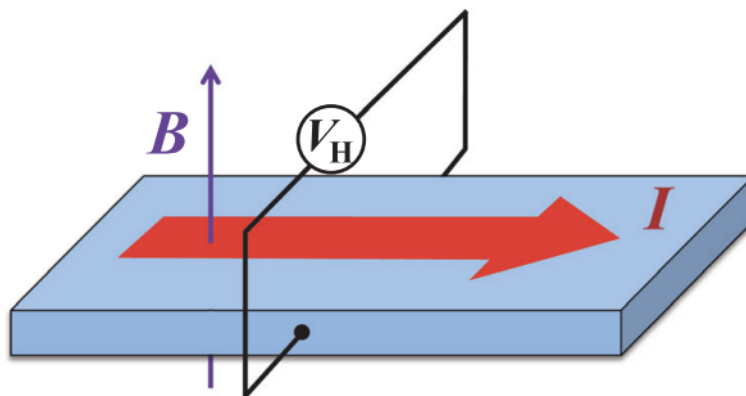


Kuva 2: Magneettinen tunnelointiliitos, jossa ferromagneeteilla F1 ja F2 on samansuuntaiset magnetisaatiot (a) ja vastakkaiset magnetisaatiot (b). Välissä oleva kerros I kuvaa ohutta eristettä. [9]

romagneetin välissä ohut eristekerros (esim. oksidi), jonka läpi kvanttitunnelointi on mahdollista. Tällaisen magneettisen tunnelointiliitoksen (engl. magnetic tunnel junction, MTJ) perusideana on se, että ferromagneettien magnetisaatioiden ollessa samansuuntaiset tunneloituminen on todennäköisempää kuin tapauksessa, jossa magnetisaatiot ovat vastakkaiset. TMR:n arvo on määritelty kaavan

$$\text{TMR} = \frac{\Delta R}{R_{\uparrow\uparrow}} = \frac{R_{\uparrow\downarrow} - R_{\uparrow\uparrow}}{R_{\uparrow\uparrow}} \quad (3)$$

mukaan, jossa $R_{\uparrow\downarrow}$ kuvaa systeemin resistanssia magnetisaatioiden ollessa vastakkais-suuntaiset ja $R_{\uparrow\uparrow}$ resistanssia magnetisaatioiden ollessa samansuuntaiset [9]. Kuvassa 2 on esitetty edellä kuvailtu F/I/F-liitos samansuuntaisilla magnetisaatioilla (a), jolloin liitoksen läpi kulkeva virta on suuri ja vastakkaisilla magnetisaatioilla (b), jolloin virta on pieni. Toisin sanoen kuvan (b) tapauksessa resistanssi on suuri. Ferromagneeteista toisen magnetisaatio on usein kiinnitetty esimerkiksi antiferromagneettisen kerroksen avulla (ilmiö englanniksi: exchange bias) ja toisen magnetisaatio on muutettavissa ulkoisen magneettikentän avulla [10].



Kuva 3: Lorentzin voimasta aiheutuva Hallin jännite V_H johtimessa, jonka virran I kulkusuunta on magneettikenttää B vasten kohtisuorassa. [11]

1.3.2 Lorentzin voima

Lorentzin voima on yksi merkittävä tekijä magnetoresistanssin muodostumisessa, sillä se aiheuttaa Hallin ilmiön johtimessa. Lorentzin voima määritetään kaavan

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \quad (4)$$

mukaan, jossa q on elektronin varaus, $\mathbf{E}$ on sähkökenttä, $\mathbf{v}$ on elektronin nopeus, $\mathbf{B}$ on magneettikenttä ja $\mathbf{F}$ on muodostunut Lorentzin voima. Magneettikentän ollessa nolla Lorentzin voima on suoraan verrannollinen sähkökenttään ja varaukseen q , eikä magnetoresistanssia ole läsnä. Ulkoisessa magneettikentässä sen sijaan virtaa vasten kohtisuora kentän komponentti saa aikaan Lorentzin voiman. Lorentzin voima aiheuttaa elektroneille ympyräliikkeen, joka on kohtisuorassa virran etenemissuuntaan nähden, ja tämä voima vastustaa virran kulkua johtimen suunnassa. Ilmiö saa aikaan kuvan 3 mukaisen potentiaalieron V_H , jota kutsutaan Hallin jännitteeksi. Tässä tapauksessa näytteen resistanssi on suurempi, kuin se ilman ulkoista kenttää olisi. Resistanssi saavuttaa maksiminsa, kun magneettikenttä ja virta ovat kohtisuorassa toisiinsa nähden [1]. Lorentzin voima aiheuttaa johtimessa siis magnetoresistanssi-ilmiön, joka on tosin suhteellisen pieni verrattuna muihin MR-mekanismeihin.

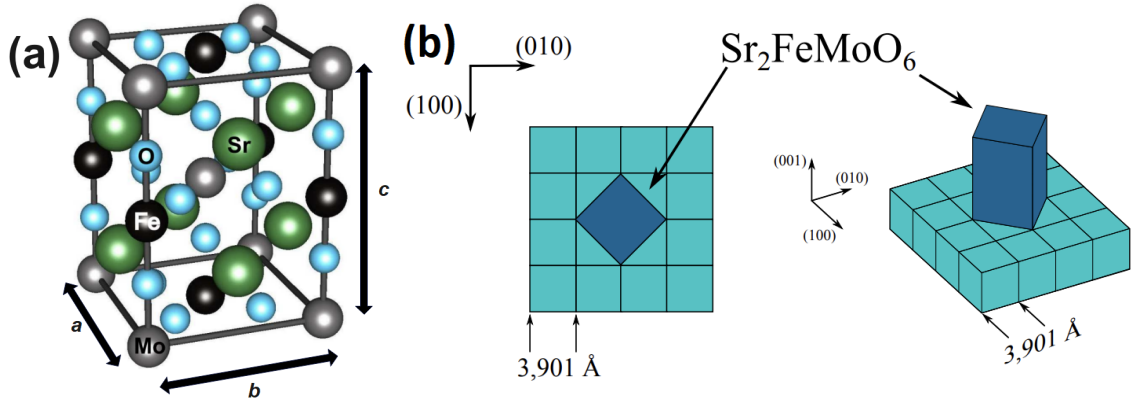
1.3.3 Anisotrooppinen magnetoresistanssi

Anisotrooppinen magnetoresistanssi (engl. anisotropic magnetoresistance, AMR) on magnetoresistanssin muoto, jossa kappaleen resistanssi riippuu virran kulkusuunnan ja magneettikentän suunnan välisestä kulmasta. Anisotrooppisuuden näytteessä voi aiheuttaa muun muassa kiderakenteellinen anisotropia tai muotoanisotropia. Ilmiö voidaan havaita helposti ferromagneettisella johtimella magneettikentässä, kun sen läpi laitetaan kulkemaan vakiovirta ja jännitehäviötä mitataan. Jännitehäviö eli johtimen resistanssi on erisuuri tilanteissa, joissa johdin on yhdensuuntaisesti kentän kanssa tai kohtisuorassa kenttään nähden. Ferromagneeteissa AMR aiheutuu spin-ratakytkennästä (engl. spin-orbit coupling), jossa s -vyön johtoelektronien sirontanopeus riippuu virran kulkusuunnan ja lokalisoituneiden $3d$ -elektronien spin-suunnan välisestä kulmasta [12].

Ilmiönä AMR on tärkeä sovellusten kannalta; esimerkiksi magnetoresistiivinen hajasaantimuisti (engl. magnetoresistive random access memory, MRAM) perustuu AMR-ilmiöön. Anisotrooppisuuden vaikutusta magnetoresistanssiin ohutkalvoilla on tutkittu aiemmin muun muassa LSMO:lla [12, 13] ja LCMO:lla [13, 14], mutta $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$:lla vaikutusta magnetoresistanssiin ei ole tutkittu. Manganiittien AMR:n on todettu olevan huomattavasti suurempi kuin ferromagneettisten metallien, joissa AMR on muutaman prosentin luokkaa. AMR on myös hyvin herkkä hilajännityksen aiheuttamille rakenteellisille virheille [13].

1.4 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$

Strontium-rauta-molybdeeni-oksidi ($\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, lyhyemmin SFMO) on kaksoisperovskiittirakenteinen kompleksioksidi, jonka on havaittu olevan lupaava ehdokas spintroniikan sovelluksia ajatellen. SFMO:lla on 100-prosenttinen spinpolarisaatio ja sen Curie-lämpötila on korkea, jopa yli 400 kelviniä [15]. SFMO:sta pystytään kasvattamaan hyvin laadukkaita ohuita kalvoja, mikä on spintroniikan komponent-



Kuva 4: (a) SFMO:n tetragonaalinen yksikkökoppi, johon on merkitty hilaparametrit a , b ja c . Sr-atomit on merkitty vihreällä, rauta-atomit mustalla, molybdeenit harmaalla ja happiatomit sinisellä (muokattu lähteestä [6]), (b) substraattimateriaali STO vaaleansinisellä, ja sen päälle kasvanut SFMO:n yksikkökoppi tummansinisellä [16].

tien kannalta välttämätöntä.

1.4.1 Rakenteelliset ominaisuudet

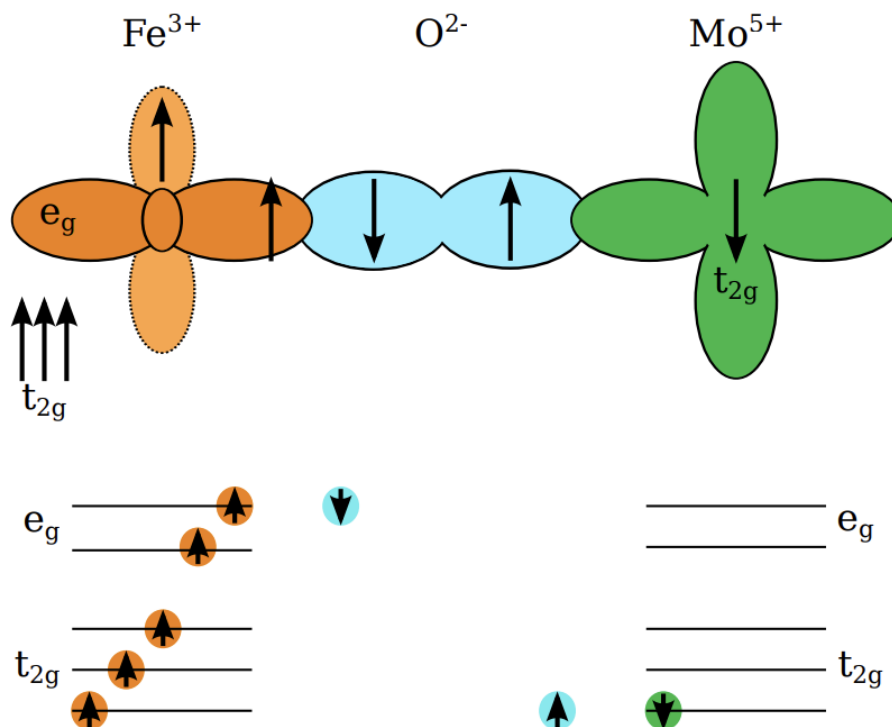
SFMO:n rakenne on kaksoisperovskiittinen, joka noudattaa kaavaa $A_2BB'O_6$. Rakenteessa esiintyy happiatomeista muodostuneita oktaedreja, joiden sisällä on rautatai molybdeeniatomi. Täydellisessä rakenteessa nämä Fe- ja Mo-atomit vuorottelevat NaCl:n rakenteen lailla. Näiden oktaedrien välissä sijaitsevat strontiumatomit. Kaksoisperovskiittien kaavayksikössä (engl. formula unit) esiintyy kaksi suurta kationia A (SFMO:ssa Sr-atomit), kaksi pientä eri kationia B ja B' (Fe- ja Mo-atomit) sekä kuusi happiatomia. SFMO:n yksikkökoppi on tetragonaalinen, mikä tarkoittaa, että kopin kaikki kulmat ovat suoria $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ja hilavakiot $a = b \neq c$. Kuvassa 4 (a) on esitetty SFMO:n yksikkökoppi, jonka hilavakiot ovat aiemmissa tutkimuksissa todettu olevan $a = b = 5,575 \text{ \AA}$ ja $c = 7,893 \text{ \AA}$ [17]. Koko näytekalvo koostuu siis ideaalissa tapauksessa tällaisista yksikkökopeista, joissa atomien etäisyydet pysyvät samoina ja kopit ovat orientoituneet samalla tavalla hilassa. SFMO kuu-

luu Hermann-Mauguin avaruusryhmään (engl. space group) eli symmetriaryhmään $I 4/m$, mikä tarkoittaa, että se on tilakeskinen ja sillä on nelinkertainen symmetria ja heijastustaso kohtisuorassa 4-rotaatioakselia vastaan [18].

Tässä työssä SFMO-kalvo kasvatettiin SrTiO_3 -substraatille (lyhyemmin STO). STO:n rakenne on kuutiollinen perovskiitti, jonka hilavakio on $a = 3,905 \text{ \AA}$ [19]. SFMO kasvaa STO:n päälle kuvan 4 (b) mukaisesti 45 asteen kulmaan. Toisin sanoen SFMO:n (100)-suunta vastaa STO:n (110)-suuntaa. Alustamateriaalina voidaan käyttää myös muun muassa lantaanialumiini-strontiumalumiinitantalaattia (LSAT) [16, 20], strontiumlantaanialumiinioksidia (SLAO) [16, 20] tai magnesiummoksidia (MgO) [20]. SFMO:n kiderakenteessa aiheutuu virheitä alustamateriaalin ja SFMO:n hilojen välisestä epäsopivuudesta, joka aiheuttaa SFMO:ssa hilajännitystä. Alustamateriaalit vaikuttavat myös Fe- / Mo-epäjärjestyksen (engl. anti-site disorder, ASD) määrään. Fe- / Mo-epäjärjestyksessä rauta- ja molybdeeniatomit vaihtavat keskenään paikkoja hilassa, mikä vaikuttaa esimerkiksi virran kulkuun SFMO:ssa [21]. Epäjärjestymisen voi aiheuttaa myös antifaasirajoja (engl. antiphase boundary, APB). Tällöin rauta-atomien epäjärjestys aiheuttaa hilaan rajan, jonka vastakkaisilla puolilla kokonaismagnetisaatiot voivat osoittaa eri suuntiin. Nämä alustamateriaalista johtuvat kidevirheet pystytään minimoimaan valitsemalla substraatiksi STO ja kasvattamalla ideaalisen paksuinen kalvo, noin 150 nm, sillä myös kalvon paksuus vaikuttaa rakenteellisiin virheisiin [6].

1.4.2 Magneettiset ja resistiiviset ominaisuudet

SFMO on Curie-lämpötilan alapuolella ferrimagneettinen aine, jonka alihilat muodostuvat Fe^{3+} - ja Mo^{5+} -ioneista tai Fe^{2+} ja Mo^{6+} -ioneista, joiden välillä on happisilta [6]. Hapen avulla rauta- ja molybdeeni-ionien välillä voi tapahtua vahva antiferromagneettinen supervaihtovuorovaikutus (engl. superexchange interaction) [1]. Vuorovaikutus Fe^{3+} - ja Mo^{5+} -ionien välillä on esitetty kuvassa 5. Paulin kieltoäännön



Kuva 5: Rauta- ja molybdeeni-ionien välinen supervaihtovuorovaikutus [6].

mukaan hapen kahden p -elektronin spinien tulee olla vastakkaissuuntaiset, mikä johtaa siihen, että rauta- ja molybdeeni-ionien d -elektronien spinit ovat vastakkaiset. Rautaionissa muodostunut magneettinen absoluuttinen momentti on eri suuruinen kuin molybdeenissä, joten vuorovaikutus on ferrimagneettinen. Kun ei-magneettisen välittäjäanionin (tässä tapauksessa O^{2-}) p -orbitaalit levittäytyvät viereisten kationien päälle, supervaihtovuorovaikutus on antiferromagneettinen, mutta tapauksessa, jossa orbitaalit eivät mene lomittain, kyseessä on ferromagneettinen vuorovaikutus [1].

SFMO on puolimetalli, mikä tarkoittaa, että sen enemmistö (engl. majority) eli $\uparrow$ spintilat osoittavat eristäviä ominaisuuksia ja vähemmistö (engl. minority) eli $\downarrow$ spintilat johtavia ominaisuuksia. Fermienergian tasolla SFMO:n kaikki spinit ovat $\downarrow$ ja näin ollen spinpolarisaatio on 100 % [22]. Puolimetalleille toinen ominainen vaihtovuorovaikutus on kaksoisvaihtovuorovaikutus (engl. double-exchange interac-

tion). Tällöin on tyypillistä, että Fe^{2+} - sekä Fe^{3+} -ionit vuorovaikuttavat molybdeenionin kanssa [1].

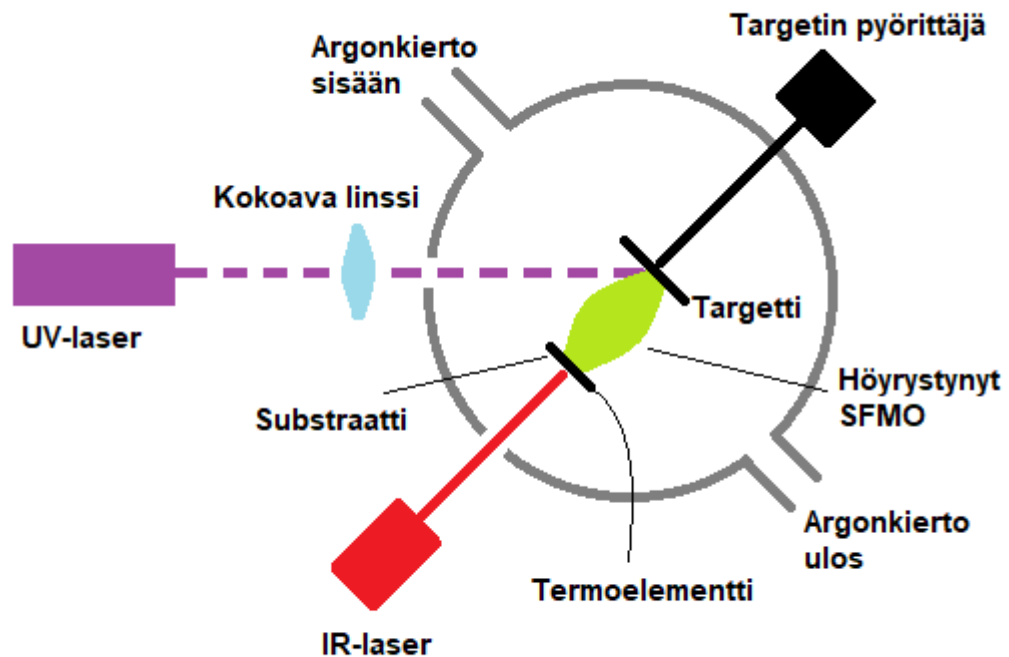
SFMO:n 100% spin-polarisaatio, korkea noin 420 K Curie-lämpötila ja matalan magneettikentän korkea magnetoresistiivinen herkkyys ovat SFMO:n magneettisista ominaisuuksista mielenkiintoisimpia [15]. Curie-lämpötilan alapuolella SFMO:lla tapahtuu spin-tunnelointia, joka johtaa matalan kentän magnetoresistanssi-ilmiöön [15]. Jos ASD:n määrä on suuri, SFMO:n spin-polarisaatio saattaa tuhoutua, mikä johtaa myös matalan kentän magnetoresistiivisyyden häviämiseen [23]. SFMO:n teoreettinen saturaatiomagnetisaatio on $M_S = 4,0 \mu_B/\text{fu}$, eli yksi kaavayksikkö tuo systeemiin magneettisen momentin, joka vastaa neljää Bohrin magnetonia [15]. Curie-lämpötilaa pystytään kasvattamaan lisäämällä happivakansseja, mutta tutkimuksissa on myös huomattu happivakanssien laskevan saturaatiomagnetisaatiota [24]. SFMO:n resistiiviset ominaisuudet riippuvat paljon näytteen muodosta. Resistanssin pieneneminen magneettikentässä eli negatiivinen magnetoresistanssi on todettu SFMO:n luontaiseksi ominaisuudeksi [6]. SFMO:n resistiivisyyden lämpötilariippuvuus on metallinen, eli lämpötilan pienetessä myös resistiivisyys pienenee [6].

2 Kokeelliset menetelmät

2.1 Ohutkalvojen valmistus

Tässä työssä SFMO-ohutkalvojen valmistukseen käytettiin pulssitettua laserhöyrystysmenetelmää (engl. pulsed laser deposition, PLD). PLD soveltuu hyvin kalvojen valmistukseen, sillä se on muihin tekniikoihin verrattuna halpa, ja sillä saadaan valmistettua korkealaatuisia kalvoja.

PLD-laitteiston tärkeimmät komponentit tässä työssä on esitetty kuvassa 6. Höyrystys suoritetaan tyhjiökammiossa, joka huuhdellaan argonilla ja toimenpiteen ajaksi kammioon tasataan argonkierto. XeCl-ultraviolettilaserilla tuotetaan pulssi-



Kuva 6: Työssä käytetyn PLD-laitteiston kaavakuva.

tettua lasersäteilyä, joka kulkee kokoavan linssin läpi kohdemateriaaliin eli targettiin. Säteily höyrystää kohdemateriaalia ja muodostaa höyrypilven (engl. plume), joka osuu kasvualustalle eli substraatille. SFMO-kalvon kasvaminen edellyttää korkeaa lämpötilaa, joten substraatti lämmitetään höyrystyksen ajaksi infrapunaserilla.

Kalvon valmistus alkaa targetin hiomisella tasaiseksi ja sen asettamisella targetinpitimeen. Substraatti laitetaan sille kuuluvaan pitimeen ja tämän jälkeen targetti ja substraatti asetetaan tyhjiökammioon. Aluksi kammioon pumpataan mekaanisen pumpun ja turbopumpun avulla tyhjiö. Tämän jälkeen kammio huuhdellaan kahdesti argonilla, minkä jälkeen argonkierto tasataan haluttuun paineeseen. Seuraavaksi IR-laser lämmittää substraatin haluttuun kasvatuslämpötilaan, joka havaitaan termoelementillä. Lämmityksen aikana voidaan tarkistaa UV-laserin energiatiheys

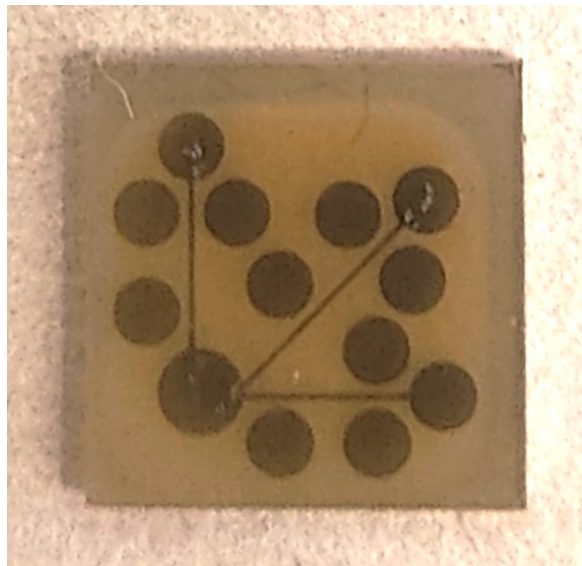
mittarilla ja lämmittää laser ampumalla pulsseja suojalevyyn. Kun substraatti on lämmennyt, höyrystys aloitetaan halutulla laserpulssitaajuudella ja pulssimäärällä. Höyrystyksen aikana targettia pyöritetään, jotta materiaalia höyrystyisi mahdollisimman tasaisesti. Pulssituksen jälkeen kalvon annetaan jäähtyä huoneenlämpötilaan ja kalvo on valmis. Tarkemmat parametrit kalvojen valmistukselle on esitetty myöhemmin luvussa 4.1.

2.2 Kalvojen kuviointi

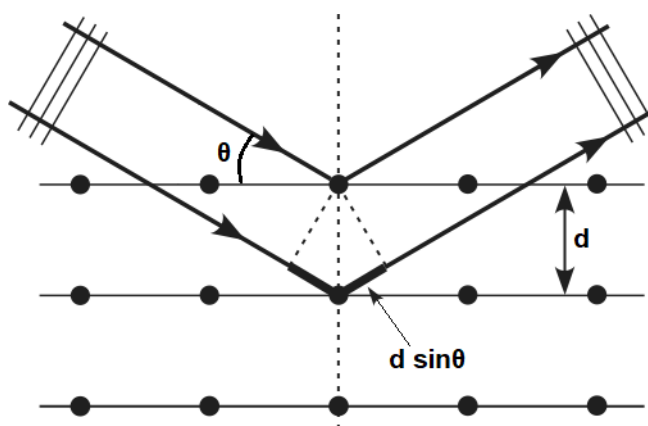
Kalvojen kuviointiin käytettiin fotolitografiaa. Kuvassa 7 on esitetty kuvioinnin vaiheet pääpiirteissään. Aluksi kalvo puhdistetaan isopropanolin ja typpipuhaltimen avulla. Seuraavaksi kalvon päälle levitetään spinnerin avulla ohut, tasainen fotoresistikerros. Tämän jälkeen kalvoa lämmitetään uunissa, jotta resisti kuivuu. Seuraavaksi kalvo altistetaan UV-valolle halutun muotoisen fotomaskin takaa, jolloin osa kalvosta pääsee valottumaan. Tämän jälkeen näyte kehitetään NaOH:ssa, ja kalvolle muodostuu maskin mukainen kuvio. Kehityksen jälkeen kalvo etsataan laimentussa typpihapossa 1–3 kertaa ja kunkin etsauskerran jälkeen näytettä liotetaan puhtaassa vedessä. Etsauksen johdosta valotetut SFMO:n alueet syöpyvät pois ja haluttu kuvio muodostuu kalvolle. Lopuksi jäljelle jäänyt resisti pestään asetonilla ja isopropanolilla pois ja kuviointi on valmis. Kuvassa 8 on esitetty yksi työssä etsatuista kalvoista. Tarkemmat kuviointiparametrit on esitetty myöhemmin luvussa 4.1.



Kuva 7: Kalvojen kuvioinnin vaiheet fotolitografialla.



Kuva 8: Tässä työssä fotolitografialla kuvioitu kalvo. Tummat alueet ovat SFMO:ta ja vaaleampi alue substraattia.



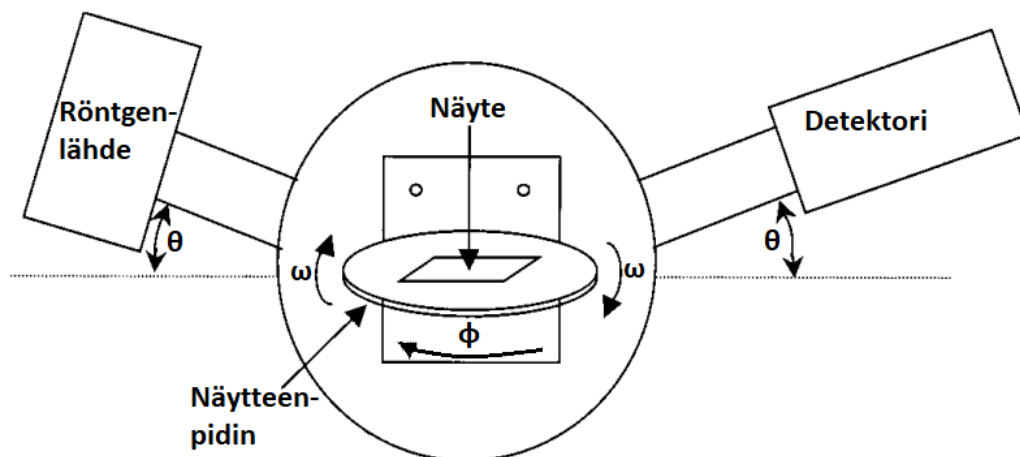
Kuva 9: Havainnollistava kuva Braggin laista. Kun säteilyn tulokulma θ on valittu siten, että $2d \sin \theta$ on aallonpituuden monikerta, säteily interferoi konstruktiivisesti.

2.3 Rakenteelliset mittaukset

SFMO-kalvojen rakenteellisia ominaisuuksia tutkittiin röntgendiffraktometrillä (engl. x-ray diffraction, XRD). XRD perustuu säteilyn diffraktoitumiseen kiteen hilatasoista Braggin lain

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (5)$$

mukaan, missä n on aallonpituuden kertaluku (positiivinen kokonaisluku), λ on säteilyn aallonpituus, d on hilatasojen välinen etäisyys ja θ on säteilyn tulokulma [25]. XRD:n tärkeimpiä tehtäviä on määrittää toisistaan eri hilatasojen etäisyyksiä, joista voidaan laskea esimerkiksi tutkitun näytteen hilavakiot. Kuvassa 9 on esitetty Braggin lain mukainen diffraktio, jossa osa kiteeseen saapuvasta röntgensäteilystä heijastuu ylimmältä hilatasolta ja osa keskimmaiselta tasolta. Jotta heijastunutta säteilyä havaittaisiin, on kulma θ valittava siten, että matka $2d \sin \theta$ on säteilyn aallonpituuden monikerta. Tällöin säteily interferoi konstruktiivisesti ja heijastuneen säteilyn intensiteetti on korkeimmillaan. Intensiteettiin vaikuttavat myös tarkasteltavan aineen hilarakenteen eri tekijät ja rakenteen vuoksi osa piikeistä saattaa sammutua kokonaan [25].

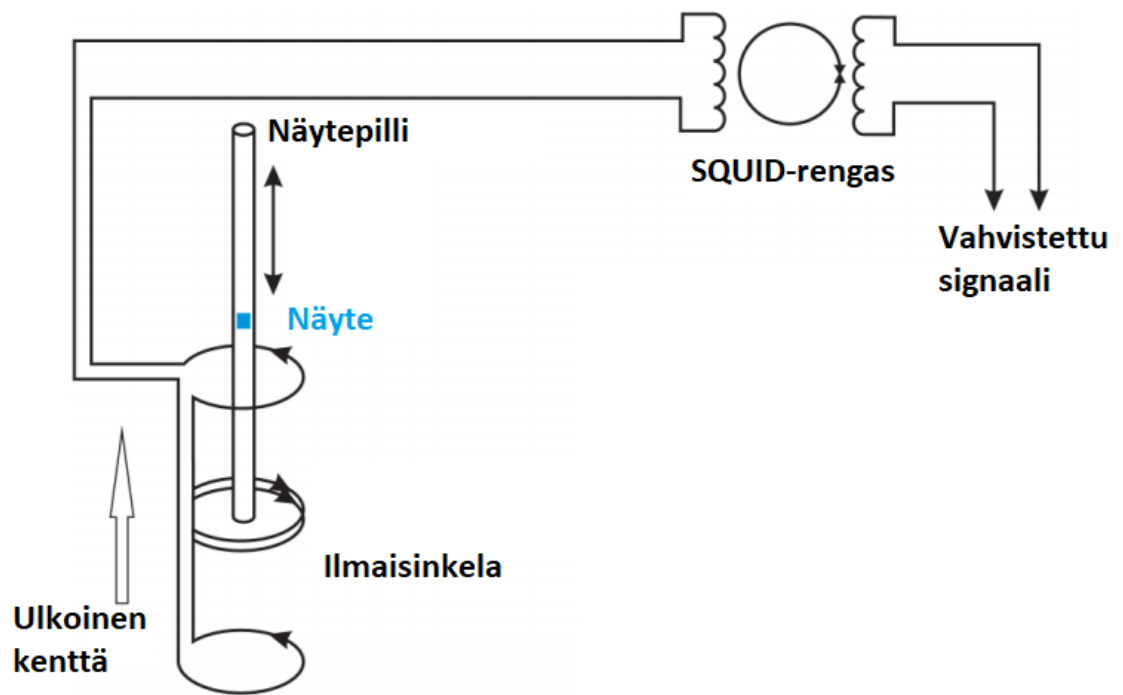


Kuva 10: Röntgendifraktometrin tärkeimmät osat ja muutettavissa olevat kulmat. Mukailtu lähteestä [27].

XRD-laitteisto koostuu karkeasti säteilylähteestä, näytteenpitimestä ja säteilyn detektorista. Edellä mainittujen sijaintia voidaan muuttaa toisiinsa nähden monella eri tapaa, jotta kiteestä voidaan havaita useita hilatasoja. Kuvassa 10 on esitetty XRD-laitteen kaaviokuva, josta näkyy muunnettavat kulmat θ (yleensä muutetaan samanaikaisesti säteilylähteen ja detektorin kulmaa 2θ), ω ja ϕ . Näytettä voidaan myös liikuttaa x -, y - ja z -suunnissa, sekä kulman ψ suhteen, joka kallistaa näytettä säteen suuntaan nähden kohtisuorassa tasossa. Tulevaa ja heijastunutta sädettä pysytään kohdistamaan ja muokkaamaan erilaisilla divergenssiraoilla (engl. divergence slit), maskeilla, monokromaattoreilla, sollereilla (engl. soller slit) ja siroamisen estoraoilla (engl. anti-scatter slit) [26]. Mittauksissa käytetyt komponentit ja parametrit on esitetty myöhemmin luvussa 4.2.

2.4 Magneettiset mittaukset

Tässä työssä kalvojen magneettisia ominaisuuksia tarkasteltiin SQUID-magnetometrillä (engl. Superconducting Quantum Interference Device). SQUID on hyvin herkkä mittalaite, jolla voidaan havaita hyvin pieniä magneettikentän muutoksia. Magneto-



Kuva 11: SQUID-magnetometrin kaavamainen kuva. Näytettä liikutetaan ilmaisinkelan sisällä ja SQUID-renkaan avulla havaitaan sen magneettinen momentti. Mukailtu lähteestä [28].

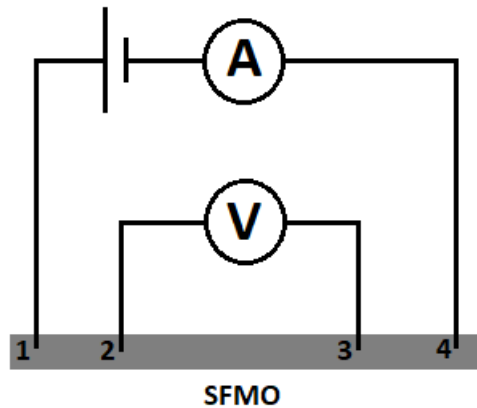
metri perustuu SQUID-renkaaseen ja sen sisältämään Josephsonin liitokseen. Liitoksessa on kahden suprajohteen välissä nanometriä paksuinen eriste, jonka läpi virtaa kuljettavat, suprajohtavassa tilassa ominaisesti Cooperin pareja muodostaneet elektronit pääsevät tunneleutumaan. Kun näytettä liikutetaan ilmaisinkelan (engl. detector coil) sisällä, virtaa indusoituu ja SQUID-rengas havaitsee sen Lenzin lain mukaisesti [29].

Laitteisto pystyy jäähdyttämään näytteen nestemäisen heliumin avulla jopa alle neljään kelviniin, mikä on tärkeää, sillä magneettiset ominaisuudet tulevat usein paremmin esiin kylmissä lämpötiloissa. Suprajohtavat magneetit tuottavat ulkoisen magneettikentän näytetilään, kun halutaan vahvistaa näytteen signaalia tai mitata esimerkiksi magneettisen momentin kenttäriippuvuutta. Toinen usein käytetty mitaus on magneettisen momentin lämpötilariippuvuus, jossa ulkoinen kenttä pidetään vakiona lämpötilan sijaan. Tämänlaisesta $M(T)$ -käyrästä pystytään määrittämään kalvolle ominainen transiitio- eli Curie-lämpötila, jossa näytteen ferromagneettiset ominaisuudet muuttuvat paramagneettisiksi.

2.5 Resistiiviset mittaukset

Resistiivisyysmittauksiin käytettiin tässä työssä Physical Properties Measurement System -laitetta eli PPMS:ää. PPMS:llä voidaan lämpötilan ja magneettikentän lisäksi havaita näytteen resistiivisyyttä laittamalla virta kulkemaan sen läpi. Tässä työssä SFMO-raidan resistiivisyyttä mitattiin nelipistemittauksella, jossa kuvan 12 mukaan pisteiden 1 ja 4 kautta laitetaan kulkemaan tunnettu virta, ja pisteiden 2 ja 3 välistä jännite-eroa mitataan. Näyte tulee valmistella näytteenpitimeen kaksipuolisella teipillä kiinni, ja tämän jälkeen tehdään kytkennät kalvosta näytteenpitimen kanaviin ohuella alumiinilangalla käyttäen lankaliitosta (engl. wire bonding).

Näytteet mitattiin PPMS:ssä rotaattoripitimellä, jolla näytettä pystytään kiertämään 360 astetta tietyn akselin ympäri. Tehdyt mittaukset näytteille olivat resis-



Kuva 12: Nelipistemittauksen periaate. Mitataan johtimessa tapahtuvaa jännitehäviötä pisteiden 2 ja 3 kautta, kun johtimen läpi kulkee pisteiden 1 ja 4 läpi tunnettu virta.

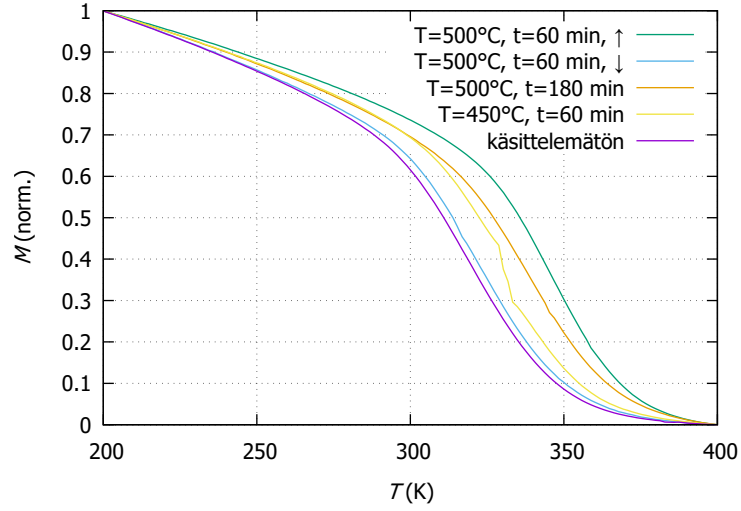
tanssin lämpötilariippuvuus $R(T)$, resistanssin kenttäriippuvuus $R(H)$, resistanssin kenttäriippuvuus näytteen ollessa eri kulmissa kenttään nähden sekä resistanssin riippuvuus kulmasta jatkuvalla kierrolla eri kentissä. Mittaukset suoritettiin käsittelemättömälle ja lämpökäsitellylle näytteelle kentän suunnassa näytettä kiertäen (engl. in-plane) ja kenttää vasten kiertäen (engl. out-of-plane). "In-plane"-mittauksissa kalvon normaali osoittaa jatkuvasti 90° kulmaan kenttään nähden ja näyte pyörii tämän akseli ympäri. "Out-of-plane"-mittauksissa kalvon normaali kiertää pystysuorassa tasossa siten, että kalvo on välillä 90° kulmassa kenttään nähden ja välillä kentän kanssa yhdensuuntaisesti. Nämä toistettiin vielä johtimille, jotka ovat kuvioituissa kalvoissa 45 asteen kulmassa. Mittauksen geometriaa ja vaiheita on kuvattu lisää luvussa 5.

3 Lämpökäsittelyn optimointi

Valmistuksen jälkeen kalvoille suoritettiin lämpökäsittelyt tyhjiössä, jotta Curie-lämpötilaa T_C saataisiin nostetuksi. Käsittelyt tehtiin tyhjiökammiossa, jossa ei aikaisemmin ollut tehty samankaltaisia käsittelyjä. Tämän vuoksi käsittelyparametrit oli optimoitava.

Optimointi suoritettiin kolmella sarjalla vanhoja SFMO-kalvoja. Kalvoiksi valikoitiin kuvioimattomia ehjiä ohutkalvoja, jotka pilkottiin neljään osaan, jotta osat olisivat mahdollisimman vertailukelpoisia keskenään. Käsittelemättömän näytteen $M(T)$ -käyrä mitattiin SQUID:llä vertailukohteeksi. Käsittelyn kesto ja lämpötila olivat tärkeimmät parametrit, joihin keskityttiin. Näytteiden T_C :t laskettiin magnetisaation lämpötilan suhteen määritetyn ensimmäisen kertaluokan derivaatan minimistä.

Ensimmäisellä näytesarjalla tehtiin tunnin lämpökäsittelyt kammion yläosassa lähellä lämpövastuksia ja kammion alaosassa, kun käsittelylämpötila oli 500°C . Käsittelylämpötilalla tässä tarkoitetaan laitteiston lämpömittarin lukemaa, joka otetaan suhteellisen kaukaa ja eri kohdasta, missä kalvo käsittelyn aikana sijaitsee. Tar Kempaa kalibraatiota mittarin ja kalvon todellisen lämpötilan välillä ei tehty, mutta 500°C arvon todettiin vastaavan noin 800°C lämpötilaa näytteen kohdalla. Huomattiin, että lämpökäsittely kammion alaosassa ei riitä nostamaan T_C :tä merkittävästi. Saman näytteen kahdella viimeisellä palalla tehtiin käsittelyt 500°C :ssa kolmen tunnin ajan, sekä 450°C :ssa yhden tunnin ajan. Käsiteltyjen kalvojen $M(T)$ -käyrät mitattiin, magneettiset momentit normalisoitiin ja ne on esitetty yhdessä kuvassa 13. Suurin T_C :n kasvu saatiin tunnin käsittelyllä 500°C :ssa kammion yläosassa. Käsittelemättömän kalvon Curie-lämpötila oli 319 K ja käsitellyistä näytekalvoista korkein mitattu T_C oli 346 K, joten tällä näytesarjalla parannus on huomattava. Lämpökäsittely on saattanut lisätä näytteen happivakanssien määrää, mikä on johtanut Curie-lämpötilan nousuun [24]. Korkean käsittelylämpötilan johdosta on myös

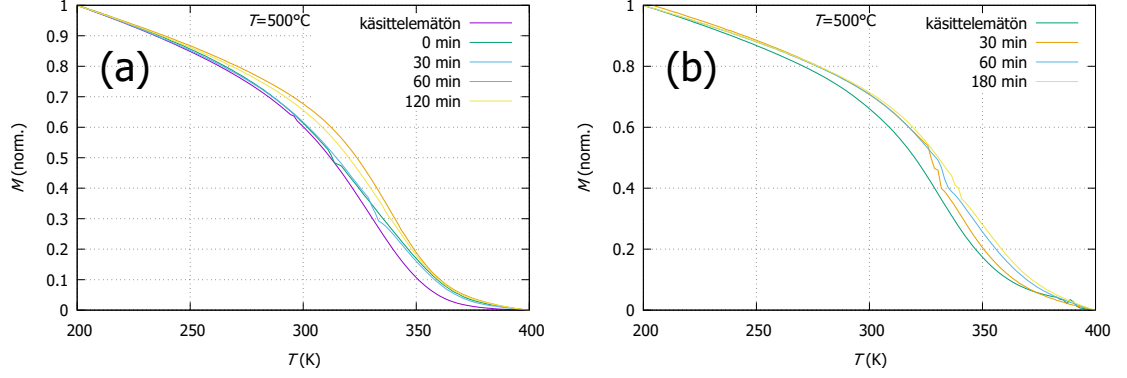


Kuva 13: Ensimmäisen näytteen $M(T)$ -käyrät normalisoituina. Nuoli $\downarrow$ tarkoittaa, että käsittely tehtiin kammion alaosassa. Muut käsittelyt tehtiin kaikki kammion yläosassa.

mahdollista, että käsittelyllä on vaikutettu ASD:n määrään.

Seuraavalla sarjalla keskityttiin enemmän käsittelyaikaan. Lämpötila pidettiin 500°C :ssa ja käsittelyajoiksi valittiin 0 min, 30 min, 60 min ja 120 min. Nollalla minuutilla tässä tarkoitetaan sitä, että laite lämmittää kalvon 500°C :een ja antaa näytteen viiletä saman tien huoneen lämpötilaan. Kuvassa 14 (a) on esitetty toisen näytesarjan $M(T)$ -käyrät. T_C :n parannukset ovat hieman pienempiä kuin edellisellä sarjalla (noin 10 K), mutta parhaan tuloksen vaikuttaisi taas antavan 60 minuutin käsittely.

Viimeisellä sarjalla tutkittiin kammiossa vallitsevan tyhjiön vaikutusta käsitte-lyyn. Aikaisempien sarjojen käsittelyt aloitettiin noin viiden minuutin pumppauksen jälkeen, jolloin paine kammiossa oli noin 10^{-6} mbar. Viimeisellä sarjalla tyhjiötä pumpattiin noin 24 tuntia, jolloin päästiin lähes 10^{-7} millibaariin. Käsittelyt tehtiin jälleen 500°C :ssa ja ajoiksi valittiin 30 min, 60 min ja 180 min. Yksi näyte jätettiin käsittelemättä vertailukohteeksi. Kuvassa 14 (b) on esitetty viimeisten näyttei-



Kuva 14: (a) toisen näytteen ja (b) kolmannen näytteen $M(T)$ -käyrät normalisoitui-
na. Kaikki käsittelyt tehtiin 500°C lämpötilassa ja kolmannen näytteen käsittelyssä
tyhjiötä pumpattiin yön yli paineeseen $p \sim 10^{-7}$ mbar.

den $M(T)$ -käyrät. Käsitlemättömän näytteen T_C on 331 K ja parhaan kalvon T_C on 341 K. Huomataan, että pidemmän pumppauksen jälkeen 180 minuutin näyte on parantanut T_C :tä eniten, mutta ero 60 minuutin näytteeseen on hyvin pieni. 60 minuutin käsittely nostaa T_C :tä merkittävästi ja tämänlainen käsittely suoritetaan työssä valmistettaville kalvoille.

4 Näytteet ja niiden perusominaisuudet

4.1 Valmistusparametrit

Taulukossa I on esitetty työssä käytettyjen kalvojen valmistusparametrit. PLD-kasvatuksesta kirjatut parametrit ovat kasvatuslämpötila, kammioon asettunut taustapaine tyhjiöpumppauksen jälkeen, argon-kierron luoma paine alussa, lämmityksen jälkeen (ennen höyrystystä) ja höyrystyksen jälkeen, UV-laserin energia ja laserpulsien lukumäärä. Laserin energia vastaa noin $1,6 \text{ J/cm}^2$ energiatiheyttä.

Kahdelle kalvoista tehtiin fotolitografiakuviointi, jossa fotoresisti levitettiin kalvolle spinnerillä 4000 rpm pyörimisnopeudella 30 s ajan, minkä jälkeen resisti kuivattiin 20 minuutin ajan uunissa 80°C lämpötilassa. Kalvoa valotettiin 70 sekunnin

Taulukko I: Kalvojen valmistuksessa käytetyt parametrit.

Näyte	PRE $\square$	PRE $\angle$	POST $\square$	POST $\angle$
Kasvatustlämpötila [$^{\circ}\text{C}$]	900	900	900	900
Taustapaine [10^{-3} torr]	8,35	8,25	9,80	6,80
Ar-kiertopaine alussa [10^{-2} torr]	7,04	6,99	7,01	7,00
Ar ennen höyrystystä [10^{-2} torr]	7,10	7,13	7,22	7,05
Ar höyrystyksen jälkeen [10^{-2} torr]	7,13	7,18	7,24	7,08
Laserin energia [mJ]	64,2	63,5	63,8	62,5
Pulssien lukumäärä	2000	2000	2000	2000
Kuviointi	ei	kyllä	ei	kyllä
Lämpökäsittely	ei	ei	kyllä	kyllä

ajan fotomaskin takaa ja kehitettiin NaOH-liuksessa 25 s ajan. Etsaus suoritettiin kahdesti 30 s ajan typpihappoliuksessa, jossa oli kolme tippaa 60 prosentista typpihappoa 50 ml:ssa vettä. Taulukossa I on mainittu, onko näytteelle tehty kuviointi ja/tai lämpökäsittely. Näytteet on nimetty kahden viimeisimmän mukaan siten, että käsittelemättömät kalvot ovat merkitty PRE ja käsitellyt POST, kuvioimattomiin on lisätty merkki $\square$ ja kuvioituihin $\angle$.

4.2 Rakenteelliset ominaisuudet

Näytteiden rakenteellisia ominaisuuksia tutkittiin Panalytical Empyrean röntgen-diffraktometrillä, jossa on 5-akselinen goniometri. Diffraktometri käyttää Cu K_{α} -säteilyä, jonka karakteristiset aallonpituudet ovat $\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1,5406 \text{ \AA}$ ja $\lambda_{K_{\alpha 2}} = 1,5444 \text{ \AA}$. Katodijännitteenä käytettiin 45 kV, anodivirtana 40 mA ja röntgenputkena toimi Empyrean Cu LFF HR. Tulevan säteen puolella käytettiin 0,02 radiaanin solle-ria, 5 mm vaakasuoraa maskia, $1/2^{\circ}$ siroamisen estorakoa ja $1/4^{\circ}$ divergenssirakoa.

Taulukko II: (008)- ja (336)-piikkien 2θ -arvot, niistä lasketut hilaparametrit a , b ja c sekä kaavalla (8) lasketut puoliarvoleveydet FWHM.

Näyte	$2\theta(008)$ [°]	c [Å]	FWHM(008) [°]	$2\theta(336)$ [°]	a ja b [Å]	FWHM(336) [°]
PRE $_{\square}$	102,239	7,916	1.897	111,720	5,574	3,063
POST $_{\square}$	102,312	7,912	1,493	111,801	5,568	2,601

Heijastuneen säteen puolella käytettiin 7,5 mm siroamisen estorakoa ja 0,02 rad sol-leria. Detektorina mittauksissa käytettiin PIXcel3D:tä.

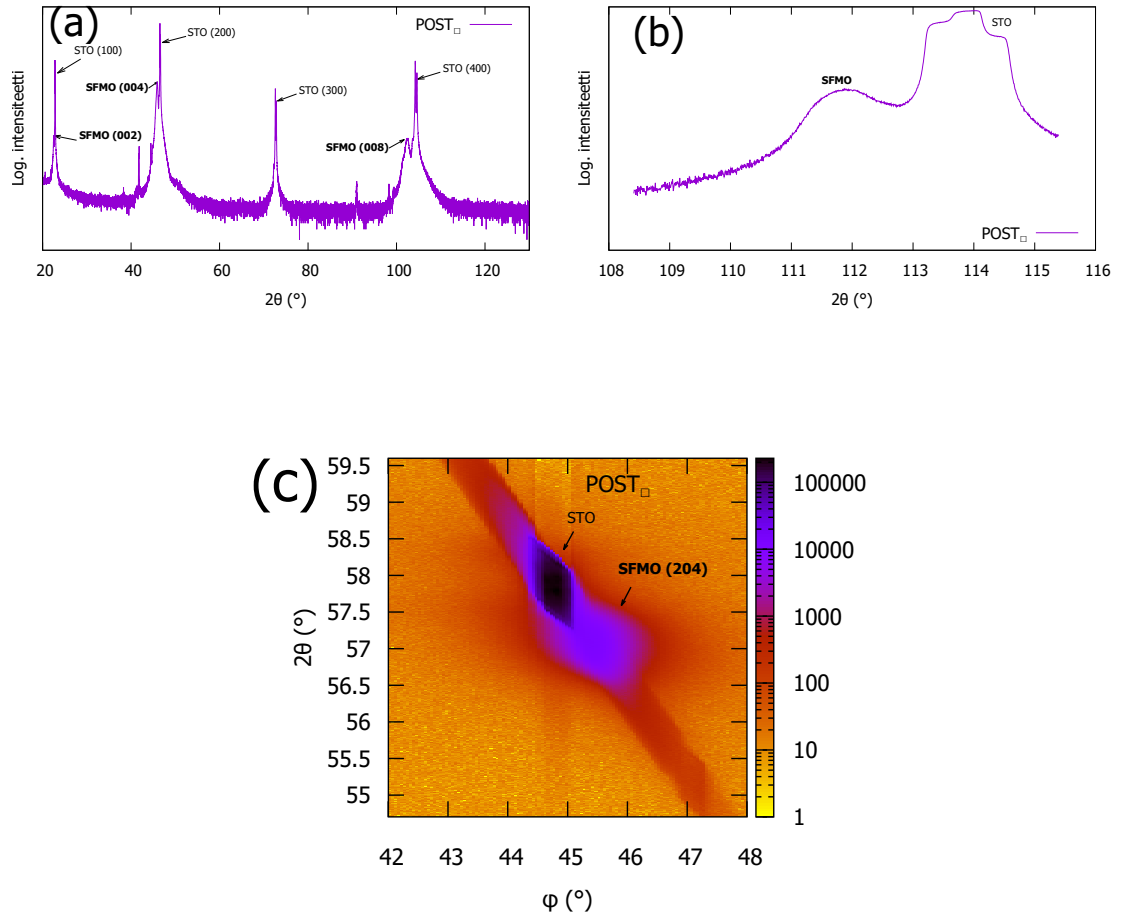
Rakenteelliset mittaukset suoritettiin kuvioimattomille näytteille PRE $_{\square}$ ja POST $_{\square}$, joista jälkimmäinen oli lämpökäsitelty. Näytteille tehtiin $\theta - 2\theta$ -skannaus 2θ :n arvoilla $20^\circ - 130^\circ$, josta saadut tulokset on esitetty kuvassa 15 (a). Kuvaan on merkitty tunnistetut SFMO:n (00 l)-piikit sekä STO:n ($h00$)-piikit. SFMO:n (336)-piikille tehtiin tarkempi skannaus 2θ :n arvoilla $108^\circ - 116^\circ$, josta saadut tulokset on esitetty kuvassa 15 (b). SFMO:n (204)-piikille tehtiin $2\theta - \phi$ -mittaus ϕ :n arvoilla $42^\circ - 48^\circ$ ja 2θ :n arvoilla $54^\circ - 60^\circ$, ja se on esitetty kuvassa 15 (c). Kuvasta huomataan, että substraatin piikki on osittain SFMO:n (204)-piikin päällä, mikä vaikeuttaa hieman piikin analysointia. Kaikki esimerkkikuvaajat ovat näytteen POST $_{\square}$ mittauksista, mutta näytteiden välillä tuloksissa ei silmämääräisesti näkynyt eroja.

SFMO:n hilaparametri c laskettiin $\theta - 2\theta$ -skannauksen avulla sovittamalla kuvan 15 (a) (008)-piikkiin kahden Gaussin funktion

$$f(x) = Ae^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}} \quad (6)$$

summa. Tämä tehtiin, koska piikki on muodostunut sekä $K_{\alpha 1}$ että $K_{\alpha 2}$ -säteilyistä. Gaussin funktiossa A kuvaa piikin intensiteettiä, x_0 piikin paikkaa 2θ -akselilla ja σ liittyy piikin leveyteen. Sovituksesta saadaan $K_{\alpha 1}$:n 2θ -arvo, jonka avulla laskettiin Braggin lailla (008)-tasojen välinen etäisyys d_{008} ja tästä edelleen kaavalla

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (7)$$



Kuva 15: Rakenteellisten mittausten tuloksia näytteelle $\text{POST}_{\square}$. (a) $\theta - 2\theta$ -mittaus välillä $20^{\circ} < 2\theta < 130^{\circ}$, johon on merkitty substraatin piikit STO ja SFMO:n (00l)-piikit. (b) SFMO:n (336)-piikin tarkempi skannaus 108 ja 116 asteen välillä. Substraatin piikki on osittain SFMO-piikin päällä. (c) SFMO:n (204)-piikin $2\theta - \phi$ -mittaus, jossa substraatin piikki on osittain SFMO:n piikin päällä.

laskettiin hilavakio c . Kun c tiedettiin, voitiin laskea myös muut hilaparametrit a ja b , jotka SFMO:lla ovat keskenään yhtä suuret tetragonaalisen rakenteen vuoksi. a - ja b -parametrit saatiin laskettua kuvan 15 (b) SFMO:n (336)-piikin 2θ -arvon avulla sijoittamalla se Braggin yhtälöön (5) ja ratkaisemalla tiedetyn aallonpituuden avulla tasojen välinen etäisyys d . Tämän jälkeen sijoittamalla d kaavaan (7) saatiin laskettua $a = b$. Taulukossa II on esitetty kummallekin näytteelle (008)- ja (336)-piikkien 2θ -arvot sekä niitä vastaavat hilaparametrit a , b ja c .

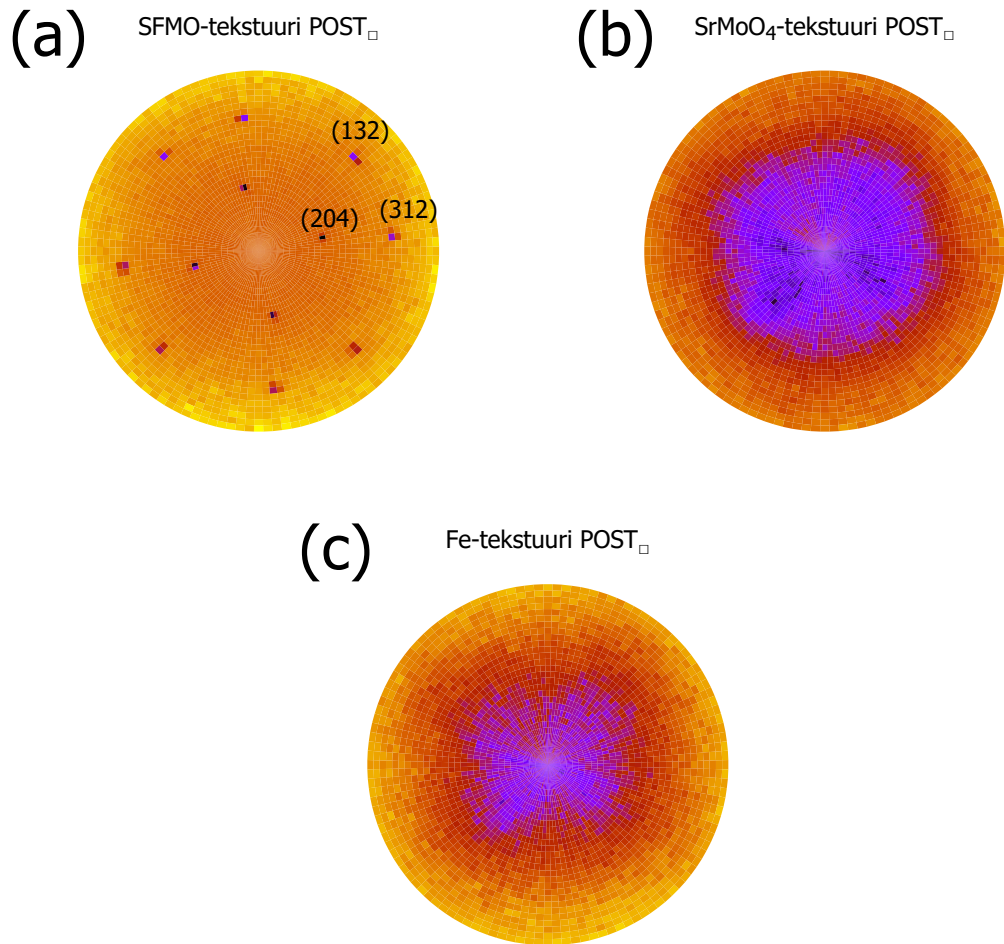
Hiljattain tehdyissä tutkimuksissa samankaltaisten valmistusparametrien kanssa hilavakioiksi on saatu $a = 5,554 \text{ \AA}$, $c = 7,941 \text{ \AA}$ [20] ja $a = 5,558 \text{ \AA}$, $c = 7,931 \text{ \AA}$ [6]. Nämä tulokset ovat hyvin sovussa tässä työssä saatujen arvojen $a = 5,568 \text{ \AA}$, $c = 7,912 \text{ \AA}$ kanssa. Aiemmassa teoreettisessa tutkimuksessa on myös todettu käsitteilyssä muodostuneiden happivakanssien pienentävän sekä a :ta että c :tä [30]. Tämä vaikuttaisi toteutuvan myös tässä tutkimuksessa, sillä $\text{POST}_{\square}$:n a -parametri on noin 0,1 % pienempi kuin $\text{PRE}_{\square}$:n ja c -parametri on 0,05 % pienempi. On kuitenkin muistettava, että vaikka kalvot on valmistettu identtisissä olosuhteissa, pieniä eroja rakenteissa voi olla syntynyt jo höyrystysvaiheessa.

Vertailun vuoksi laskettiin myös (008)- ja (336)-piikkien puoliarvoleveydet (engl. Full Width at Half Maximum, FWHM) kaavalla

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

jossa esiintyvän σ :n arvo saadaan Gaussin funktion sovitukselta. Lasketut FWHM-arvot on myös esitetty taulukossa II. $\theta - 2\theta$ -mittauksista huomataan myös, että dominoivat piikit ovat kaikki SFMO:n (00 l)-piikkejä. Muiden tasoperheiden piikkejä ei näy ja tästä voidaan päätellä, että kalvo on kokonaisuudessaan orientoitunut c -akselin suuntaan.

Kuvan 15 (c) $2\theta - \phi$ -mittausten tuloksista määritettiin SFMO:n (204)-piikin ϕ -levenämä. Tämä tehtiin hakemalla ensin kohta, jossa ϕ vaikuttaisi olevan maksimissaan, ja sovittamalla tällä ϕ :n arvolla Gaussin funktio 2θ :lle. Nyt saadusta



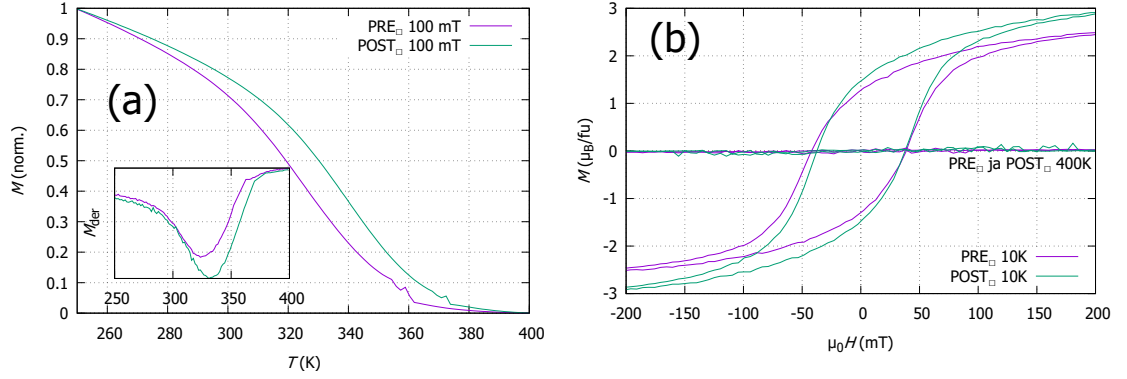
Kuva 16: Rakenteellisten mittausten tuloksia näytteelle $\text{POST}_{\square}$. (a) SFMO:n tekstuurimittaus, johon on merkitty tunnistetut piikit (204), (132) ja (312). (b) ja (c) tekstuurimittaukset epäpuhtausfaaseille SrMoO_4 (112) ja Fe (110).

sovituksesta otettiin 2θ :n maksimi-arvo ja tällä arvolla sovitettiin Gaussin funktio ϕ :lle. Saadun Gaussin funktion σ -arvosta laskettiin kaavalla (8) piikin puoliarvo-leveys. Arvoiksi saatiin $\text{PRE}_{\square}$:lle $0,724^{\circ}$ ja $\text{POST}_{\square}$:lle $0,778^{\circ}$. Datasta huomattiin näytteen $\text{PRE}_{\square}$ substraatin olevan huonokuntoinen ja pirstaloitunut, mutta levenemät vaikuttavat silti olevan lähellä toisiaan.

Näytteille tehtiin myös $\phi-\psi$ -tekstuurimittaus SFMO:lle 2θ :n arvolla $57,13^{\circ}$, joka on esitetty kuvassa 16 (a). Kaikki piikit (204), (132) ja (312) ovat selkeästi nähtävissä ja nelinkertaisen symmetrian mukaisesti 90 asteen päässä toisistaan, mikä kertoo, että SFMO on ainakin tässä suunnassa hyvin teksturoitunut. Epäpuhtauksien kartoittamiseksi tehtiin SrMoO_4 :n (112)-piikin ($2\theta = 27,68^{\circ}$) ja Fe:n (110)-piikin ($2\theta = 44,98^{\circ}$) tekstuurimittaukset, jotka on esitetty kuvissa 16 (b) ja (c). Näissä mittauksissa ei näy piikkejä, eli epäpuhtausfaaseja ei havaita. Kalvot ovat siis tämän perusteella puhtaita.

4.3 Magneettiset ominaisuudet

Magneettiset mittaukset suoritettiin kuvioimattomille kalvoille $\text{PRE}_{\square}$ ja $\text{POST}_{\square}$, joista $\text{POST}_{\square}$:lle oli tehty lämpökäsittely. Molemmille kalvoille tehtiin magneettisen momentin lämpötila- $M(T)$ sekä kenttäriippuvuusmittaukset $M(H)$. Kuvassa 17 (a) on esitetty kummankin kalvon $M(T)$ -käyrä. $M(T)$ -käyristä plotattiin kummankin näytteen magnetisaation ensimmäisen kertaluokan derivaatat lämpötilan suhteen, jotka näkyvät kuvan 17 (a):n sisäkuvassa. Derivaattojen nollakohdat määritettiin sovittamalla Gaussin funktio derivaattakäyrään ja havaitsemalla minimin paikka. Tämä kohta todettiin kalvon Curie-lämpötilaksi, ja arvot ovat esitettynä taulukossa III. Huomataan, että lämpökäsittely on halutusti kasvattanut kalvon Curie-lämpötilaa 325 kelviniä 331 kelviniin eli 6 K. Muutos on melko pieni verrattuna luvussa 3 saatuihin muutoksiin. Tämä saattaa osittain johtua siitä, että kalvon $\text{PRE}_{\square}$ T_C on jo entuudestaan melko korkea, eikä käsittelyllä tästä syystä saada aikaan suurta



Kuva 17: Magneettisten mittausten tuloksia. (a) magneettisen momentin lämpötilariippuvuuskäyrät 100 mT magneettikentässä sekä niiden derivaatat näytteille PRE_□ ja POST_□. (b) magneettinen hystereesisilmukka kummallekin näytteelle lämpötiloissa 10 K ja 400 K sekä kenttävälillä -200 mT ja 200 mT.

muutosta Curie-lämpötilaan. Lähiaikoina tehdyissä tutkimuksissa samankaltaisesti valmistettujen SFMO-kalvojen Curie-lämpötiloiksi on saatu muun muassa 324 K [6, 20] ja 325 K [31], joten tässä työssä valmistettujen kalvojen T_C :t ovat hyvin samassa suuruusluokassa.

Kuvassa 17 (b) on esitetty kummankin näytteen magnetisaation hystereesikäyrä $M(H)$ ulkoisessa magneettikentässä välillä -200 mT ja 200 mT. Magnetisaatiot määritettiin mitattujen magneettisten momenttien, aiemmassa työssä todetun kalvon paksuuden 120 nm [4] sekä sivujen mittojen 4 mm avulla. Magnetisaatioiden määrittämiseen käytettiin kaavaa

$$M = \frac{\mu V_{\text{fu}}}{2\mu_B V_{\text{kalvo}}}, \quad (9)$$

jossa μ on magneettinen momentti, V_{fu} on yksikkökopin tilavuus, μ_B on Bohrin magnetoni ja V_{kalvo} on kalvon tilavuus. Kuvaajasta on poistettu substraatista ja näytteenpitimestä aiheutuva diamagneettinen tausta sekä paramagneettinen tausta sovittamalla suora 10 K käyrän saturoituneille alueille ja vähentämällä se mittapisteistä. 400 kelvinissä näyte on paramagneettisessa tilassa, eikä hystereesiä ole havaittavissa.

Taulukko III: MT-kuvaajasta 17 (a) havaitut Curie-lämpötilojen arvot (T_C) sekä hystereesisilmukkakuvasta 17 (b) havaitut arvot saturaatiomagnetisaatiolle (M_S), remanenssimagnetisaatiolle (M_R) ja koersiivikentälle ($\mu_0 H_C$).

Näyte	T_C [K]	M_S [μ_B/fu]	M_R [μ_B/fu]	$\mu_0 H_C$ [mT]
PRE $_{\square}$	325	2,75	1,29	40,3
POST $_{\square}$	331	3,27	1,47	37,5

Näytteille määritettiin saturaatiomagnetisaatiot M_S magneettikentän arvoilla ± 750 mT, joissa magnetisaation arvo ei enää muutu kentän kasvaessa. Huomataan, että käsitellyn kalvon $M_S = 3,27 \mu_B/\text{fu}$ on noin 19% suurempi kuin käsittelemättömän. Aiemmin on todettu happivakanssien laskevan saturaatiomagnetisaatiota [24], joten on hieman yllättävää, että M_S on kasvanut käsittelyssä. Samassa tutkimuksessa on myös todettu, että ASD:n määrä vaikuttaa saturaatiomagnetisaatioon: korkeampi ASD:n määrä laskee M_S :ää. On siis mahdollista, että tässä työssä korkea käsittelylämpötila on vaikuttanut myös ASD:hen. Saturaatiomagnetisaatioiden arvot on esitetty taulukossa III.

Remanenssimagnetisaatiot M_R määritettiin magnetisaatioiden arvoista, joissa hystereesikäyrä leikkaa magneettikentän nollakohdan ja ottamalla arvoista itseisarvojen keskiarvo. Remanenssi eli jäännösmagnetisaatio kuvaa materiaalin ominaisuutta säilyttää magnetisaatio ulkoisen kentän poistuessa. Tyypillisesti korkean remanenssin materiaalit ovat hyviä kestopagneetteja. Remanenssimagnetisaatioiden arvot tässä työssä kasvavat lämpökäsittelyssä melko huomattavasti, noin 14 prosentilla.

Näytteiden koersiivikenttä $\mu_0 H_C$ määritettiin magneettikentän arvoista, joissa hystereesikäyrä leikkaa magnetisaation nollakohdan. Magneettiset lukkiutumiskohdat (engl. pinning sites) estävät magneettisten alueiden seinien (engl. domain walls) liikkumisen ulkoisen kentän ollessa läsnä. Lukkiutumiskohdat pienentävät materiaa-

lin permeabiliteettia ja kasvattavat koersiivikenttää [32]. Lukkiutumiskohtien määrä liittyy materiaalin rakenteellisiin virheisiin, ja voidaankin sanoa, että mitä enemmän materiaalissa on rakenteellisia virheitä, sitä suurempi on sen koersiviteetti. Työssä huomataan, että koersiviteetin arvo laskee lämpökäsittelyssä noin 3 mT. On mahdollista, että rakenteellisia virheitä on pystytty karsimaan käsittelyllä, mutta muutos on hyvin pieni, mikä voi myös johtua mittausjärjestelystä.

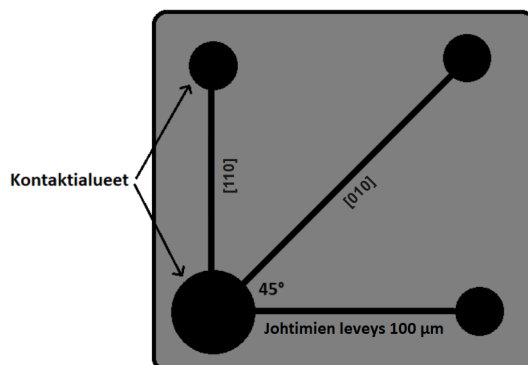
5 Magnetoresistanssimittaukset

5.1 Näytteet

Magnetoresistanssimittauksissa käytettiin fotolitografialla kuvioituja kalvoja $\text{PRE}_{\angle}$ ja $\text{POST}_{\angle}$, joista $\text{POST}_{\angle}$ on lämpökäsitelty ja $\text{PRE}_{\angle}$ on käsittelemätön. Kuvioinnit ovat kuvan 18 mukaiset. Kummassakin kalvossa on kolme noin $100\text{ }\mu\text{m}$ leveää raidaksi kuvioitua johdinta, joista kaksi on 90° asteen kulmassa toisiinsa nähden ja yksi näiden välissä 45° asteessa. SFMO:lla on 4-kertainen symmetria, jonka vuoksi kiderakenteellinen anisotropia ei vaikuta 90° asteessa toisiinsa nähden oleviin johtimiin. Tämän vuoksi magnetoresistanssimittauksissa nähtiin relevantiksi tarkastella vain toista näistä johtimista sekä 45° asteen johdinta. 90° johdin on SFMO:n kidesuunnassa $[110]$ ja 45° johdin suunnassa $[010]$, joten kutsutaan tutkittavia johtimia nimillä $\text{PRE}_{\angle}[110]$, $\text{PRE}_{\angle}[010]$, $\text{POST}_{\angle}[110]$ ja $\text{POST}_{\angle}[010]$.

5.2 Kenttää vastaan kierretyt mittaukset (out-of-plane)

Tässä osassa PPMS:llä suoritettiin kummankin näytteen kahdelle SFMO-johtimelle, $[110]$ ja $[010]$, resistiivisyysmittauksia. Näytteille tehtiin resistanssin lämpötila- $R(T)$ ja kenttäriippuvuusmittaukset $R(H)$ ilman rotaatiota näytteen ja sen $[110]$ -johtimen ollessa magneettikentän suuntaisesti. $R(T)$ -mittauksessa resistanssia mitattiin lämpötilan funktiona välillä $10 - 350\text{ K}$ nollakentässä. $R(H)$ -mittauksissa havaittiin re-

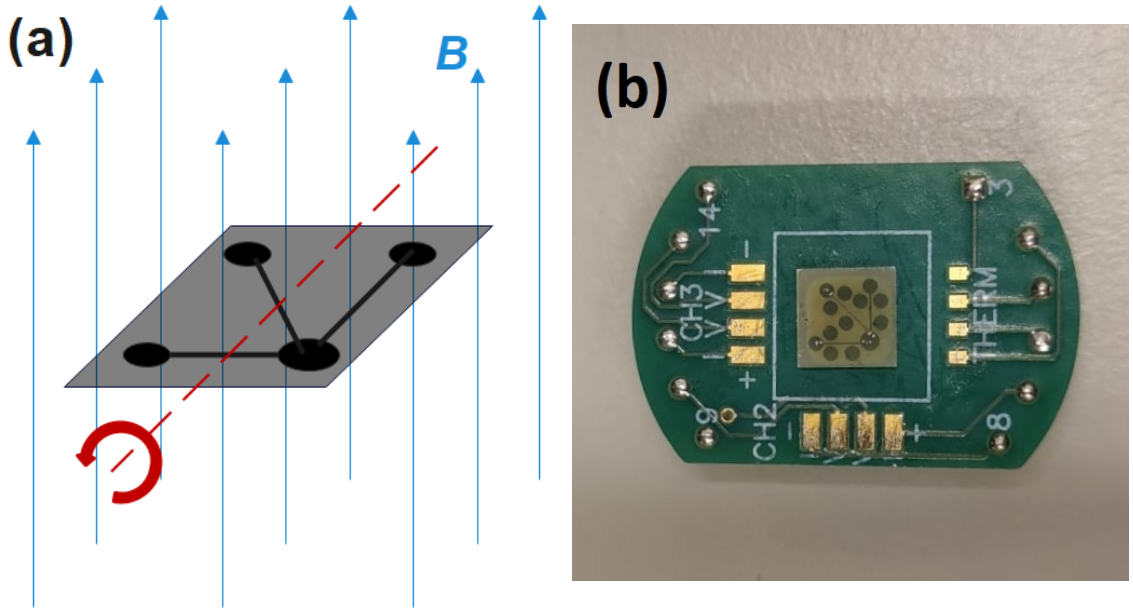


Kuva 18: Kalvojen kuvioinnin muoto: kolme noin $100\text{ }\mu\text{m}$ leveää johdinta, joista kaksi on 90 asteen kulmassa toisiinsa nähden ja kolmas on näiden välissä 45 asteen kulmassa. Työssä tarkastellaan johtimia $[110]$ ja $[010]$.

sistanssin muutoksia kentän arvon muuttuessa välillä $[-500\text{ mT}, +500\text{ mT}]$ neljässä eri lämpötilassa (10 K , 100 K , 200 K ja 300 K), eli toisin sanoen mitattiin magneto-resistanssia.

Kalvoille tehtiin myös kenttäriippuvuusmittaukset, kun kalvot olivat eri asennoissa (0° , 22.5° , 45° , 67.5° ja 90°) kentän suhteen ja jatkuvan rotaation mittaukset pitäen kenttä vakiona eri arvoissa (10 mT , 50 mT , 100 mT ja 500 mT). Nämä mittaukset tehtiin kiertämällä näytettä kenttää vasten kuvan 19 (a) mukaisesti. 0° -asento on kuvan mukainen tilanne, jossa pinnan normaali on magneettikentän kanssa yhdensuuntainen ja 90° -asennossa pinnan normaali on kenttää vastaan kohtisuorassa. Työssä käytettiin kuvan 19 (b) mukaista näytteenpidintä, joka kiinnitettiin rotaatiovarteen ja edelleen PPMS:n mittauskammioon.

Kuvaajissa 20 (a) ja (b) on esitetty näytteiden $\text{PRE}_\perp[110]$ ja $\text{POST}_\perp[110]$ resistanssi lämpötilan funktiona sekä kuvaajissa (c) ja (d) magneto-resistanssi magneettikentän funktiona eri lämpötiloissa 10 K , 100 K , 200 K ja 300 K . Kuvista 20 (a) ja (b) huomataan, että johtimien resistanssi muuttuu korkeissa lämpötiloissa lähes lineaarisesti eli resistanssin lämpötilariippuvuus on metallinen. Matalammissa



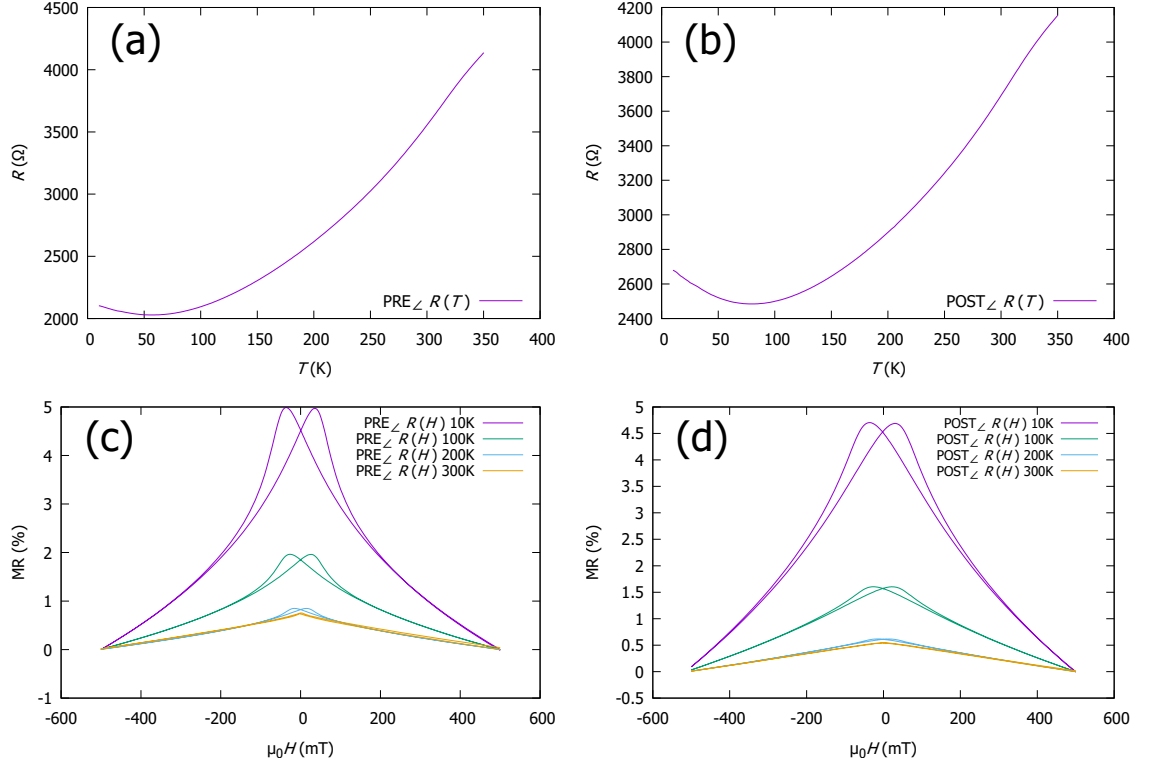
Kuva 19: (a) Kenttää vastaan kierretyn kalvon pyörimisakseli ja kiertosuunta sekä (b) työssä käytetty näytteenpidin, jossa on kiinni näyte $\text{PRE}_{\angle}$.

lämpötiloissa resistanssi saavuttaa minimiarvonsa ja alkaa jopa hieman kasvaa 50 K alapuolelle mentäessä. Tämän on todettu olevan tyypillistä SFMO:lle myös aikaisemmissa tutkimuksissa [6, 33, 34]. Aiemmin on esitetty, että SFMO:n energiavyöväli (engl. band gap) voi olla pienentynyt happivakanssien, ASD:n tai hilajännityksen johdosta, jolloin elektronit voivat virittyä johtovyölle [6]. Tällöin SFMO:n $\uparrow$ kanavan voidaan ajatella olevan puolijohtava, mikä aiheuttaa matalassa lämpötilassa resistanssin nousun. Taulukossa IV on esitetty kuvista 20 (a) ja (b) määritetyt arvot lämpötilalle, jossa resistanssi on minimissään $R(T)$ -kuvaajissa eli $T_{R_{\min}}$.

$R(H)$ -mittausten datalle tehtiin magneto-resistanssin kaavan

$$\text{MR} = \frac{R_H - R_{500 \text{ mT}}}{R_{500 \text{ mT}}} \quad (10)$$

mukainen lasku, jossa kustakin käyrästä vähennettiin resistanssin arvo kun kentän lukema oli 500 mT ja jaettiin samalla resistanssin arvolla. Näin tehtynä voidaan vertailla paremmin magneto-resistansseja eri lämpötiloissa. Matalan kentän magneto-resistanssi liittyy spintunnelointiin. Kuvista 20 (c) ja (d) huomataan, että



Kuva 20: Näytteiden $\text{PRE}_{\angle}[110]$ ja $\text{POST}_{\angle}[110]$ resistiivisyysmittauksia. (a) ja (b) resistanssin lämpötilariippuvuus nollakentässä. (c) ja (d) resistanssin kenttäriippuvuus lämpötiloissa 10 K, 100 K, 200 K ja 300 K. $R(H)$ dataa muokattu kaavalla (10), jotta magneto-resistanssia pystytään vertailemaan.

Taulukko IV: Kuvaajista 20 (a)–(d) havaitut arvot lämpötilalle resistanssin minimiarvolla $T_{R_{\min}}$ ja resistanssimaksimien keskiarvoiset etäisyydet nollakentästä lämpötiloissa 10 K ja 100 K $H_{R_{\max}}$.

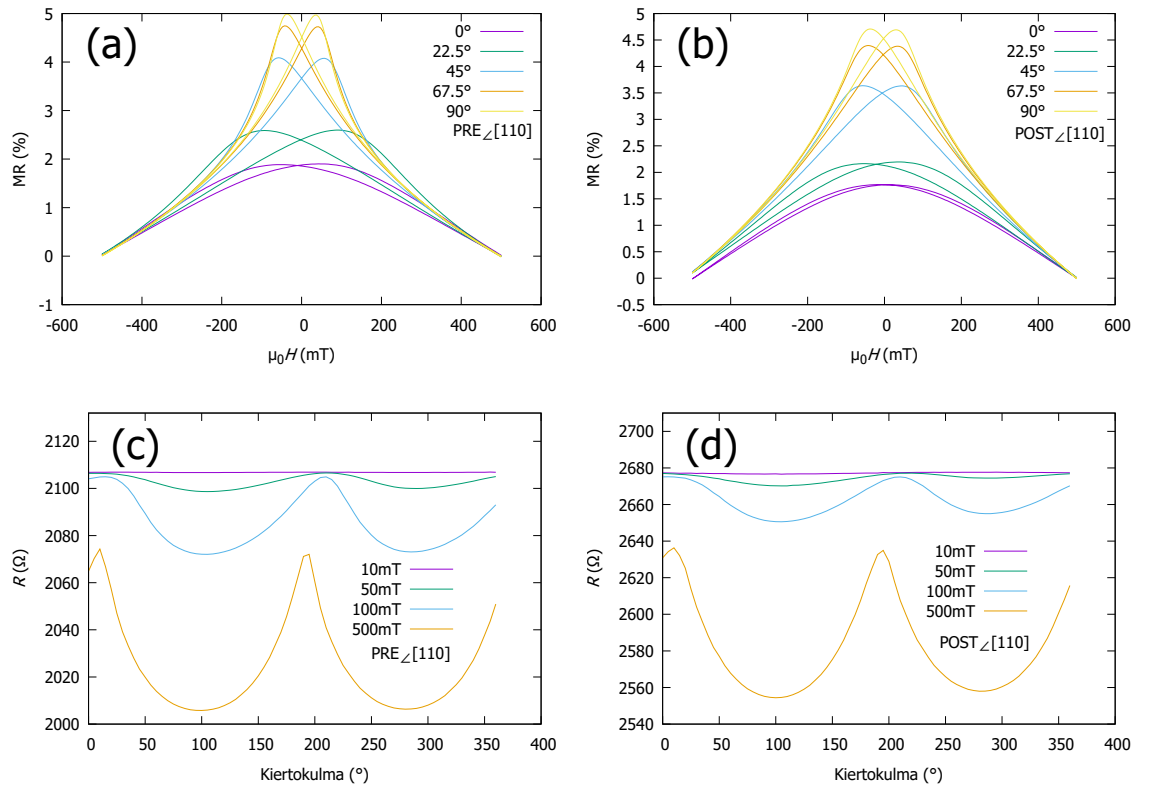
Näyte	$T_{R_{\min}}$ [K]	$H_{R_{\max}}$ 10 K [mT]	$H_{R_{\max}}$ 100 K [mT]
$\text{PRE}_{\angle}[110]$	55,9	36,0	26,2
$\text{POST}_{\angle}[110]$	79,8	33,4	24,5
$\text{PRE}_{\angle}[010]$	57,5	32,1	23,7
$\text{POST}_{\angle}[010]$	77,0	27,6	23,2

magnetoresistanssi on huomattavasti suurempi matalissa lämpötiloissa, jolloin tunnelointi on epätodennäköisempää. Myös aiemmin on todettu, että TMR:n arvo on kääntäen verrannollinen lämpötilaan [35]. Taulukossa IV on myös esitetty $MR(H)$ -kuvaajista määritetyt resistanssimaksimien keskiarvoiset etäisyydet nollakentästä eli $H_{R_{\max}}$ lämpötiloissa 10 K ja 100 K, jotka on laskettu kaavalla

$$H_{R_{\max}} = \frac{H_{R_{\max+}} - H_{R_{\max-}}}{2}, \quad (11)$$

jossa $H_{R_{\max+}}$ on positiivisen kentän resistanssimaksimi ja $H_{R_{\max-}}$ on negatiivisen puolen maksimi. Lasketut arvot ovat verrattavissa kappaleessa 4.3 määritettyihin koersiivikentän arvoihin. Kuvioimattoman kalvon $PRE_{\square}$ koersiivikentän arvo on $\mu_0 H_C = 40,3 \text{ mT}$ ja kuviodun kalvon $PRE_{\angle}$ vastaava arvo $R(H)$ -mittauksista on $H_{R_{\max}} = 36,0 \text{ mT}$. Käsitellyillä kalvoilla vastaavat arvot ovat $\mu_0 H_C = 37,5 \text{ mT}$ ja $H_{R_{\max}} = 33,4 \text{ mT}$, kun tarkastellaan $[010]$ -johdinta. Arvot ovat lähellä toisiaan, ja molemmissa tapauksissa koersiivikentän arvo on noin 12% suurempi kuin resistiivisyyksimittauksissa saatu arvo. Suurempi koersiviteetti kertoo suuremmasta rakenteellisten virheiden määrästä [32] ja resistiivisyyksimittauksen tulokset tukevat tätä. Kenttää vastaan kierretyissä mittauksissa $[010]$ - ja $[110]$ -johdinten välillä ei ollut eroja muussa kuin johdinten resistanssissa, mikä selittyy geometrialla (kuva 18): $[010]$ -johtimet ovat suhteessa pidemmät kuin $[110]$ -johtimet ja resistanssi on näin ollen hieman suurempi.

Magneettisen anisotropian kannalta mielenkiintoisemmat kuvat on esitetty kuvassa 21. Kuvissa (a) ja (b) on kuvattu $[110]$ -johdinten magnetoresistanssi magneettikentän funktiona, kun kalvo on eri asennoissa magneettikentän suhteen: 0° tarkoittaa kalvon (ja johtimen) olevan kohtisuorassa kenttää vasten ja 90° tarkoittaa kalvon olevan yhdensuuntaisesti kentän kanssa. Näistä kuvista huomataan, että johtimen resistanssi (magnetoresistanssi) on huomattavasti suurempi, kun johdin on 90° asennossa. Tämä ilmiö liittyy todennäköisesti johdinten muotoanisotropiaan. Johtimella on magnetisaation helppo akseli johtimen suunnassa, eli johdin



Kuva 21: Näytteiden $\text{PRE}_\perp$ ja $\text{POST}_\perp$ kohtisuorien johdinten $[110]$ mittauksia lämpötilassa 10 K. (a) ja (b) resistiivisyyden kenttäriippuvuus eri kulmien arvoilla. (c) ja (d) resistiivisyyden kulmariippuvuus jatkuvasti kierrettyssä näytteessä välillä $0 - 360^\circ$.

magnetoituu selvästi voimakkaammin, kun se on kentän suuntainen. Vastaavasti heikoiten johdin magnetoituu, kun se on kohtisuorassa kenttää vasten; tämä on siis kovan akselin suunta. Verrattaessa [110] ja [010] (ei esitettynä) johdinten $MR(H)$ -kuvaajia ei eroja juurikaan löydy. Johdin siis magnetoituu yhtä hyvin kidesuunnasta riippumatta. Kenttää vasten tehdyistä mittauksista ei siis tässä työssä voida havaita kiderakenteellista anisotropiaa. Näytteitä $PRE_{\angle}$ ja $POST_{\angle}$ keskenään verrattaessa huomataan, että käsittelemätön kalvo $PRE_{\angle}$ vaikuttaisi magnetoituvan helpommin, varsinkin pienillä kulmilla 0° ja $22,5^{\circ}$, lähellä kohtisuoraa asentoa kentän suhteen. Sama havainto tehtiin toisaalta jo aikaisemmin $R(H)$ -mittauksissa ilman rotaatioita, jolloin näytteen $PRE_{\angle}$ magnetoresistanssiarvot ja $H_{R_{\max}}$ -arvot olivat suuremmat kuin näytteellä $POST_{\angle}$.

Kuvissa 21 (c) ja (d) on esitetty johdinten $PRE_{\angle}[110]$ ja $POST_{\angle}[110]$ resistanssit jatkuvan rotaation ($0-360^{\circ}$) funktiona eri kentän arvoilla 10 mT–500 mT. 500 mT:n käyrästä nähdään hyvin kohdat, joissa resistanssi on maksimissaan ja minimissään. Maksimikohdat vastaavat suurin piirtein kohtia 0° , 180° ja 360° , eli kohtia, joissa kalvon pinnan normaalivektori on yhdensuuntaisesti magneettikentän kanssa. Yksiselkeä syy käyrän muodolle voidaan todeta Lorentzin voimalla: kun johtimessa kulkeva virta on kohtisuorassa kenttää vasten, on virtaa vastustava Lorentzin voima suurimmillaan. Käyrän muotoon voi vaikuttaa myös anisotrooppinen magnetoresistanssi: virran suunnan ja magneettikentän suunnan välinen kulma muuttuu, mikä johtaa resistanssin muuttumiseen. Tietyillä kulmilla johdin pääsee magnetoitumaan helpommin kuin toisilla kulmilla.

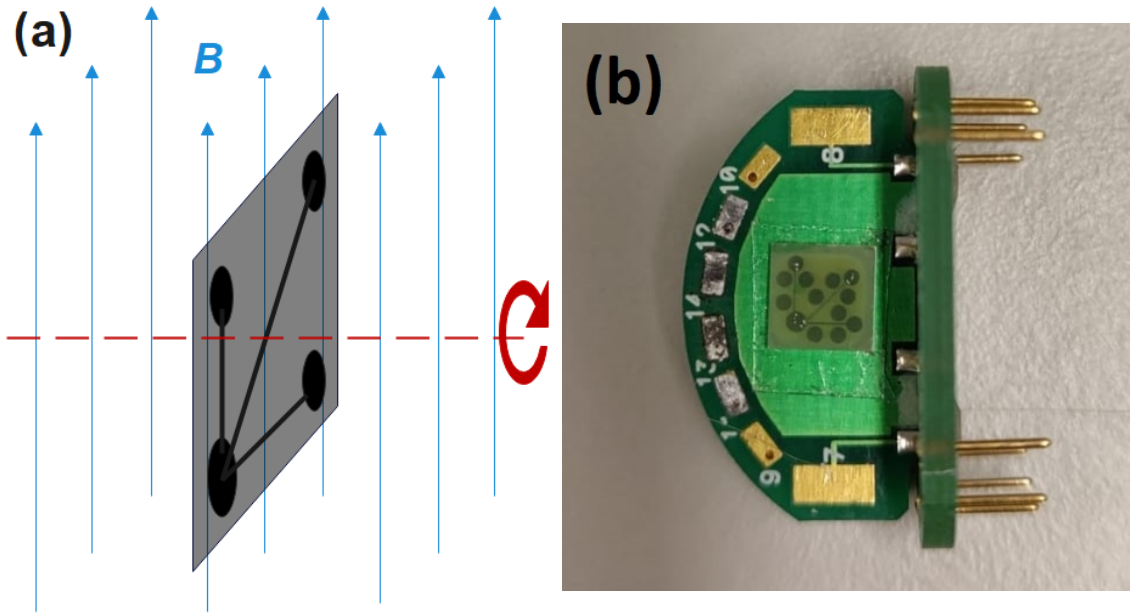
Pienemmillä kentän arvoilla käyrät ovat samanmuotoiset, mutta resistanssin vaihteluväli on pienempi ja maksimikohdat ovat hieman siirtyneet suuremmille aste-lukemille. Resistanssivälin pieneneminen on järkevää, sillä ilman ulkoista magneettikenttää resistanssi olisi vakio kiertokulmasta riippumatta. Toisin sanoen magnetoresistanssi-ilmiö on vahvempi suuremmilla kentillä eikä ilmiötä havaita, jos magneet-

tikenttää ei ole. Maksimien siirtymisen voi selittää anisotrooppinen magnetoresistanssi, sillä virran kulkusuunnan ja magneettikentän välinen kulma muuttuu. Demagnetisaatiotekijä vastustaa magnetisaatiota eli heikentää vastaavaa magneettista momenttia, mutta suurempi kenttä riittää kääntämään magneettisen momentin. Keskenään näytteitä $\text{PRE}_{\angle}[110]$ ja $\text{POST}_{\angle}[110]$ verrattaessa käsitellyllä näytteellä $\text{POST}_{\angle}[110]$ on noin $10\ \Omega$ suurempi resistanssiväli 500 mT:n kentällä. $[010]$ -johtimiin verrattuna tulokset ovat hyvin samankaltaisia, joskin $[010]$ -johtimilla resistanssi on kokonaisuudessa hieman suurempi johtuen johtimen dimensioista.

5.3 Kentän suuntaan kierretyt mittaukset (in-plane)

Magnetoresistanssimittaukset PPMS:llä tehtiin myös kiertämällä näytettä eri tasossa, kentän suunnassa (engl. in-plane). Tässä tapauksessa kalvon pinnan normaali-vektori osoittaa jatkuvasti samaan suuntaan, magneettikenttää vasten kohtisuoraan ja näytettä kierretään tämän vektorin määräämän akselin ympäri. Näytteen kiertosuunta ja työssä käytetty näytteenpidin ovat esitettynä kuvassa 22 (a) ja (b). Näytteille tehtiin samat mittaukset kuin edellä: $R(T)$ - ja $R(H)$ -mittaukset, $R(H)$ -mittaukset eri kiertokulmien arvoilla sekä resistanssin riippuvuus jatkuvan kierron funktiona eri kentissä. $R(T)$ - ja $R(H)$ -mittausten tulokset ovat identtiset luvussa 5.2 kenttää vastaan tehtyjen mittausten kanssa, mikä on järkevää, koska näytettä ei kierretä ja se on molemmissa mittauksissa kentän suunnassa ($[110]$ -johdin yhdensuuntaisena kentän kanssa).

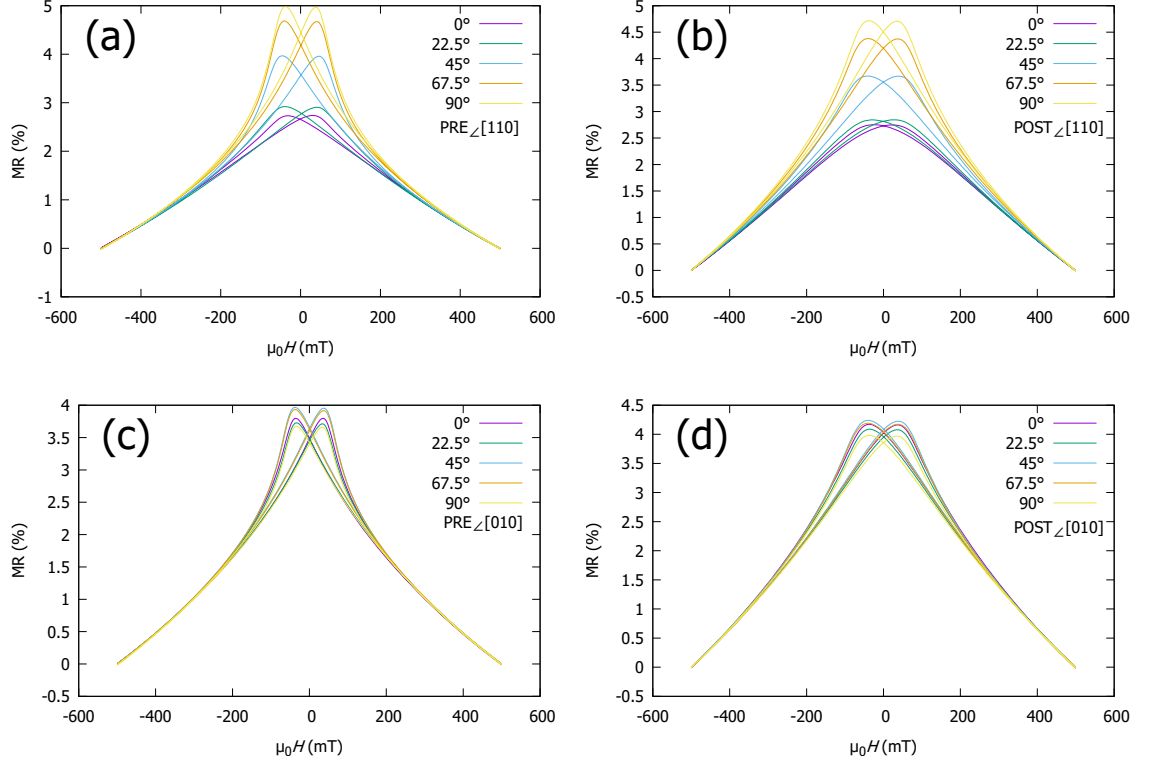
Magnetoresistanssin kenttäriippuvuudet eri kulma-asennoissa kentän suunnassa kierrettäessä johtimille $\text{PRE}_{\angle}[110]$, $\text{PRE}_{\angle}[010]$, $\text{POST}_{\angle}[110]$ ja $\text{POST}_{\angle}[010]$ on esitetty kuvissa 23 (a)–(d). $[110]$ -kidesuunnan johtimilla huomataan suuria eroja resistanssissa eri kulmien arvoilla. Magnetoresistanssi on suurimmillaan, kun johdin on yhdensuuntaisesti kentän kanssa (kuvissa merkitty 90°). Havaitaan siis sama muotoanisotropiasta johtuva ilmiö kuin kenttää vastaan tehdyissä mittauksissa:



Kuva 22: (a) Kentän suunnassa kierretyn kalvon pyörimisakseli ja kiertosuunta sekä (b) työssä käytetty näytteenpidin, jossa näyte $\text{PRE}_{\angle}$.

johtimen magnetisaation helppo akseli on johtimen pituussuunnassa. Toisaalta huomataan, että magnetoresistanssi pysyy korkeampana kuin kenttää vastaan tehdyissä mittauksissa (kuvat 21 (a) ja (b)), kun johdin on kenttää vastaan kohtisuorassa. Tämä selittyy johtimen geometrialla: magnetoiminen on hieman helpompaa, kun johtimen leveys ($100\ \mu\text{m}$) on kentän kanssa samassa tasossa kuin tapauksessa, jossa johtimen paksuus ($120\ \text{nm}$) on kentän kanssa samassa tasossa.

Kuvista 23 (c) ja (d) havaitaan, että $[010]$ -suunnan johtimien kulmariippuvuus on huomattavasti pienempi kuin $[110]$ -johtimen. Tämä on hyvin mielenkiintoista, sillä johtimet ovat käytännössä identtiset, mutta eri SFMO:n kidesuuntiin orientoituneet. Tämän tuloksen perusteella on mahdollista, että SFMO:lla on kiderakenteellista anisotropiaa ja johtimen kidesuunnalla on merkitystä magnetoresistanssin suuruuteen. On kuitenkin huomioitava mittausjärjestelyn olevan sen mukainen, että $[110]$ - ja $[010]$ -johtimien mittaukset eivät kata täysin samoja kulmia magneettikentän suhteen. Tällä tarkoitetaan sitä, että $[110]$ -johtimen ollessa 0° -asennossa $[010]$ -johdin on samassa asennossa 45° -kohdassa. Tällöin $[110]$ -johtimen kattaessa kulmat

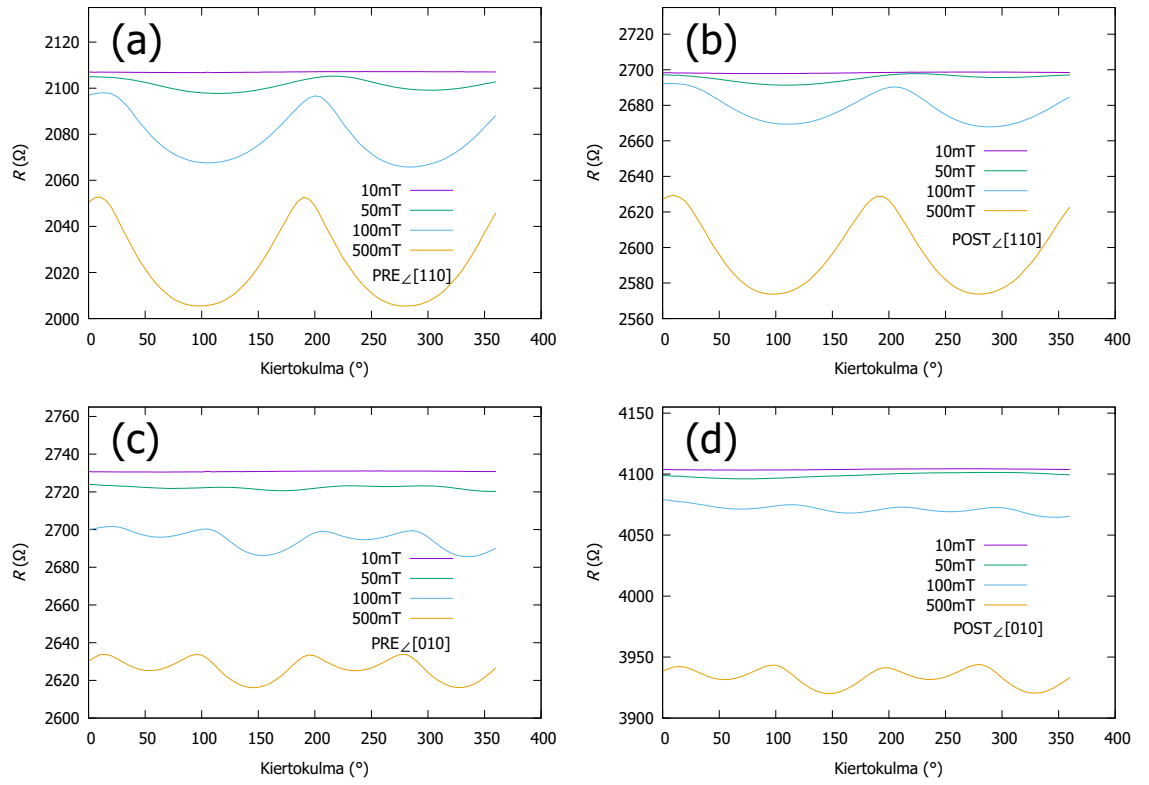


Kuva 23: MR(H)-mittausten tulokset $[110]$ -johtimille (a) ja (b) sekä $[010]$ -johtimille (c) ja (d). Mittaukset tehtiin 10 K lämpötilassa.

$0^\circ - 90^\circ$ $[010]$ -johdin kattaa vain kulmat $45^\circ - 135^\circ$. $[010]$ -johdin ei siis mittauksen aikana käy asennossa, jossa se on magneettikentän kanssa kohtisuorassa, minkä takia käyrät kuvissa 23 (c) ja (d) eroavat huomattavasti kuvien (a) ja (b) käyristä.

Resistanssin muutokset jatkuvan kierron funktiona eri kentissä on esitetty kuvajissa 24 (a)–(d). (a) ja (b)-kuvissa nähdään $[110]$ -johtimilla samankaltainen 180° riippuvuus kuin kenttää vastaan kierretyissä mittauksissa. Resistanssi on siis maksimissaan noin kohdissa 0° , 180° ja 360° , mikä liittyy Lorentzin voimaan ja anisotrooppiseen magnetoiresistanssiin.

(c) ja (d)-kuvissa on esitetty samat mittaukset $[010]$ -johtimille. 500 mT kentän mittauksista nähdään, että taustalla on samanlainen 180° riippuvuus: syvimät minimi näkyvät kohdissa 135° ja 315° , eli kohdissa, joissa johdin on yhdensuuntainen kentän kanssa. Jotta tulokset olisivat $[110]$ -johtimien kanssa samankaltaiset, tulisi



Kuva 24: Resistanssin riippuvuus kiertokulmasta -mittausten tulokset [110]-johtimille (a) ja (b) sekä [010]-johtimille (c) ja (d) eri kenttien arvoilla. Mittaukset tehtiin 10 K lämpötilassa.

resistanssien maksimit olla 90° päässä näistä minimeistä, eli kohdissa 45° ja 225° . Huomataan kuitenkin, että näihin kohtiin on (edellisistä tuloksista poiketen) muodostunut paikalliset resistanssin minimi. Toisin sanoen $[010]$ -johtimen resistanssi ei ole maksimissaan johtimen ollessa kohtisuorassa kenttää vasten. Tämä on hyvin mielenkiintoista, sillä tulosta ei voida nyt selittää Lorentzin voiman avulla.

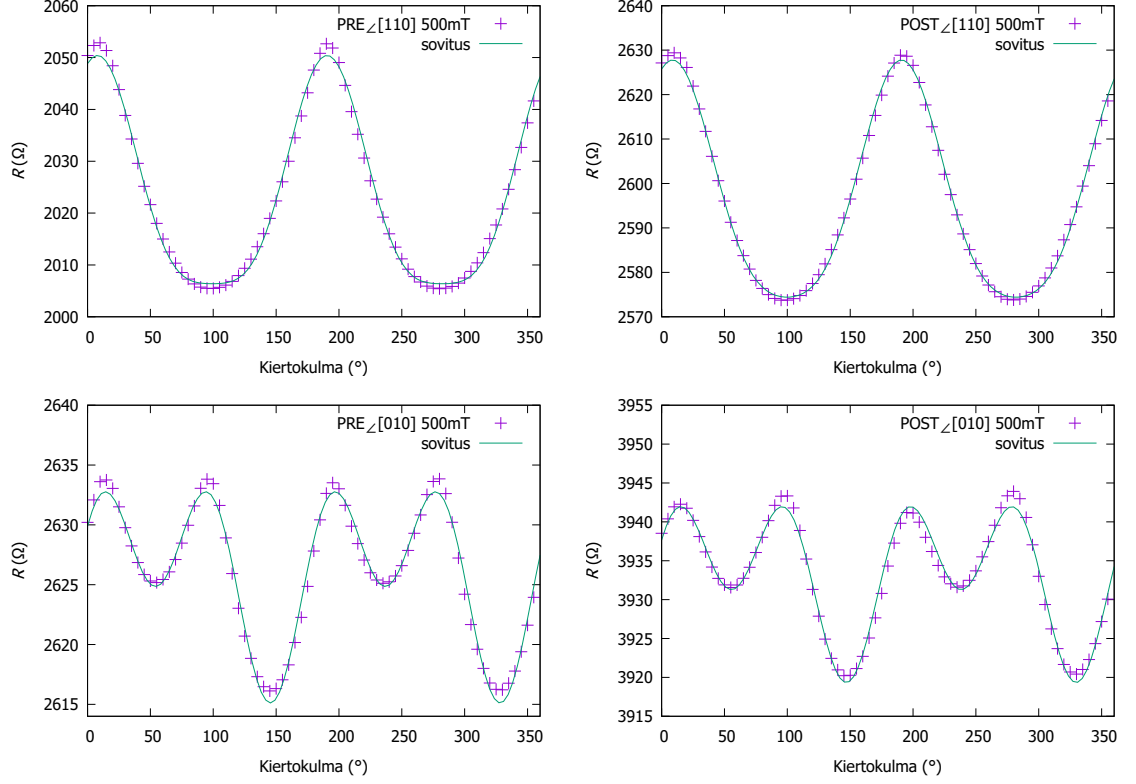
5.4 Fenomenologinen malli

"In-plane"-mittauksissa havaittiin, että eri kidesuuntien mukaisten johtimien resistanssit käyttäytyvät eri tavalla virran ja magneettikentän välisen kulman muuttuessa. Resistanssin riippuvuutta kiertokulmasta on aiemmin tutkittu muun muassa LSMO:lla [36] ja LCMO:lla [37, 38]. Li et al. [38] esittivät vuonna 2010 resistanssin kulmariippuvuudelle fenomenologisen mallin, joka on muotoa

$$R_{xx} = C_0'' + C_1'' \cos 2\phi_M + C_2'' \cos 4\phi_M + C_m \sin 2\phi_M, \quad (12)$$

jossa $\phi_M = \phi - 45^\circ$, C_1'' ja C_2'' ovat LCMO:n rakenteesta johdettuja vakioita, C_0'' kertoo resistanssin tason ja C_m on korjaustermin kerroin. LCMO:n rakenne on perovskiitti, joten malli saattaa toimia myös SFMO:lle.

Käyrille 500 mT kentässä tehtiin sovitus kaavalla (12), ja sovitukset on esitetty kuvassa 25. Taulukossa V on esitetty sovitusparametrit. Sovitusta tehdessä tuli huomioida koejärjestelystä aiheutunut noin 10 asteen systemaattinen virhe, joka poistettiin yksinkertaisesti siirtämällä dataa x -akselilla sovitusparametriä käyttämällä tämä astemäärä. Huomataan, että fenomenologinen malli sopii myös SFMO:lle ainakin tässä tapauksessa: kaavan (12) funktio saadaan sovitettua hyvin dataan. C_1'' - ja C_2'' -arvot $[110]$ -johtimille ovat samankaltaiset, mikä on järkevää, sillä kuvaajat ovat hyvin samanmuotoiset. $[010]$ -johtimille vastaavat arvot ovat sen sijaan melko kaukana toisistaan, jopa erimerkkiset. Sekä $[110]$ - että $[010]$ -johtimilla huomataan, että magnetisaatiolla on helppo akseli tilanteessa, jossa johdin on yhdensuuntainen kentän kanssa, eli tällöin resistanssi on minimissään. $[010]$ -johtimet magnetoi-



Kuva 25: Kaavan 12 mukainen sovitus näytteille $\text{PRE}_{\angle[110]}$, $\text{POST}_{\angle[110]}$, $\text{PRE}_{\angle[010]}$ ja $\text{POST}_{\angle[010]}$ käyriin 500 mT kentässä.

tuvat kuitenkin hyvin myös 90 asteen kulmassa kenttään nähden, toisin kuin [110]-johtimet, joilla on tässä kohtaa magnetisaation kova akseli. Tämä kertoo siitä, että [010] ja sitä vastaavat 4-kertaisen symmetrian kidesuunnat ovat SFMO:lle magnetisaation helpot suunnat. [110]-suuntaisella johtimella ei havaita tätä oletettavasti kiderakenteellisesta anisotropiasta aiheutuvaa negatiivista magnetoresistanssia, vaan sillä havaitaan vain enimmäkseen muodosta aiheutuvaa magnetoresistanssia. Tästä voidaan päätellä, että [110] ja sitä vastaavat 4-kertaisen symmetrian kidesuunnat ovat SFMO:lla magnetisaation kovat suunnat.

Magnetoresistanssin anisotrooppisuus voi aiheutua polun pituuden vaikutuksesta (engl. path-length effect), Fermipintailmiöstä (engl. Fermi surface effect) tai spin-ratakytkennästä aiheutuvasta sironta-anisotropiasta (engl. scattering anisotropy) [37]. Polun pituuden aiheuttama anisotropia sisältää Lorentzin voimasta sekä

Taulukko V: Kaavan 12 sovitusparametrit näytteiden $\text{PRE}_\angle[110]$, $\text{POST}_\angle[110]$, $\text{PRE}_\angle[010]$ ja $\text{POST}_\angle[010]$ resistanssin riippuvuus kiertokulmasta mittauksiin 500 mT kentässä.

Näyte	C_0'' [Ω]	C_1'' [Ω]	C_2'' [Ω]
$\text{PRE}_\angle[110]$	2020	-22, 0	5, 02
$\text{POST}_\angle[110]$	2600	-26, 7	4, 61
$\text{PRE}_\angle[010]$	2630	4, 87	-6, 15
$\text{POST}_\angle[010]$	3930	-5, 97	-8, 05

niin sanotusta "domain drag"-ilmiöstä, joka pidentää myös polkua johtuen virran suunnan muutoksista. Fermipintailmiö voi aiheuttaa voimakkaan AMR:n puhtailla metalleilla korkeissa magneettikentissä. Tämä tapahtuu, kun magneettikentän kulma aiheuttaa Fermipinnan kierron johtoelektronin ympäri liikemääräavaruudessa (engl. momentum space).

O'Donnell et al. [37] esittivät, että LCMO:lla AMR johtuu spin-ratakytkennästä johtuvasta orbitaalien muodonmuutoksista. Magnetisaation kiertoliike muokkaa jatkuvasti mangaanin d -orbitaaleja ja hapen s -orbitaaleja LCMO:lla johtuen spin-ratavuorovaikutuksesta. Vierekkäisten Mn- ja O-ionien orbitaalien lomittaisuus muuttuu kierron aikana, mikä vaikuttaa elektronien hyppytodennäköisyydestä (engl. hopping probability) aiheutuvaan johtavuuteen [37, 38]. On mahdollista, että sama spin-ratavuorovaikutus aiheuttaa myös SFMO:lla molybdeenin d -orbitaalien, raudan d -orbitaalien ja hapen s -orbitaalien muodonmuutoksia. Tämä saattaisi selittää SFMO:n anisotrooppisen magnetoresistanssin, joka huomataan "in-plane"-mittausten eri kidesuuntien johtimilla, kun johtimen ja magneettikentän välinen kulma muuttuu.

6 Yhteenveto

Työssä optimoitiin SFMO-ohutkalvojen lämpökäsittely käyttäen hyväksi edellisten kokeiden kalvoja. Jotta vertailu oli mahdollisimman luotettavaa, kalvot halkaistiin neljään osaan ja niiden kriittisiä lämpötiloja verrattiin keskenään. Huomattiin, että tyhjiökammion maksimilämpötila 500°C ja yhden tunnin käsittely antavat parhaan parannuksen kalvon Curie-lämpötilaan.

Työssä valmistettiin neljä SFMO-kalvoa laserhöyrystysmenetelmällä, joista kahdelle tehtiin lämpökäsittely ja kaksi jätettiin käsittelemättömäksi. Toiselle käsitelylle ja toiselle käsittelemättömälle kalvolle tehtiin fotolitografialla kuviointi, jossa on tarkasteltavat $100\text{ }\mu\text{m}$ johtimet SFMO:n kidesuuntiin $[110]$ ja $[010]$.

Kuvioimattomille kalvoille tehtiin rakenteelliset mittaukset Empyrean-röntgen-diffraktometrillä ja magneettiset mittaukset SQUID-magnetometrillä. Rakenteellisten mittausten avulla määritettiin näytteiden hilaparametrit, joista ei löytynyt keskinäisiä eroja. Magneettisista mittauksesta huomattiin käsittelyn kohottaneen toisen näytteen Curie-lämpötilaa sekä saturaatio- ja remanenssimagnetisaatioita. Aiempien tutkimusten mukaan happivakanssien lisääminen nostaa Curie-lämpötilaa, mutta laskee saturaatiomagnetisaatiota, joten on hieman yllättävää, että myös saturaatiomagnetisaatio on kasvanut käsittelyssä.

Kuvioitujen kalvojen johtimien resistiivisyyttä tutkittiin magneettikentässä PPMS:llä. Kalvoja kierrettiin magneettikenttää vastaan ja kentän suuntaisesti. Kentän vastaisissa mittauksissa huomattiin Lorentzin voimasta aiheutuva magneettinen muotoanisotropia, joka on johtimille esitetty myös kirjallisuudessa. Kentän suunnassa tehdyistä mittauksista havaittiin johtimien kiderakenteellinen anisotropia, eli eri kidesuunnan johtimet magnetoituivat eri tavalla kulmaa muutettaessa. $[110]$ -johtimella oli 180° -symmetria kun resistanssia mitattiin kiertokulman funktiona, mutta $[010]$ -johtimella muodostui paikallisia resistanssin minimikohtia paikkoihin, joissa $[110]$:lla oli maksimit. Vastaava kulmariippuvuus on aiemmin havaittu

LSMO:lla ja LCMO:lla ja sille on myös esitetty fenomenologinen malli. Tässä työssä hyödynnettiin mallia, ja sen avulla dataan saatiin sovitettua funktio. Havaittu AMR saattaa johtua molybdeenin ja raudan d -orbitaalien sekä hapen s -orbitaalien muodonmuutoksista kun virran ja magneettikentän välinen kulma muuttuu. Orbitaalien muodonmuutos vaikuttaa elektronien hyppytodennäköisyyteen ja näin ollen myös johtavuuteen.

Tulevaisuuden tutkimuskohteita voisi olla muun muassa kalvojen happikäsittely samankaltaisella koejärjestelyllä, jota tässä työssä käytettiin. Myös magnetoresistanssimittauksia voitaisiin laajentaa, jotta kaikki kulmat tulisi huomioiduksi $R(H)$ -mittauksissa. Kentän suuntaisia mittauksia voisi muutenkin laajentaa, sillä resistanssin käyttäytymistä kiertokulman suhteen ei osata täysin vielä selittää. Spinventtiilien kannalta SFMO vaikuttaa sopivalta materiaaalilta ja tulevaisuudessa SFMO saattaakin olla suuressa roolissa spintroniikan materiaalina.

Viitteet

- [1] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials* (Cambridge University Press, 2009).
- [2] J. Dho ja N. H. Hur, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **318**, 23 (2007).
- [3] S. Valencia, L. Balcells, B. Martínez ja J. Fontcuberta, *Journal of Applied Physics* **93**, 8059 (2003).
- [4] I. Angervo, M. Saloaro, H. Huhtinen ja P. Paturi, *Applied Surface Science* **422**, 682 (2017).
- [5] C. Du, R. Adur, H. Wang, A. J. Hauser, F. Yang ja P. C. Hammel, *Physical Review Letters* **110**, 147204 (2013).
- [6] M. Saloaro, *The Role of Structural Imperfections Sr₂FeMoO₆ Thin Films* (Annales Universitatis Turkuensis, 2015).
- [7] M. Getzlaff, *Fundamentals of Magnetism* (Springer, 2008).
- [8] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. V. Dau ja F. Petroff, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
- [9] I. Zutic, J. Fabian ja S. D. Sarma, *Reviews of Modern Physics* **76**, 323 (2004).
- [10] R. L. Stamps, *Journal of Physics D: Applied Physics* **33**, R247 (2000).
- [11] K. He, Y. Wang ja Q. K. Xue, *National Science Review* **1**, 38 (2014).
- [12] J. B. Yau, X. Hong, A. Posadas, C. H. Ahn, W. Gao, E. Altman, Y. Bason, L. Klein, M. Sidorov ja Z. Krivokapic, *Journal of Applied Physics* **102**, 103901 (2007).
- [13] M. Egilmez, K. H. Chow ja J. A. Jung, *Modern Physics Letters B* **25**, 697 (2011).
- [14] J. N. Eckstein, I. Bozovic, J. O'Donnell, M. Onellion ja M. S. Rzchowski, *Applied Physics Letters* **69**, 1312 (1996).
- [15] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura ja Y. Tokura, *Nature* **395**, 677 (1998).
- [16] I. Angervo, *Surface and Bulk Analysis of Sr₂FeMoO₆ Thin Films - Sr₂FeMoO₆ Based Spin Valve Prototype* (Annales Universitatis Turkuensis, 2020).
- [17] S. Nakamura ja K. Oikawa, *Journal of the Physical Society of Japan* **72**, 3123 (2003).

- [18] A. K. Azad, S. G. Eriksson, M. Tseggai, A. Eriksson ja A. Khan, *Journal of Solid State Chemistry* **179**, 1303 (2006).
- [19] V. M. Longo, M. das Graça Sampaio Costa, A. Z. Simões, I. L. V. Rosa, C. O. P. Santos, J. Andrés, E. Longo ja J. A. Varela, *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**, 7566 (2010).
- [20] M. Saloaro, H. Deniz, H. Huhtinen, H. Palonen, S. Majumdar ja P. Paturi, *Journal of Physics: Condensed Matter* **27**, 386001 (2015).
- [21] D. Stoeffler ja S. Colis, *Journal of Physics: Condensed Matter* **17**, 6415 (2005).
- [22] L. H. Yang, *Half-metallic Materials and Their Properties*, 1st ed. (Imperial College Press, 2013).
- [23] D. D. Sarma, E. V. Sampathkumaran, S. Ray, R. Nagarajan, S. Majumdar, A. Kumar, G. Nalini ja T. N. G. Row, *Solid State Communications* **114**, 465 (2000).
- [24] M. Saloaro, M. Hoffmann, W. A. Adeagbo, S. Granroth, H. Deniz, H. Palonen, H. Huhtinen, S. Majumdar, P. Laukkanen, W. Hergert, A. Ernst ja P. Paturi, *ACS Applied Materials and Interfaces* **8**, 20440 (2016).
- [25] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed. (John Wiley Sons, Inc, 2005).
- [26] B. D. Cullity, *Elements of x-ray diffraction*, 2nd ed. (Addison-Wesley Publishing Company, Inc, 1978).
- [27] Y. Chen, M. F. Morris, B. Obradovic, G. Wang, D. Li, A. F. Tasch ja J. S. Swinnea, *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing* **13**, 243 (2000).
- [28] M. Buchner, K. Höfler, B. Henne, V. Ney ja A. Ney, *Journal of Applied Physics* **124**, 161101 (2018).
- [29] J. Clarke ja A. I. Braginski, *The SQUID Handbook* (WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, 2004), Vol. 1.
- [30] H. Wu, Y. Ma, Y. Qian, E. Kan, R. Lu, Y. Liu, W. Tan, C. Xiao ja K. Deng, *Solid State Communications* **177**, 57 (2014).
- [31] I. Angervo, M. Saloaro, H. Palonen, H. Huhtinen, P. Paturi, T. Mäkelä ja S. Majumdar, *Applied Surface Science* **589**, 152854 (2022).
- [32] D. C. Jiles ja D. L. Atherton, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **61**, 48 (1986).
- [33] A. Venimadhav, F. Sher, J. P. Attfield ja M. G. Blamire, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **269**, 101 (2004).

- [34] T. Manako, M. Izumi, Y. Konishi, K. I. Kobayashi, M. Kawasaki ja Y. Tokura, Applied Physics Letters **74**, 2215 (1999).
- [35] T. Hagler, R. Kinder ja G. Bayreuther, Journal of Applied Physics **89**, 7570 (2001).
- [36] Y. Bason, J. Hoffman, C. H. Ahn ja L. Klein, Physical Review B **79**, 092406 (2009).
- [37] J. O'Donnell, J. N. Eckstein ja M. S. Rzchowski, Applied Physics Letters **76**, 218 (2000).
- [38] J. Li, S. L. Li, Z. W. Wu, S. Li, H. F. Chu, J. Wang, Y. Zhang, H. Y. Tian ja D. N. Zheng, Journal of Physics Condensed Matter **22**, 146006 (2010).