



Rozprawa doktorska

Multiferroiczne złącza tunelowe oparte na
BTO/LSMO sterowane prądem spinowym

Jakub Pawlak

Promotor: prof. dr hab. inż. Marek Przybylski

Drugi promotor: prof. dr hab. Witold Piskorz

Kraków, 2023

Oświadczenie autora rozprawy:

Oświadczam, świadomy odpowiedzialności karnej za poświadczenie nieprawdy, że niniejszą pracę doktorską wykonałem osobiście i samodzielnie, i że nie korzystałem ze źródeł innych niż wymienione w pracy.

data, podpis autora

Oświadczenie promotora rozprawy:

Niniejsza rozprawa jest gotowa do oceny przez recenzentów.

data, podpis promotora rozprawy

data, podpis drugiego promotora rozprawy

Podziękowania

Niniejsza praca nie mogłaby powstać bez wsparcia mojej Narzeczonej oraz Rodziny, za co im szczególnie dziękuję.

Serdeczne podziękowania składam mojemu promotorowi, Panu Profesorowi dr. hab. inż. Markowi Przybylskiemu, za opiekę merytoryczną podczas tworzenia rozprawy doktorskiej, jak i całego doktoratu.

Serdeczne dziękuję także mojemu drugiemu promotorowi, Panu Profesorowi dr. hab. Witoldowi Piskorzowi, za wsparcie merytoryczne i naukową współpracę.

Dziękuję Panu dr. inż. Antoniemu Żywczakowi za wdrożenie mnie do pracy badawczej w ACMiN oraz pomoc w przeprowadzaniu eksperymentów, w szczególności na początku doktoratu.

Podziękowania kieruję dla profesora AGH dr. hab. inż. Witolda Skowrońskiego oraz dla profesora AGH dr. hab. inż. Zbigniewa Mitury za owocną współpracę naukową.

Dziękuję także profesorowi IFM PAN dr. hab. Piotrowi Kuświkowi za ciepłe przyjęcie na stażu naukowym w Instytucie Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu oraz współpracę w wytwarzaniu próbek.

Wyrazy wdzięczności składam licznym Koleżankom i Kolegom, z którymi w podczas doktoratu nawiązałem współpracę. Za pomoc w badaniach, wykonaniu pomiarów oraz merytoryczne dyskusje, wzbogacające moją wiedzę, a niniejszą pracę o różnorodność technik badawczych, dziękuję: dr inż. Marcie Gajewskiej, dr. inż. Jarosławowi Kanakowi, dr. inż. Grzegorzowi Szwachcie, mgr. inż. Łukaszowi Kokoszy, dr inż. Mariannie Marciszko-Wiąckowskiej, dr. inż. Grzegorzowi Ciosowi, dr. Hubertowi Głowińskiemu, dr. Michałowi Szuwarzyńskiemu oraz mgr. inż. Stanisławowi Łazarskiemu.

Praca powstała przy wsparciu finansowym w wyniku realizacji projektu badawczego finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki:

Grant Preludium 14 o tytule „Podwójne złącze tunelowe”, którego autor był kierownikiem, nr UMO-2017/27/N/ST5/01635,

oraz Narodowego Centrum Badań i Rozwoju:

jako uczestnik projektu: Interdyscyplinarne Środowiskowe Studia Doktoranckie „Fizyczne, Chemiczne i Biofizyczne Podstawy Nowoczesnych Technologii i Inżynierii Materiałowej” (FCB) finansowane są ze środków Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój (POWER), nr EU Project POWR.03.02.00-00-I004/16,

a także grantu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego:

„Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza” AGH.

W badaniach wykorzystano infrastrukturę badawczą Akademickiego Centrum Materiałów i Nanotechnologii AGH.

Używane skróty:

W niniejszej pracy, w przypadku niektórych sformułowań, użyto anglojęzycznych nazw ze względu na rzadkie stosowanie polskich odpowiedników w środowisku naukowym.

ACMiN	-	Akademickie Centrum Materiałów i Nanotechnologii AGH
AFM	ang. Atomic Force Microscopy	Mikroskopia sił atomowych
AFM1, AFM2	-	Oznaczenia różnego typu substytucji antyferromagnetycznego LSMO stosowanych w obliczeniach DFT
AHE	ang. Anomalous Hall Effect	Anomalny efekt Halla
AMR	ang. Anisotropic Magnetoresistance	Anizotropowy magnetoopór
Arb.U.	ang. Arbitrary Unit	Jednostka arbitralna
BFO	-	BiFeO ₃
BTO	-	BaTiO ₃
CMR	ang. Colossal Magnetoresistance	Kolosalny magnetoopór
CPU	ang. Central Processing Unit	Procesor komputerowy
DC	ang. Direct Current	Prąd stały
DFT	ang. Density Functional Theory	Teoria funkcjonału gęstości
DME	ang. Domain Matching Epitaxy	Wzrost warstw z dopasowaniem domenowym
DRAM	ang. Dynamic Random Access Memory	Pamięć dynamiczna, pamięć komputerowa RAM
EBSD	ang. Electron backscattering Diffraction	Dyfrakcja elektronów rozproszonych wstecznie
FeFET	ang. Ferroelectric Field Effect Transistor	Pamięć bazująca na ferroelektrycznym tranzystorze polowym
FeRAM	ang. Ferroelectric RAM	Feroelektryczna odmiana pamięci RAM
FM1, FM2	-	Oznaczenia różnego typu substytucji ferromagnetycznego LSMO stosowanych w obliczeniach DFT
FMR	ang. Ferromagnetic Resonance	Rezonans ferromagnetyczny
FSD	ang. Forward Scatter Detector	Detektor rozproszonych elektronów w systemie EBSD
FTJ	ang. Ferroelectric Tunnel Junction	Feroelektryczne złącze tunelowe
GMR	ang. Giant Magnetoresistance	Gigantyczny magnetoopór

GPU	ang. Graphics Processing Unit	Procesor graficzny
HDD	ang. Hard Disk Drive	Dysk twardy
HE	ang. Hall Effect	Efekt Halla
ISHE	ang. Inverse Spin Hall Effect	Odwrotny spinowy efekt Halla
LLGS	ang. Landau-Lifschitz-Gilbert-Slonczewski Equation	równanie Landaua-Lifszycy-Gilberta-Słonzewskiego
LSMO	-	$\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$
MERAM	ang. Magnetoelectric RAM	Magnetoelektryczna odmiana pamięci RAM
MESO	ang. Magnetoelectric Spin-Orbit Memory	Pamięć bazująca na efekcie magnetoelektrycznym i sprzężeniu spin-orbita
MFTJ	ang. Multiferroic Tunnel Junction	Multiferroiczne złącze tunelowe
MRAM	ang. Magnetic RAM	Magnetyczna odmiana pamięci RAM
MTJ	ang. Magnetic Tunnel Junction	Magnetyczne złącze tunelowe
PFM	-	Oznaczenia uporządkowania paramagnetycznego LSMO stosowanego w obliczeniach DFT
PLD	ang. Pulsed Laser Deposition	Technika osadzania warstw metodą ablacji laserowej
PMA	ang. Perpendicular Magnetic Anisotropy	Prostopadła anizotropia magnetyczna
PZT		$\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$
RAM	ang. Random-Access Memory	Pamięć o dostępie swobodnym, pamięć komputerowa
ReRAM	ang. Resistive RAM	Odmiana pamięci RAM bazująca na zmianie oporu materiału
RHEED	ang. Reflection High-Energy Electron Diffraction	Technika dyfrakcyjna wysokoenergetycznych elektronów
RKKY	ang. Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida Interaction	Oddziaływanie Rudermana-Kittela-Kasuya-Yosidy
RT	ang. Room Temperature	Temperatura pokojowa
SHE	ang. Spin Hall Effect	Spinowy efekt Halla
SMR	ang. Spin Hall Magnetoresistance	Spinowy magnetoopór Halla
SO	ang. Spin-Orbit Interaction	Oddziaływanie spin-orbita
SOT	ang. Spin-Orbit Torque	Efekt Spin-Orbit Torque
SOT-FMR	ang. Spin-Orbit Torque Ferromagnetic Resonance	Rezonans ferromagnetyczny z efektem Spin-Orbit Torque
ST-FMR	ang. Spin-Torque Ferromagnetic Resonance	Rezonans ferromagnetyczny z efektem spinowego momentu siły

STO	-	SrTiO ₃
STT	ang. Spin Transfer Torque	Efekt spinowego transferu momentu siły
TEM	ang. Transmission Electron Microscopy	Transmisyjna mikroskopia elektronowa
TER	ang. Tunneling Electroresistance	Efekt tunelowego elektrooporu
TMO	ang. Transition metal oxides	Tlenki metali przejściowych
TMR	ang. Tunneling Magnetoresistance	Tunelowy magnetoopór
UV	ang. Ultraviolet	Światło ultrafioletowe
VCMA	ang. Voltage-Controlled Magnetic Anisotropy	Anizotropia magnetyczna sterowana napięciem
VNA-FMR	ang. Vector Network Analyzer Ferromagnetic Resonance	Technika rezonansu ferromagnetycznego
VSM	ang. Vibrating-Sample Magnetometer	Magnetometria wibracyjna
XRD	ang. X-Ray Diffraction	Dyfraktometria rentgenowska
XRR	ang. X-Ray Reflectivity	Reflektometria rentgenowska
YBCO	-	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}

Spis publikacji stanowiących integralną część rozprawy doktorskiej:

- [A1] J. Pawlak, M. Przybylski, Z. Mitura, *An Analysis of Kikuchi Lines Observed with a RHEED Apparatus for a TiO₂-Terminated SrTiO₃ (001) Crystal*, *Materials* 14 (22), 7077 (2021).
- [A2] J. Pawlak, A. Żywczak, J. Kanak, M. Przybylski, *Surface-Step-Induced Magnetic Anisotropy in Epitaxial LSMO Deposited on Engineered STO Surfaces*, *Materials* 13 (18), 4148 (2020).
- [A3] J. Pawlak, A. Żywczak, G. Szwachta, J. Kanak, M. Gajewska, M. Przybylski, *Structure and magnetism of LSMO/BTO/MgO/LSMO multilayers*, *Acta Phys. Pol. a* 133, 548-551 (2018).
- [A4] J. Pawlak, W. Skowroński, A. Żywczak, M. Przybylski, *Room-Temperature Multiferroicity and Magnetization Dynamics in Fe/BTO/LSMO Tunnel Junction*, *Advanced Electronic Materials* 8 (1), 2100574 (2022).
- [A5] J. Pawlak, W. Skowroński, Piotr Kuświk, Marta Gajewska, Fèlix Casanova, Marek Przybylski, *Spin Hall Induced Magnetization Dynamics in Multiferroic Tunnel Junction*, wysłana do redakcji, dostępna w repozytorium ArXiv (2023).

Pozostały dorobek naukowy niebędący częścią rozprawy doktorskiej:

- [B1] Ł. Jarosiński, J. Pawlak*, SKJ Al-Ani, *Inverse logarithmic derivative method for determining the energy gap and the type of electron transitions as an alternative to the Tauc method*, *Optical Materials* 88, 667-673 (2019).
- [B2] P.A. Krawczyk, M. Jurczyszyn, J. Pawlak, W. Salamon, et al., *High-Entropy Perovskites as Multifunctional Metal Oxide Semiconductors: Synthesis and Characterization of (Gd_{0.2}Nd_{0.2}La_{0.2}Sm_{0.2}Y_{0.2}) CoO₃*, *ACS Applied Electronic Materials* 2 (10), 3211-3220 (2020).
- [B3] Ł. Kokosza, J. Pawlak, Z. Mitura, M. Przybylski, *Simplified determination of RHEED patterns and its explanation shown with the use of 3D computer graphics*, *Materials* 14 (11), 3056 (2021).
- [B4] A. Kryshnal, M. Mielczarek, J. Pawlak, *Effect of electron beam irradiation on the temperature of single AuGe nanoparticles in a TEM*, *Ultramicroscopy* 233, 113459 (2022)
- [B5] W. Salamon, Ł. Gondek, J. Kanak, M. Sikora, J. Pawlak, M. Szuwarzyński et al., *Self-assembled epitaxial BiFeO₃ nanostructures as a tailored platform for vertically aligned nanocomposites development*, *Applied Surface Science* 607, 154928 (2023).

Spis treści

1. Cele pracy.....	13
2. Wstęp.....	14
3. Przegląd stanu wiedzy	16
3.1. Spintronika.....	17
3.2. Magnetyczne złącze tunelowe (MTJ).....	21
3.2.1. Magnetyzm elektrod.....	21
3.2.2. Magnetyzm elektrod a ich struktura elektronowa.....	25
3.2.3. Tunelowy magnetoopór (TMR).....	28
3.3. Złącza sterowane z wykorzystaniem Spin-Transfer Torque (STT).....	33
3.3.1. Dynamika magnetyzacji.....	33
3.3.2. Efekt Spin-Transfer Torque.....	36
3.4. Złącza sterowane z wykorzystaniem Spin-Orbit Torque (SOT).....	38
3.4.1. Sprzężenie spin-orbita.....	38
3.4.2. Spinowy efekt Halla	40
3.4.3. Efekt Spin-Orbit Torque.....	43
3.5. Ferroelektryczne złącze tunelowe (FTJ).....	46
3.5.1. Ferroelektryczność	46
3.5.2. Tunelowy elektroopór TER.....	48
3.6. Multiferroiczne złącze tunelowe (MFTJ).....	55
3.6.1. Materiały wykorzystywane w multiferroicznych złączach tunelowych.....	59
3.6.2. Właściwości manganianu lantanu domieszkowanego strontem (LSMO)	62
3.6.3. Właściwości tytanianu baru BaTiO ₃ (BTO).....	68
4. Techniki badawcze	71
4.1. Technika ablacji laserowej PLD wraz z techniką dyfrakcyjną RHEED	72
4.2. Cleanroom w ACMiN	75
4.3. Magnetometria VSM.....	76
4.4. Pomiary magnetotransportowe	78
4.5. Rezonans ferromagnetyczny (FMR)	80
4.5.1. Vector Network Analyzer-FMR.....	80
4.5.2. Spin Torque-FMR.....	82
4.5.3. Efekt diodowy Spin-Torque	83

4.5.4.	Spin-Orbit Torque-FMR	84
4.6.	Pomiary harmoniczne Halla.....	85
4.7.	Obliczenia DFT	87
5.	Wyniki badań i dyskusja.....	89
5.1.	Technologia wytwarzania warstw i kontrola ich jakości.....	90
5.1.1.	Przygotowanie podłoża STO i ich pomiary techniką RHEED	90
5.1.2.	Technologia wytwarzania warstw a ich struktura krystaliczna	107
5.1.3.	Technologia wytwarzania supersieci.....	112
5.2.	Właściwości magnetyczne i transportowe cienkich warstw LSMO	115
5.2.1.	Właściwości magnetyczne LSMO a podłoże STO	115
5.2.2.	Właściwości magnetyczne cienkich warstw LSMO w strukturach wielowarstwowych	127
5.2.3.	Magnetoopór cienkich warstw LSMO	137
5.3.	Właściwości multiferroicznych złącz tunelowych opartych na BTO/LSMO ..	144
5.3.1.	Multiferroiczne złącza tunelowe LSMO/BTO/LSMO oraz LSMO/BTO/MgO/LSMO	144
5.3.2.	Multiferroiczne złącza tunelowe Fe/BTO/LSMO wykazujące Spin-Transfer Torque (STT).....	152
5.3.3.	Multiferroiczne złącza tunelowe Pt/Co/BTO/LSMO wykazujące Spin-Orbit Torque (SOT)	161
6.	Konkluzje i perspektywy.....	175
7.	Literatura	179

1. Cele pracy

Niniejsza rozprawa opisuje przeprowadzone podczas studiów doktoranckich badania dotyczące wytwarzania wielowarstwowych struktur bazujących na perowskitowych materiałach $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ (LSMO) i BaTiO_3 (BTO), ich właściwości oraz zastosowania w multiferroicznych złączach tunelowych. Nadrzędnym celem było uzyskanie złącza tunelowego wykazującego multiferroiczne własności w temperaturze pokojowej oraz sterowanie nim bez konieczności używania zewnętrznego pola magnetycznego. Badania takich złącz mają na celu ich przyszłe zastosowania w przemyśle mikroelektronicznym jako komórki pamięci. Ze względu na silne i złożone zależności pomiędzy właściwościami warstw LSMO i BTO a parametrami takimi jak stechiometria, naprężenia etc., konieczna jest ścisła kontrola i optymalizacja wszystkich etapów wytwarzania złącz. To z kolei wymaga wyjaśnienia wielu zjawisk i zagadnień o charakterze materiałowym. W związku z tym stojące przed tą pracą szczegółowe cele można przedstawić w następujących punktach:

- Uzyskanie atomowo gładkich podłoży oraz wytworzenie epitaksjalnych struktur wielowarstwowych na bazie BTO/LSMO,
- Zbadanie wpływu morfologii powierzchni podłoża STO oraz warunków osadzania na magnetyczne właściwości LSMO,
- Zbadanie właściwości transportowych oraz magnetooporu cienkich warstw LSMO w strukturach wielowarstwowych,
- Znalezienie optymalnej architektury multiferroicznych złącz tunelowych oraz optymalizacja procesu ich wytwarzania,
- Wytworzenie złącza tunelowego wykazującego właściwości multiferroiczne w temperaturze pokojowej,
- Wytworzenie multiferroicznego złącza tunelowego sterowanego prądem spinowym.

2. Wstęp

Na początku należy wyjaśnić, dlaczego podjęto temat badawczy „Multiferroiczne złącza tunelowe oparte na BTO/LSMO sterowane prądem spinowym” i dlaczego jest on istotny z punktu widzenia współczesnej nauki. Podstawą wzrostu gospodarczego ostatnich parudziesięciu lat jest trwająca rewolucja cyfrowa. Postęp w rozwoju elektroniki opisywany jest prawem wykładniczego wzrostu liczby tranzystorów w układzie scalonym, znanym jako prawo Moore'a. Jego obowiązywanie było możliwe przez kolejne dziesięciolecia dzięki zmniejszaniu rozmiarów tranzystorów. Zwiększanie rozdzielczości procesu litograficznego odbywało się poprzez zmniejszanie długości fali wykorzystywanego światła UV. Obecnie zbliżamy się do fizycznych ograniczeń dalszego rozwoju, takich jak: rozmiary tranzystorów w skali atomowej i związane z tym efekty kwantowe, ruchliwość elektronów w krzemie, prędkość światła w przesyłaniu informacji etc. Nie będzie więc możliwe podtrzymanie rozwoju, stosując dotychczasowe ewolucyjne postępy w procesie wytwarzania mikroelektroniki. Konieczne będą nowe rewolucyjne rozwiązania, które umożliwią podtrzymanie postępu na kolejne dziesięciolecia oraz pozwolą rozwiązać obecnie istniejące problemy, takie jak: ulotność pamięci RAM, konieczność zmniejszenia zużycia energii w urządzeniach mobilnych czy wyzwania związane z uczeniem maszynowym i sztuczną inteligencją.

Nad rozwiązaniem tych problemów prowadzone są obecnie badania w wielu kierunkach, takich jak: komputery kwantowe, obliczenia neuromorficzne etc. Jednym z nich jest także spintronika. Wykorzystuje ona nie tylko ładunek elektronu, ale przede wszystkim jego spin. Odkrycia naukowe stanowiące kamienie milowe jej rozwoju już wpłynęły na nasze życie, jak np. wykorzystywany w głowicach dysków twardych efekt tunelowego magnetooporu, występujący w magnetycznych złączach tunelowych. Złącze tunelowe jest urządzeniem, w którym dwie elektrody oddzielone są warstwą tunelową. Jego stan logiczny zależy od wartości oporu złącza. Takie złącza mogą się stać podstawą nowego typu pamięci RAM: szybszej, bardziej energooszczędnej i nieulotnej. Jako przykład można podać już dostępne komercyjnie pamięci MRAM (ang. *Magnetoresistive Random Access Memory*). Wykorzystuje się w nich efekty takie jak Spin-Transfer Torque, by sterować stanem złącza bez konieczności stosowania zewnętrznego pola magnetycznego. Istnieją różne rodzaje złącz: magnetyczne złącze tunelowe, w którym elektrody są ferromagnetyczne, a opór tunelowania zależy od kierunku namagnesowania elektrod, oraz ferroelektryczne złącze tunelowe, w którym bariera tunelowa wykonana jest z ferroelektryka, a opór zależy od kierunku jego polaryzacji. Multiferroiczne złącze tunelowe jest połączeniem obu tych typów, tj. składa się z ferromagnetycznych elektrod i ferroelektrycznej warstwy tunelowej. Tego rodzaju złącza stanowią przedmiot badań niniejszej pracy.

Podstawowym materiałem badanym w tej pracy, stanowiącym elektrodę wytworzonych złącz, jest manganian lantanu domieszkowany strontem (LSMO). Charakteryzuje się on

wysoką polaryzacją spinową, ferromagnetyzmem w temperaturze pokojowej (RT) etc. Tytaniań baru (BTO) wybrano na barierę tunelową złącza. Wykazuje on właściwości ferroelektryczne w RT oraz komplementarność struktury i stałej sieci z LSMO. Wykorzystywane podłoże to tytaniań strontu SrTiO_3 (STO). Wybór tych materiałów należy rozpatrywać całościowo z uwzględnieniem konieczności wzrostu epitaksjalnego wybranych materiałów. Należy podkreślić, iż właściwości LSMO silnie zależą m.in. od: temperatury osadzania, rodzaju podłoża, jego orientacji krystalograficznej, szorstkości. Istotny jest także wpływ naprężeń, zmiany stechiometrii (obecność wakancji tlenowych i proporcji ilości lantanu do strontu). Niewielka modyfikacja tych parametrów może sprawić, że materiał zamiast być np. ferromagnetycznym metalem, stanie się nieprzewodzącym paramagnetykiem. Z tego powodu optymalizacja procesu przygotowania podłoża, warunków osadzania warstw oraz procesu litografii jest tu kluczowa. Trudność stanowią także nie w pełni wyjaśnione zjawiska występujące w LSMO. Dotychczas nie udało się uzyskać w temperaturze pokojowej czterech stanów logicznych złącza MFTJ znacznie różniących się oporem. Najnowsze badania z tej dziedziny, jak i badania prowadzone podczas doktoratu, dotyczą nie tylko prób uzyskania jak najlepszych parametrów złącza, ale także możliwości kontrolowania ich stanu za pomocą prądu (lub napięcia) bez konieczności stosowania zewnętrznego pola magnetycznego.

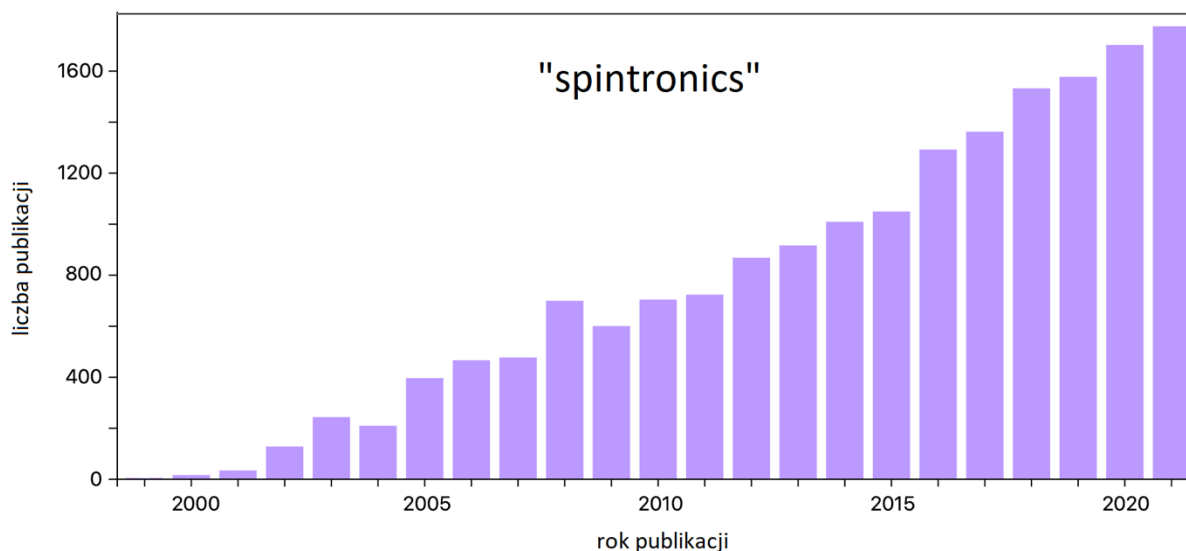
Rozprawa doktorska podzielona jest na siedem rozdziałów. Po niniejszym wstępie znajduje się rozdział trzeci, poświęcony ogólnemu przeglądowi stanu wiedzy z zakresu, którego dotyczy ta praca. Wyszczególnione w nim podrozdziały skupiają się na opisie różnych rodzajów złącz tunelowych, ich mechanizmów działania i zjawisk z nimi związanych, a także właściwości materiałów wykorzystywanych w złączach, w szczególności LSMO oraz BTO. Czwarty rozdział dotyczy wykorzystywanych podczas doktoratu technik badawczych, m.in. do osadzania warstw, pomiarów magnetycznych oraz transportowych etc. W kolejnym, piątym, rozdziale przedstawiono uzyskane przez autora wyniki badań oraz ich dyskusję. Rozdział ten został podzielony na trzy podrozdziały, dotyczące odpowiednio: technologii wytwarzania wysokiej jakości wielowarstw, własności magnetycznych i transportowych wielowarstw oraz badań wytworzonych złącz tunelowych. W pracy zamieszczono pięć artykułów naukowych, w których pierwszym autorem jest autor niniejszej rozprawy. Na końcu pracy zamieszczono podsumowanie pracy wraz z wnioskami i perspektywami na przyszłość dotyczącymi złącz multiferroicznych.

3. Przegląd stanu wiedzy

3.1. Spintronika

Spintronika jako obiekt reprezentujący informacje traktuje spin. Ze względu na jego fizyczne własności urządzenia spintroniczne mogą być przełączane szybciej niż ich elektroniczne odpowiedniki (zmiana orientacji spinu może odbyć się bardzo szybko, w przypadku antyferromagnetyków są to częstotliwości terahercowe), zużywać mniej energii (potrzeba niewielkiej energii do zmiany orientacji spinu, a ponadto ferromagnetyki mają generalnie niższy opór niż półprzewodniki), a także wykazują nieulotność, a co za tym idzie – brak biernego zużycia energii (spin nie wymaga prądu ani napięcia do utrzymania swojego stanu) [1]. Spintronikę uważa się za następczynię elektroniki, mimo to pierwszych badań z jej zakresu można szukać już w początkowych latach rozwoju elektroniki komputerowej, bazującej na tranzystorach (złącza półprzewodnikowe, przykładowo: NPN) oraz magnetycznych nośnikach pamięci. Zapotrzebowanie na coraz większe zdolności obliczeniowe dawało silny bodziec badaniom w wielu pokrewnych obszarach – dziś zaliczanych do spintroniki. Patrząc retrospektywnie, do spintroniki można zaliczyć nawet badania elektrycznego rezonansu spinowego prowadzone przez Rashbę w 1960 roku [2]. Wiele prac eksperymentalnych o charakterze podstawowym przeprowadzono w latach 70., spośród których można wymienić: eksperymenty Meserveya i Tedrowa nad tunelowaniem zależnym od spinu [3] oraz eksperymenty na magnetycznych złączach tunelowych Julliere'a [4]. Johnson i Silsbee w 1985 roku zademonstrowali sprzężenie ładunku ze spinem, obserwując możliwość generowania prądu spolaryzowanego spinowo oraz możliwość jego detekcji [5]. W 1988 roku Fert oraz Grünberg niezależnie od siebie odkryli zjawisko gigantycznego magnetooporu GMR (ang. *Giant magnetoresistance*) [6], [7] w wielowarstwowych strukturach Fe/Cr, za co otrzymali w 2007 roku nagrodę Nobla. Typowe urządzenie GMR składa się z co najmniej dwóch warstw materiałów ferromagnetycznych oddzielonych warstwą metaliczną. Jego opór zależy od wzajemnej orientacji kierunków namagnesowania warstw ferromagnetycznych. Złącze to może stanowić np. czujnik pola magnetycznego i zostało zastosowane w głowicach odczytujących taśmy magnetyczne, a następnie dysków twardych. W 1990 roku Datta i Das zaprezentowali koncepcję nowego typu tranzystora wykorzystującego sprzężenie spin-orbita, który mógłby zastąpić używane tranzystory polowe [9]. Tę pracę można traktować jako właściwy początek odrębnej dziedziny badań, jaką jest dziś spintronika. Od tego czasu z każdym rokiem rośnie liczba publikacji naukowych z tej tematyki (Rysunek 1).

Zastosowania osiągnięć spintroniki nie ograniczają się jedynie do wykorzystania efektów GMR i TMR w głowicach odczytujących dysków twardych. Urządzenia spintroniczne są z powodzeniem wykorzystywane także w czujnikach, urządzeniach mikrofalowych i nośnikach pamięci. Przewidywane są przyszłe zastosowania spintroniki m.in. w postaci urządzeń terahercowych [10]. W ostatnich kilku latach mamy do czynienia z komercjalizacją pamięci MRAM bazujących na magnetycznych złączach tunelowych, które opisano szerzej w rozdziale 3.2.3.



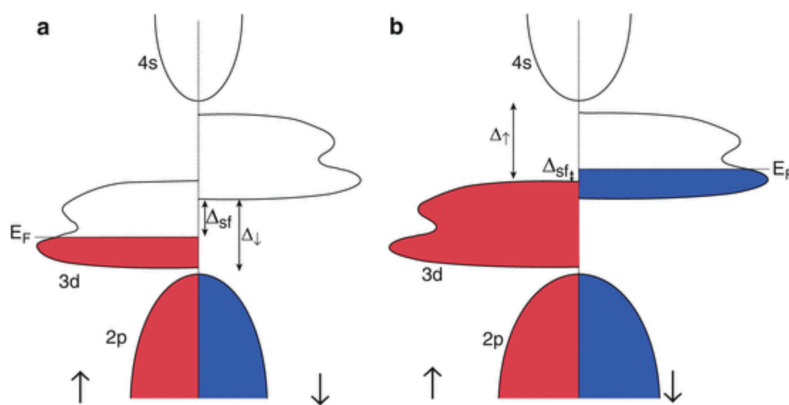
Rysunek 1. Liczba artykułów naukowych publikowanych rocznie ze słowem kluczowym „spintronics”, na podstawie bazy Web Of Science.

Zanim w kolejnych rozdziałach opisane zostaną bardziej złożone zjawiska spinowe, należy najpierw przedstawić podstawowe pojęcia związane ze spintroniką jak polaryzacja spinowa. Elektrony posiadają kwantową liczbę spinową przyjmującą wartość $+1/2$ lub $-1/2$, zwyczajowo określane jako “spin do góry” lub “spin w dół”. Istnieją reguły, które określają, jaki spin będzie miał elektron na danym poziomie energetycznym (zakaz Pauliego, reguły Hunda etc.). W konsekwencji pojawić się mogą niesparowane elektrony, a więc liczba elektronów o spinie „w górę” i „w dół” nie będzie równa. Zjawisko to jest typowe dla wielu materiałów ferromagnetycznych. W przypadku ciała stałego, gdy najwyższe poziomy energetyczne zlewają się w pasma energetyczne, mówimy o gęstości stanów elektronowych w zależności od spinu (*Rysunek 2*). Szczególnie istotna z punktu widzenia wielu własności materiałów jest gęstość stanów elektronowych na poziomie Fermiego (w pełni wypełnionego o najwyższej energii, określanym mianem potencjału chemicznego elektronów). Polaryzacją spinową (na poziomie Fermiego) nazywamy różnicę gęstości stanów elektronowych (na poziomie Fermiego) o D_{\uparrow} , a tych o spinie w D_{\downarrow} , dzieloną przez ich sumę:

$$P = \frac{D_{\uparrow} - D_{\downarrow}}{D_{\uparrow} + D_{\downarrow}} \quad (3.1)$$

Gdy polaryzacja spinowa na poziomie Fermiego wynosi (blisko) 100%, mówimy, że materiał jest półmetalem, gdyż dla elektronów o jednej orientacji zachowuje się jak w przewodniku, a dla elektronów ze spinem o przeciwnej orientacji jak półprzewodnik lub izolator.

Typowe ferromagnetyki, takie jak Fe czy Co, mają polaryzację spinową na poziomie Fermiego rzędu odpowiednio 44% i 34% w niskich temperaturach oraz porównywalne wartości w temperaturze pokojowej [11]. Dla materiałów, takich jak SFMO czy SCRO, wynosi ona około 70% [12]. Dla LSMO osiągnięto wartość około 95% [13]. Należy zwrócić uwagę, że wartości te zależą od temperatury i zanikają w okolicy temperatury Curie.



Rysunek 2. Poglądowe przedstawienie gęstości stanów elektronowych w półmetal, w którym elektrony na poziomie Fermiego są a) nośnikami większościowymi spinów, b) nośnikami mniejszościowymi spinów. W zależności od materiału lub położenia poziomu Fermiego polaryzacja spinowa na poziomie Fermiego może być zgodna lub przeciwna do całkowitej polaryzacji spinowej (namagnesowania). $\Delta_{sf\uparrow}$ – energia potrzebna na odwrócenie spinu, Δ_{\uparrow} – przerwa energetyczna dla danego kierunku spinów. Źródło: [14].

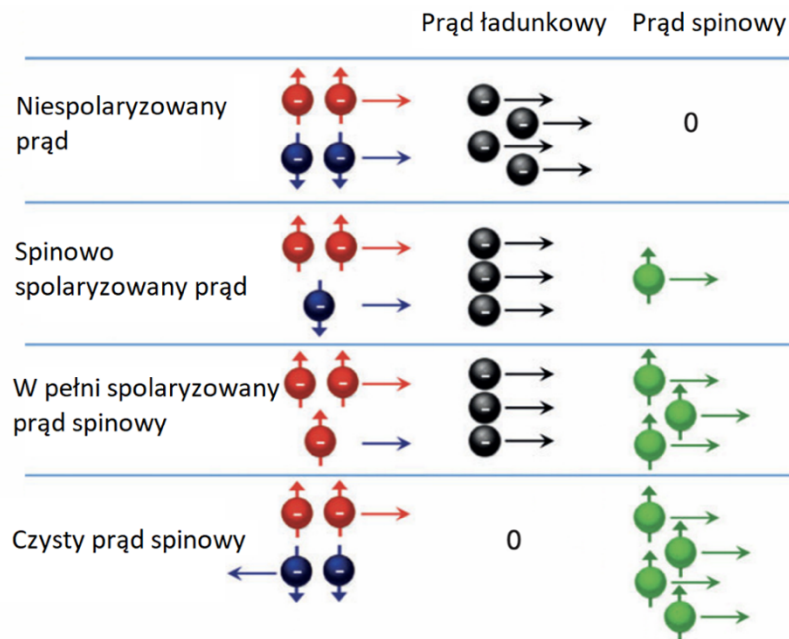
Kolejnym pojęciem, często używanym w spintronice, jest prąd spinowy. Określa on przenoszony moment pędu (związany ze spinem) w jednostce czasu. Jest on wynikiem różnej liczby przepływających nośników o spinie do góry N_{\uparrow} i spinie w dół N_{\downarrow} (co może wynikać choćby z polaryzacji spinowej na poziomie Fermiego samego materiału):

$$J_s = \frac{\hbar}{2} \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{\Delta t} \quad (3.2)$$

Generalnie elektrony mogą poruszać się w różnych kierunkach w zależności od ich spinów. W efekcie możemy mieć do czynienia z różnymi kombinacjami prądu ładunkowego i spinowego w materiale, co przedstawia Rysunek 3 wraz z odpowiednim nazewnictwem tych przypadków.

Istnieją metody, by wygenerować prąd spinowy w materiałach niebędących ferromagnetykami ani niewykazujących polaryzacji spinowej. Jako że każdy spinowo spolaryzowany materiał jest źródłem prądu spolaryzowanego spinowego, jego połączenie z metalem w postaci złącza oraz przepływ prądu między nimi spowoduje pojawienie się spolaryzowanego spinowo prądu w metalu. Prąd spinowy wygenerować można także za pomocą: efektów termicznych i elektrycznych [15], pulsów lasera [16], a czysty prąd spinowy za pomocą: wzbudzonej dynamiki magnetyzacji (pompowanie spinowe) [17] oraz Spinowego Efektu Halla, opisanego w rozdziale 3.4.2.

Prąd spinowy znajduje zastosowania m.in. w sterowaniu magnetycznymi nanooscylatorami [18], a w magnetycznych złączach tunelowych (opisanych w rozdziale 3.2) do zmiany kierunku namagnesowania elektrody za pomocą efektów STT (rozdział 3.3) oraz SOT (rozdział 3.4).



Rysunek 3. Różne kombinacje prądów ładunkowych i spinowych oraz ich nazewnictwo. Na podstawie: [19].

Zdefiniowane w tym rozdziale pojęcia polaryzacji spinowej i prądu spinowego, pozwalają w uproszczony sposób wyjaśnić wiele efektów w spintronice. Jak choćby efekt GMR – zależność oporu od wzajemnej orientacji kierunków magnetyzacji elektrod: zgodnie z zakazem Pauliego, elektron może zostać rozproszony jedynie na stanach elektronowych o tym samym kierunku spinu (krótkotrwałe zajęcie stanu i ponowne wzbudzenie lub wybite innego elektronu). Tego typu oddziaływania powodują zwiększenie oporu. Gdy gęstości stanów elektronowych są różne dla spinów „do góry” i „w dół”, opór zależy od kierunku spinu elektronu (polaryzacji spinowej prądu). Gęstość stanów dla spinów „do góry” lub „w dół” zależy od kierunku namagnesowania materiału. Gdy wektory namagnesowania obu warstw ferromagnetycznych są równoległe, wartość ich oporu będzie niska dla tego jednego kierunku spinu, a wysoka dla przeciwnego kierunku spinu. W przypadku antyrównoległego namagnesowania warstw, niezależnie od kierunku spinu, opór w jednej z warstw będzie wysoki, skutkując końcowo wysokim oporem całej struktury.

Opis kolejnego typu złącz – magnetycznego złącza tunelowego – i związanych z nim efektów istotnych dla tej pracy przedstawiono szczegółowo w kolejnym rozdziale.

3.2. Magnetyczne złącze tunelowe (MTJ)

Magnetyczne złącza tunelowe (ang. *Magnetic Tunnel Junction* – MTJ) składają się z dwóch ferromagnetycznych elektrod przedzielonych warstwą izolatora. Swoją popularność zawdzięczają silnej zależności prądu tunelowego od grubości, magnetyzacji elektrod etc., a także łatwości pomiaru jego zmian. Zależność oporu złącz od kierunku magnetyzacji elektrod nazywa się efektem tunelowego magnetooporu, który opisano w podrozdziale 3.2.3. Jak sama nazwa wskazuje, mechanizm działania magnetycznych złącz tunelowych opiera się na własnościach magnetycznych elektrod. Z tego powodu opisano je w pierwszej kolejności.

3.2.1. Magnetyzm elektrod

Za magnetyzm, w przypadku ciała stałego, odpowiadają głównie niesparowane spiny elektronów, a w niewielkim stopniu orbitalny moment magnetyczny oraz jądrowy moment magnetyczny. Interakcję materiału z zewnętrznym polem magnetycznym \mathbf{H} opisuje równanie:

$$\mathbf{M} = \chi\mathbf{H}, \quad (3.3)$$

gdzie χ jest tensorem podatności magnetycznej, a \mathbf{M} jest namagnesowaniem materiału. Ze względu na tę zależność, materiały można podzielić na kategorie takie jak: ferromagnetyki, diamagnetyki oraz paramagnetyki. W przypadku ostatnich dwóch, zależność jest w przybliżeniu liniowa i stosunkowo słaba. Materiały diamagnetyczne indukują pole o przeciwnym kierunku, powodując powstanie siły odpychającej ($\chi < 0$). Wszystkie materiały wykazują efekty diamagnetyzmu, ale efekt ten jest przekrywany przez pozostałe możliwe efekty ferro- i paramagnetyczne. Diamagnetyzm można jednak zaobserwować w wielu materiałach, takich jak bizmut czy grafit. Paramagnetyzm ($\chi > 0$), powodujący przyciąganie materiału do źródła zewnętrznego pola magnetycznego, występuje w materiałach, takich jak sód, magnez, wolfram bądź lit.

Sparowane elektrony nie wnoszą wkładu do magnetyzacji. Niesparowane elektrony pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego zmieniają kierunek spinu, co objawia się namagnesowaniem materiału. W przypadku ciała stałego, poziomy zlewają się w pasma energetyczne, które, w zależności od kierunku spinu, mogą być przesunięte na energii i w różnym stopniu wypełnione. Różna może być także gęstość stanów elektronowych w zależności od spinu. Działanie zewnętrznego pola magnetycznego powoduje względne przesunięcie poziomów pasm dla różnych spinów (*Rysunek 2*). Wszystko to może skutkować niezerową polaryzacją spinową materiału (całkowitą nie tylko na poziomie Fermiego) zgodnie ze wzorem (3.1) przedstawionym w rozdziale 3.1, co wypadkowo objawia się namagnesowaniem materiału.

Najsilniejsze oddziaływanie z zewnętrznym polem magnetycznym wykazują materiały zwane ferromagnetykami (z łac. *ferrum* – żelazo). Zalicza się do nich np. żelazo, kobalt,

ich stopy oraz tlenki, a także nikiel, gadolin, związki magnezu etc. Zależność między zewnętrznym polem magnetycznym a magnetyzacją ma charakter nieliniowy (a wartość: $\chi \gg 0$) z histerezą magnetyzacji. Źródłem magnetyzmu ferromagnetyków jest, tak jak w przypadku paramagnetyzmu, spin niesparowanych elektronów, jednakże, aby wyjaśnić wysoką podatność magnetyczną, histerezę magnetyzacji i strukturę domenową, należy uwzględnić oddziaływanie wymienne.

Oddziaływanie wymienne odpowiada za dalekozasięgowe uporządkowanie ferromagnetyczne. Jest to typowo kwantowo-mechaniczne zjawisko, którego podstawy teoretyczne przedstawiono w kolejnym podrozdziale 3.2.2. Wynika z przekrywania się orbitali skutkujące dodatkowym przyczynkiem do energii kulombowskiej. Oddziaływanie wymienne, daje podobny efekt do działania dodatkowej siły odpychającej. Nie jest to jednak odpychanie kulombowskie (w takim przypadku energia elektrostatyczna by wzrosła), a statystyczne unikanie elektronów, powiązane z zakazem Pauliego. Skutkuje ono rzadszym oddziaływaniem między elektronami, a więc osłabia odpychanie kulombowskie między nimi. Na skutek unikania statystycznego elektronów o tym samym spinie, obniża się ich energia elektrostatyczna. W zależności m.in. od odległości międzyatomowych (rozmiarów atomów), sprzężenie powoduje uporządkowanie ferromagnetyczne lub antyferromagnetyczne.

Oddziaływanie wymienne może być bezpośrednie, tj. dotyczące przekrywających się orbitali tego samego atomu lub sąsiadujących atomów lub pośrednie, mediowane przez inne atomy. Należą do nich oddziaływania podwójnej wymiany i oddziaływanie nadwymiany, które odpowiadają m.in. za własności magnetyczne (odpowiednio uporządkowanie ferromagnetyczne oraz antyferromagnetyczne) elektrody LSMO. Szczegółowy opis tych mechanizmów na konkretnym przykładzie oddziaływania między atomami Mn-O-Mn opisano w rozdziale 3.6.2 poświęconym LSMO.

Do kolejnych typów pośrednich oddziaływań wymiennych należy oddziaływanie RKKY (*Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida*), opisujące sprzężenie elektronów przewodnictwa z momentem magnetycznym jądra atomu [20]–[22]. Efekt ten ma wpływ m.in. na zależność sprzężenia ferromagnetycznego lub antyferromagnetycznego od grubości bariery w złączu GMR (opisanym w rozdziale 3.1). Kolejnym typem oddziaływania wymiennego jest oddziaływanie Działoszyńskiego-Moriji [23], [24]. Jego źródłem jest sprzężenie spin-orbita opisane w rozdziale 3.4.1, a efektem odchylenie kierunku spinów o niewielki kąt, co przyczynia się do powstania skyrmionów, a także wielu magnetoelektrycznych efektów w materiałach multiferroicznych (opisanych w rozdziale 3.6).

Moment magnetyczny może mieć wyróżnione, preferowane kierunki. Nazywane jest to anizotropią magnetyczną. Jej efektem jest np. istnienie osi łatwej, wzdłuż której słabsze zewnętrzne pole magnetyczne jest wystarczające, aby namagnesować próbkę. Istnieją różne źródła anizotropii, np.: anizotropia magnetokrystaliczna – wynikająca z istnienia pola krystalicznego, anizotropia magnetoelastyczna – związana z naprężeniami w próbce, a także anizotropia wymiany (ang. *Exchange bias*) – występująca w interfejsie

ferromagnetyk/antyferromagnetyk, powodująca zwiększenie koercji lub przesunięcie pętli histerezy. Mechanizm tego efektu można wyjaśnić w następujący sposób: pole magnetyczne ma niewielki wpływ na orientacje spinów w antyferromagnetyku ze względu na ich zerowy wypadkowy moment. Gdy spiny ferromagnetyka i spiny antyferromagnetyka są ze sobą silnie sprzężone w interfejsie oddziaływaniem wymiennym (opisanym w poprzednim paragrafie), zmiana kierunku magnetyzacji ferromagnetyka związana jest z dodatkową energią potrzebną na stworzenie ściany domenowej w interfejsie. Efekt ten wykorzystano w głowicach odczytujących dysków twarde, bazujących na anizotropowym magnetooporze, do stabilizacji kierunku magnetyzacji warstwy. Szczególnie istotna w cienkich warstwach i nanostrukturach jest anizotropia kształtu i powierzchni związana z ograniczonym wymiarem próbki, a co za tym idzie niejednorodnym polem demagnetyzacji. Pole demagnetyzacji związane jest z powstaniem biegunów magnetycznych na krańcach próbki. Linie sił biegnące wewnątrz próbki od bieguna do bieguna tworzą pole demagnetyzacji o kierunku przeciwnym do magnetyzacji. Można analitycznie obliczyć pole demagnetyzacji \mathbf{H}_D dla przypadku elipsoid i prostych symetrii, które wyraża się wzorem:

$$\mathbf{H}_D = \mathbf{H}_0 - \mathbf{N} \cdot \mathbf{M}, \quad (3.4)$$

gdzie \mathbf{N} jest tensorem demagnetyzacji, a \mathbf{H}_0 zewnętrznym polem magnetycznym, wartość \mathbf{N} dla cienkiej warstwy to jeden dla kierunku prostopadłego do warstwy i zero w innych kierunkach [25]. Anizotropia magnetyczna może mieć charakter np. jednoosiowy z wyróżnioną jedynie osią łatwą bądź trzyosiowy, gdy występują zarówno oś łatwa, jak i trudna. W tych przypadkach energia anizotropii wyraża się wzorami, odpowiednio, dla jednoosiowej [26]:

$$E = KV(1 - \cos^2\gamma) \quad (3.5)$$

oraz dla anizotropii trójosiowej:

$$E = K_a V \cos^2\alpha + K_b V \cos^2\beta, \quad (3.6)$$

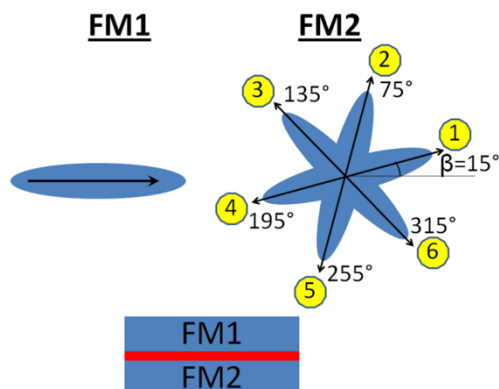
gdzie K jest stałą anizotropii, a odpowiednie funkcje trygonometryczne cosinusami kierunkowymi. Dodatkowe energie związane opisywanymi tu zjawiskami: oddziaływaniem wymiennym, polem demagnetyzacji, anizotropią, a także inne występujące w danym materiale, jak np. energia Zeemana, odpowiadają za całkowitą energię, która wpływa na to, jakie jest efektywne pole magnetyczne w materiale:

$$E_{\text{całkowita}} = E_{\text{wym.}} + E_{\text{dem.}} + E_{\text{anizo.}} + E_{\text{Zem.}} + \dots \quad (3.7)$$

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = \frac{1}{\mu_0} \frac{d^2 E}{d\mathbf{M}dV}. \quad (3.8)$$

Wypadkowe pole \mathbf{H}_{eff} odpowiada zaś za dynamikę magnetyzacji opisaną w rozdziale 3.3.1. Anizotropię magnetyczną można wykorzystać w złączach tunelowych, do uzyskania wielostanowego złącza MTJ (Rysunek 4) [27]. Zgodnie ze wzorem (3.19) zaprezentowanym w rozdziale 3.2, opór złącza MTJ zależy od kąta pomiędzy kierunkami

magnetyzacji elektrod. W przypadku istnienia wielu osi łatwych namagnesowania, złącze będzie posiadało wiele stabilnych stanów o różnej wartości oporu.



Rysunek 4. Złącze tunelowe, w którym istnieje sześć stanów logicznych o różnych wartościach oporu wynikających z różnych wartości kąta pomiędzy kierunkami namagnesowania elektrody FM1 i elektrody FM2. Źródło: [27].

Kolejną ważną własnością elektrod ferromagnetycznych jest ich magnetoopór. Magnetoopór jest ogólnym pojęciem wyrażającym właściwości związane ze zmianą oporu pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego. Pierwszych obserwacji tego efektu dokonał Lord Kelvin w 1856 roku. Do efektów magnetooporu zalicza się opisany w poprzednim rozdziale GMR, TMR opisany w rozdziale 3.2, a także CMR opisany w rozdziale 3.6.2 i dyskutowany w rozdziale 5.2.2. Jednym z typowo kwantowych efektów magnetooporowych są oscylacje Schubnikowa De Haasa [28]. Kolejnymi przykładami są: anizotropowy magnetoopór AMR oraz spinowy magnetoopór Halla (SMR) [29]. AMR ma swoje źródło we wzajemnej zależności magnetyzacji i sprzężenia spin-orbita (opisanego w rozdziale 3.4.1). Efekt ten powoduje zmianę prawdopodobieństwa rozpraszania elektronów w zależności od ich kierunku ruchu względem zewnętrznego pola magnetycznego. Opór wyraża się wówczas wzorem:

$$R(\varphi) = R_{\perp} + (R_{\parallel} - R_{\perp})\cos^2\varphi, \quad (3.9)$$

gdzie φ jest kątem pomiędzy kierunkiem prądu, a kierunkiem pola magnetycznego, a R_{\perp} i R_{\parallel} to odpowiednio opór próbki mierzony dla pola prostopadle i równoległe do kierunku prądu. Parametr określający wielkość efektu zdefiniowany jest jako:

$$AMR = \frac{R_{\parallel} - R_{\perp}}{R_{\perp}} \quad (3.10)$$

i dla większości materiałów (np. Ni, Fe, Co) nie przekracza wartości kilku procent.

Efekt spinowego magnetooporu występuje w złączu składającym się z materiału o dużym kącie Halla i ferromagnetyku. Jest on następstwem Spinowego Efektu Halla (opisanego w rozdziale 3.4.2.). Magnetoopór ferromagnetycznych elektrod jest wykorzystywany m.in. w pomiarach Spin Torque-FMR, czy SOT-FMR w których jest on źródłem napięcia mieszania, co opisano szczegółowo w rozdziale 4.5.2. Wyniki pomiarów AMR i SMR zamieszczono w suplemencie artykułu [A5] w rozdziale 5.3.3.

3.2.2. Magnetyzm elektrod a ich struktura elektronowa

Magnetyzm wielu materiałów m.in. LSMO wynika z ich skomplikowanej struktury elektronowej. Z tego powodu zamieszono w tym rozdziale podstawowy opis zjawisk magnetycznych w oparciu o mechanikę kwantową. Jest to tym bardziej istotne, że w tej pracy wykorzystano metody obliczeniowe chemii kwantowej do analizy wyników badań eksperymentalnych dotyczących własności magnetycznych i magetotransportowych LSMO, opisanych w rozdziale 5.2.2 i 5.2.3.

W nierelatywistycznej mechanice kwantowej spin jest wprowadzony *ad hoc* (i pojawia się w sposób naturalny dopiero w teorii Diraca), ale separacja zmiennej spinowej od współrzędnych przestrzennych pozwala na dobry opis zjawisk magnetycznych na poziomie tej teorii. Teoria nierelatywistyczna, szczególnie w ujęciu teorii funkcjonału gęstości elektronowej DFT (ang. *Density Functional Theory*), jest właściwie jedyną możliwą do zastosowania do opisu większych modeli ciała stałego.

Dla układów o więcej niż jednym elektronie (zagadnienie wieloelektronowe), których opis należy do klasy problemów wielu ciał, stosuje się metody przybliżone, przy czym przybliżeniu może podlegać zarówno hamiltonian, jak i wieloelektronowa funkcja falowa. Przybliżeniem o prawdopodobnie najszerzej stosowalności do układów molekularnych oraz ciała stałego jest przybliżenie Borna-Oppenheimera, zakładające separację ruchów różniących się istotnie masą jąder i elektronów. Rozdzielenie ruchów skutkuje iloczynową postacią pełnej funkcji falowej. Umożliwia ono wprowadzenie pojęć, takich jak geometria cząsteczki czy atomowa struktura kryształu.

W przypadku problemu wieloelektronowego, fundamentalnym pojęciem jest schemat konstrukcji wieloelektronowej funkcji falowej. Metoda Hartree-Focka, będąca podstawą metod obliczeniowych chemii kwantowej, postuluje postać wieloelektronowej funkcji falowej jako wyznacznik Slatera SD , a więc wyznacznik postaci [30]:

$$SD = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \stackrel{\text{def}}{=} |\psi_1 \ \psi_2 \ \dots \ \psi_N| \quad (3.11)$$

Taka postać wieloelektronowej funkcji falowej zapewnia jej zgodność ze statystyką Fermiego-Diraca, a więc korelację statystyczną, zwaną korelacją wymienną. Formalnie nie jest więc już ściśle metodą cząstek niezależnych. Korelacja wymienna wyjaśnia postulat zwany zakazem Pauliego, który nie dopuszcza do zajęcia więcej niż jednemu elektronowi tego samego stanu kwantowo-mechanicznego. Zakaz Pauliego uwidoczniiony jest przez własności wyznacznika, zerującego się w przypadku identyczności dwóch wierszy lub dwóch kolumn. Obserwacyjny fakt obsadzania stanu kwantowo-mechanicznego (jeśli ograniczy się do jego opisu jedynie za pomocą współrzędnych przestrzennych) przez maksymalnie dwa elektrony, powoduje konieczność wprowadzenia dodatkowej dyskretnej współrzędnej dwóch wartościach. Okazuje się, że współrzędną tą jest współrzędna spinowa, określająca zwrot wewnętrznego momentu

pędu (spinu) względem wyróżnionej osi, a zatem także zwrot związanego z nim momentu magnetycznego. Pomimo zapewnienia uwzględnienia przez wyznacznik SD korelacji wymiennej, podejście to zaniedbuje korelację kulombowską, a więc uzależnienie ich chwilowych położenia wskutek oddziaływań kulombowskich. Zagadnienie to stało u podstaw wyboru metod DFT do modelowania układów omówionych w niniejszej pracy.

N -elektronowe zagadnienie własne w teorii Hartree-Focka przedstawia się następującym równaniem:

$$\hat{f}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i; \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (3.12)$$

gdzie \hat{f} jest operatorem Focka, ψ_i jest i -tą (jednoelektronową) funkcją własną (wektorem własnym, orbitalem), ε_i jest i -tą wartością własną (i -tą energią orbitalną).

Operator jednoelektronowy Focka \hat{f} jest sumą operatora jednoelektronowego $\hat{h}(i)$ oraz hamiltonianu Hartree-Focka $\hat{V}_{\text{HF}}(i)$ [31]:

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|r_i - R_{\alpha}|}, \quad (3.13)$$

$$\hat{V}_{\text{HF}}(i) = \sum_j [2\hat{J}(j) - \hat{K}(j)], \quad (3.14)$$

gdzie $\hat{J}(j)$ – operator kulombowski; $\hat{K}(j)$ – operator wymienny.

Spośród operatorów dwuelektronowych, na szczególną uwagę zasługują wymienne, gdyż ich natura jest ściśle kwantowo-mechaniczna (nie występują w teorii klasycznej). Ich nazwa pochodzi od konstrukcji analogicznej do całek kulombowskich z *wymienionymi* indeksami po jednej ze stron tego operatora (skąd nazwa „wymienne”). Całka wymienna, wprowadzająca poprawkę do energii całkowitej, udziela swą nazwę wielu efektom fizycznym np. oddziaływaniu podwójnej wymiany czy oddziaływaniu nadwymiany, które odpowiadają za własności magnetyczne LSMO, opisane w rozdziale 3.6.2.

Do modelowania właściwości LSMO wykorzystano metody wywodzące się z teorii DFT. Opierają się one na twierdzeniach Hohenberga-Kohna [32], z których pierwsze udowadnia jednoznaczność opisu wielkości mierzalnych (obserwabli) jako funkcjonałów gęstości elektronowej w stanie podstawowym z ich reprezentacją za pomocą funkcji falowej. Drugie twierdzenie Hohenberga-Kohna postuluje istnienie jednoznacznego funkcjonału gęstości elektronowej, który, na mocy zasady wariacyjnej, poprawnie oddaje energię stanu podstawowego.

Najczęstsza praktyczna realizacja metod DFT, metoda Kohna-Shama, opiera się na postulacie, zgodnie z którym istnieje fikcyjny układ nieoddziałujących wzajemnie elektronów oraz istnieje nieznaną potencjał zewnętrzny wymuszający rozkład gęstości elektronowej (identyczny jak w dokładnym stanie podstawowym).

Funkcję falową fikcyjnego układu nieoddziałujących elektronów wprowadza się w postaci wyznacznika Kohna-Shama zbudowanego z orbitali Kohna-Shama φ_i , będących dokładnym rozwiązaniem problemu nieoddziałujących elektronów [33]:

$$\Psi_{\text{KS}} = |\varphi_1 \ \varphi_2 \ \dots \ \varphi_N| \quad (3.15)$$

Zakładając, że gęstość elektronową w praktyce oblicza się jako sumę kwadratów modułów jednoelektronowych orbitali Kohna-Shama, wzór na całkowitą energię jako funkcjonal gęstości elektronowej, $E[\rho]$, można wówczas zapisać jako sumę [31]:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + J_{ee}[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (3.16)$$

gdzie $T[\rho]$ jest funkcjonalem energii kinetycznej, $V_{ne}[\rho]$ jest operatorem oddziaływania elektron-jądro, zaś $J_{ee}[\rho]$ - operatorem kulombowskim odpychania międzyelektronowego. $E_{xc}[\rho]$ jest funkcjonalem korelacyjno-wymiennym, do którego równania Kohna-Shama wprowadzają wszystkie efekty związane z oddziaływaniami realnych (oddziałujących) elektronów, wraz z korelacją wymienną (związana z oddziaływaniami podwójnej wymiany i nadwymiany) i kulombowską, jego dokładna postać nie jest jednakże znana.

Istotną zaletą metod DFT, w porównaniu do metod opartych o funkcję falową, jest ich znacznie niższa złożoność obliczeniowa. Do słabych stron metod DFT w realizacji Kohna-Shama należy niedoszacowanie korelacji wymiennej oraz zaniedbanie efektów wielowyznacznikowych, jak oddziaływanie dyspersyjne. Należy mieć też świadomość, iż fundamentalne dla teorii DFT twierdzenia Hohenberga-Kohna zostały sformułowane dla stanu podstawowego.

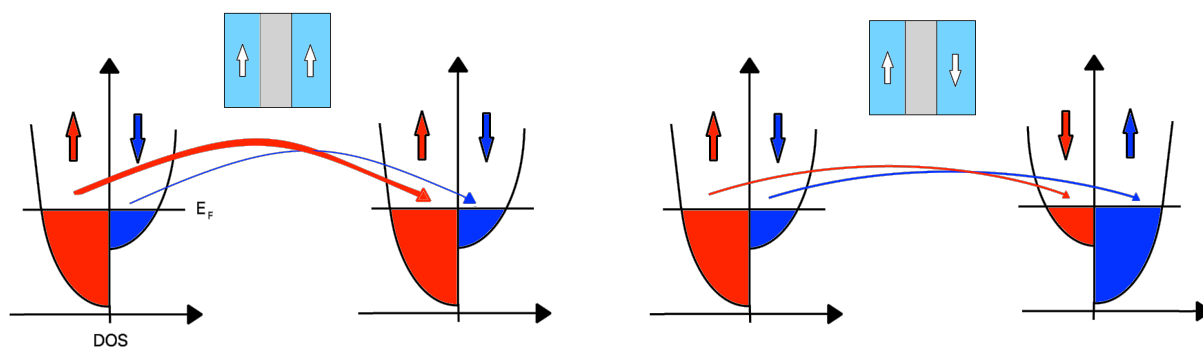
3.2.3. Tunelowy magnetoopór (TMR)

W złączach MTJ pojawia się efekt tunelowego magnetooporu (ang. *Tunneling Magnetoresistance* – TMR), czyli zmiany oporu złącza wraz ze zmianą względnego kierunku namagnesowania elektrod. Charakterystyczną wartością opisującą ten efekt jest współczynnik TMR (efekt jak i parametr go charakteryzujący opisany jest tym samym skrótem) zdefiniowany jako:

$$TMR = \frac{R_{ap} - R_p}{R_p}, \quad (3.17)$$

gdzie R_p jest oporem złącza, gdy elektrody mają równoległy kierunek namagnesowania, a R_{ap} jest oporem w sytuacji antyrównoległych kierunków namagnesowania elektrod.

Źródłem efektu TMR złącza MTJ jest magnetyzm jego elektrod (opisany w rozdziałach 3.2.1 i 3.2.2), a mianowicie ich struktura pasmowa z gęstością stanów elektronowych zależną od kierunku spinów – polaryzacją spinową (3.1).



Rysunek 5. Gęstości stanów elektronowych dla elektrod w złączu tunelowym wraz z prądem tunelowym przedstawionym jako strzałki, których grubość reprezentuje wartość prądu. Lewy panel – równoległe uporządkowanie namagnesowania warstw, prawy panel – antyrównoległe uporządkowanie namagnesowania warstw.

Efekt można wyjaśnić w następujący sposób: jako że elektrony zachowują swój spin podczas tunelowania (efekty związane ze zmianą kierunku spinu podczas tunelowania mają małe prawdopodobieństwo i dla przejrzystości można je pominąć w tym rozważaniu), następuje ono tylko między stanami, które mają zgodne spiny (Rysunek 5). Ponadto, tylko stany energetyczne zbliżone do poziomu Fermiego odgrywają rolę w procesie tunelowania. Zasadniczo w materiale ferromagnetycznym liczba elektronów na poziomie Fermiego ze spinem „do góry” nie jest równa liczbie elektronów ze spinem „w dół”. Dlatego mówi się, że materiały ferromagnetyczne są spolaryzowane spinowo na poziomie Fermiego. Im większa polaryzacja, tym efekt powinien być teoretycznie silniejszy. Prawdopodobieństwo tunelowania jest wyższe, gdy większość elektronów oraz dostępnych stanów drugiej elektrody wykazuje ten sam kierunek spinów. Dzieje się tak w przypadku równoległego kierunku namagnesowania obu warstw (gdy obie elektrody wykonane są z tego samego materiału). W przypadku antyrównoległego

namagnesowania, mimo dużej liczby elektronów o danym kierunku w pierwszej warstwie, tunelowanie jest niskie, gdyż liczba stanów drugiej warstwie o tym kierunku spinów jest niska i *vice versa*.

Zgodnie z modelem Julliere'a [4], TMR wynika bezpośrednio z polaryzacji spinowych elektrod:

$$TMR = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2}, \quad (3.18)$$

gdzie, P_1 i P_2 są polaryzacjami spinowymi dwóch elektrod na poziomie Fermiego – wzór (3.1) w rozdziale 3.1. Jak widać, przy polaryzacji elektrod wynoszącej 100% TMR dąży do nieskończoności. Wzór ten nie bierze jednak pod uwagę niedoskonałości tunelowania związanych z przebiciami, które mogą obniżyć TMR, czy właściwościami filtrującymi bariery tunelowej, które mogą go zwiększyć. Efekt filtrowania spinowego opisano w kontekście wykorzystywanej bariery tunelowej BTO w rozdziale 3.6.3. Zależność oporu złącza MTJ od kąta β pomiędzy kierunkami namagnesowania elektrod wyraża się wzorem:

$$R = \frac{1}{2}(R_{ap} + R_p) - \frac{1}{2}(R_{ap} - R_p)\cos\beta \quad (3.19)$$

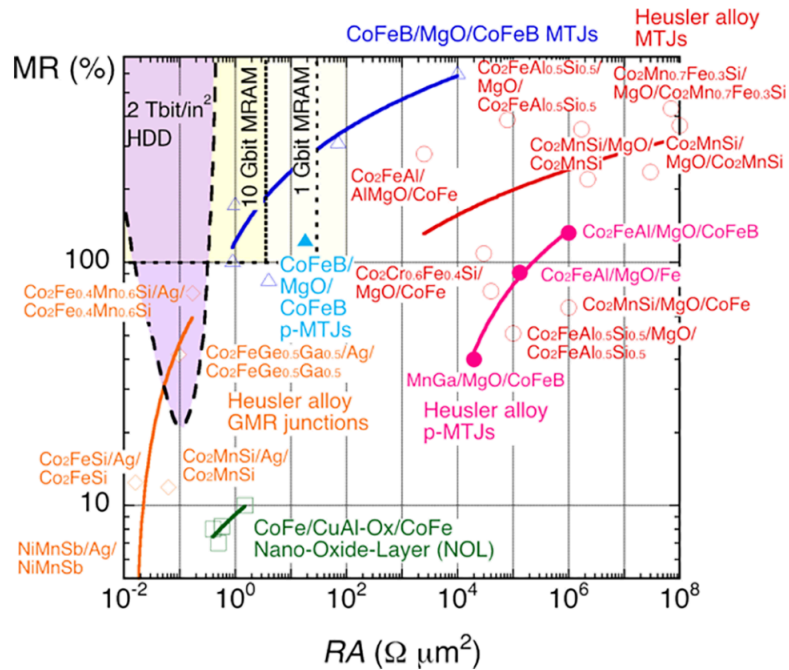
Aby urządzenie TMR działało skutecznie, musi zawierać: po pierwsze – spolaryzowane spinowo elektrody przewodzące, po drugie – izolator, który będzie wystarczająco cienki do tunelowania oraz zachowujący spin elektronu podczas tego procesu (odpowiednim kandydatem na taką barierę jest np. MgO, działający dodatkowo jako filtr spinowy). Ważnym z punktu widzenia zastosowań parametrem jest także temperatura Curie elektrod, odpowiednio wyższa od RT, która może pozwolić na uzyskanie wysokiego TMR w RT.

Jednym z pierwotnych ograniczeń zastosowania złącz MTJ była niewielka wartość uzyskiwanego parametru TMR (szczególnie w RT) oraz konieczność użycia zewnętrznego pola magnetycznego do kontroli stanu urządzenia [34]. Pierwszą pracę nt. złącz MTJ opublikował Jullier w latach 70 [35]. Jednakże większe zainteresowanie złączami MTJ wzbudziła dopiero praca Moodery z 1994 roku [36]. Prezentowała ona złącza MTJ o barierze tunelowej, wykonanej z tlenku aluminium, dla których osiągnięto po raz pierwszy znaczny TMR w temperaturze pokojowej, wynoszący około 12%. Gwałtowny rozwój badań w tej dziedzinie rozpoczął się wraz z pracami Parkina i Yuasy z 2004 roku, dotyczącymi monokrystalicznych złącz tunelowych z barierą zbudowaną z MgO [37], [38]. Od tego czasu kolejne prace raportowały coraz wyższe wartości TMR (w RT), sięgając obecnie kilkaset procent. W przypadku epitaksjalnego złącza zaworu spinowego (jedna elektroda posiada niezmienny kierunek namagnesowania) Fe/MgO/Fe uzyskano wartość 400% w RT [39], natomiast w przypadku pseudozaworu spinowego (obie elektrody mogą zmieniać kierunek namagnesowania) Ta/Co₂₀Fe₆₀B₂₀/MgO/Co₂₀Fe₆₀B₂₀/Ta wartość TMR wynosi około 600% w RT [40] i 1000% w bardzo niskich temperaturach [41]. Alternatywę dla metalicznych elektrod mogłoby stanowić LSMO ze względu na

blisko 100% polaryzację spinową na poziomie Fermiego. Teoretyczne przewidywania sugerują możliwość uzyskania bardzo wysokiego wskaźnika TMR. Zaprezentowane w pracy Bowena et al. złącze LSMO/STO/LSMO wykazuje aż 1850% TMR w temperaturze 4K [13]. Jednak eksperymenty wykonane ze złączami tunelowymi z elektrodami LSMO wykazują powszechnie brak TMR w RT oraz konieczność stosowania niskich temperatur. Istnieje kilka hipotez dotyczących tego problemu. Przyczyna może leżeć albo w niedoskonałej warstwie tunelowej, która wykazuje przebicia, albo w elektrodach, które nie są tak spolaryzowane spinowo, szczególnie w pobliżu interfejsu, jak oczekiwano. Częstą przyczyną zmian własności tlenkowych perowskitów są niedobory tlenu na skutek nieoptymalizowanego procesu osadzania bądź litografii. LSMO, jako materiał lity, jest półmetalem, jednak różne badania sugerują, że jako cienka warstwa traci swoją półmetaliczność na styku z barierą tunelową. Liczne obserwacje „martwej warstwy” magnetycznej oraz elektrycznej wspierają tę hipotezę. Dla wysokiego parametru TMR kluczowa jest nie tylko polaryzacja spinowa elektronów, ale także odpowiednia warstwa tunelowa oraz jakość interfejsu między nimi. Największe sukcesy w złączach MTJ odnotowano, wykorzystując wspomniane MgO z metalicznymi elektrodami, wykazujące filtrowanie spinowe [42], w których stosuje się dodatkowe wygrzewanie polepszające jakość interfejsów. Używa się także tlenku aluminium, osiągając TMR rzędu 77% w RT [43]. W przypadku elektrod LSMO stosowane jest STO jako warstwa buforowa ze względu na komplementarność struktury, pozwalająca na uzyskanie wysokiego TMR w niskich temperaturach [13]. Podejmowane są próby zastępowania STO innym perowskitem – BTO, które dodatkowo wykazuje właściwości ferroelektryczne. Może to przyczynić się do zwiększenia liczby stanów logicznych złącza, co bliżej opisano w rozdziale 3.6.

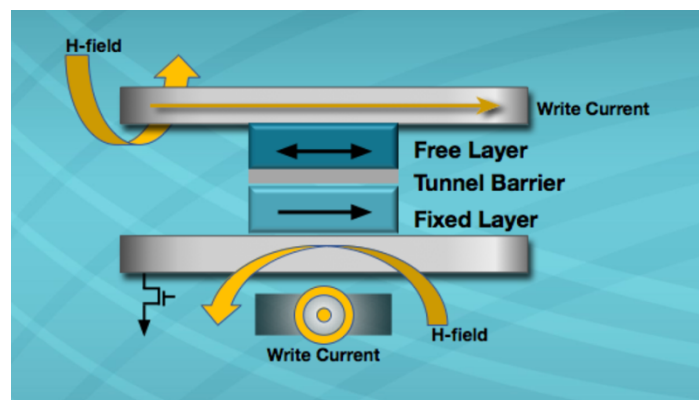
Użycie prostopadłego namagnesowania pozwoliło zwiększyć około trzykrotnie gęstość informacji na powierzchnię poprzez zmniejszenia powierzchni domen. Pierwsze komercyjne zastosowania „prostopadłego zapisu” datuje się na koniec lat 80. w przypadku dyskieta, w dyskach twardych nastąpiło to 2005 roku [44], a w przypadku złącz tunelowych - w roku 2006 [45], [46]. Pojawiła się także możliwość zastąpienia pola magnetycznego spolaryzowanym spinowo prądem płynącym przez złącze do sterowania stanem złącza (efekt STT opisano w rozdziale 3.3). Wymaga to stosunkowo dużej gęstości prądu i znacznego zużycia energii w związku z dużym oporem tunelowym złącza. Do zmiany stanu złącza wykorzystać można prąd płynący jedynie przez górną elektrodę (efekt SOT – rozdział 3.4), co nadal wymaga względnie dużej gęstości prądu. Kolejnym pomysłem jest wykorzystanie efektu magnetoelektrycznego, w którym zmiana stanu magnetycznego złącza byłaby realizowana przy pomocy napięcia. Pomysł tego typu zaproponował Intel w złączu pod nazwą MESO [47].

Oprócz parametru TMR, równie ważny jest parametr oporności powierzchniowej RA , będący iloczynem oporu złącza i jego powierzchni. Dzięki takiej definicji jest on niezależny od powierzchni złącza i wskazuje jego oporność właściwą. Aby zapewnić odpowiednią gęstość danych i niskie zużycie energii, parametr ten powinien mieć niską wartość przy zachowaniu dużego TMR (Rysunek 6).



Rysunek 6. Diagram przedstawiający różne typy złączy MTJ w zależności od ich parametru TMR oraz oporności powierzchniowej RA. Źródło: [48].

Efekt TMR jest uznawany za doskonałe narzędzie do odczytu kierunku namagnesowania ze względu na łatwość odczytu znacznej zmiany oporu tunelowania – stąd jego wspomniane komercyjne zastosowanie w głowicach odczytujących dysków twardych. Obecnie dostępne komercyjne pamięci bazują na MTJ, w których efekt TMR odgrywa pierwszoplanową rolę w odczycie informacji. Pierwszą realizacją pamięci wykorzystujących MTJ była magnetyczna pamięć RAM – MRAM „Toggle”, w której za stan logiczny odpowiadał kierunek namagnesowania elektrod, natomiast odczyt realizowany był poprzez pomiar oporu. Zapis informacji, czyli zmiana kierunku namagnesowania warstwy (zazwyczaj jednej), następował poprzez pole magnetyczne wyindukowane za pomocą prądu płynącego w bliskości złącza.



Rysunek 7. Schematycznie przedstawiona komórka pamięci „Toggle” MRAM. Źródło: www.everspin.com/toggle-mram-technology.

Zapis był najbardziej kłopotliwą częścią tej pamięci i w kolejnych generacjach został usprawniony, o czym napisano w kolejnych rozdziałach. Niemniej była to pamięć komercyjnie dostępna i oferowana przez firmę Everspin (wówczas jeszcze jako Freescale Semiconductor) już od 2006 roku [49]. Komórka pamięci składała się z jednego złącza MTJ oraz jednego tranzystora, co przedstawiona Rysunek 7.

Pamięć ta ma wiele zalet względem swoich klasycznych odpowiedników. Użycie namagnesowania do przechowywania informacji sprawiło, że pamięć jest nieulotna, w przeciwieństwie do zwykłej pamięci RAM. Dzięki temu, iż odczyt bazuje na pomiarze oporu (nie na zgromadzonym ładunku), jest on szybszy. MRAM łączy zatem zalety pamięci RAM i *flash*. Ponadto odczyt jest nieniszczący, nie występują prądy przeciekania, nie trzeba odświeżać zapisanej informacji, komórka nie wykazuje zużycia po wielu cyklach odczytu ani biernego zużycia energii [49]. Posiada także wady i technologiczne problemy. Jednym z nich jest skomplikowana architektura złącza wymagająca dodatkowych ścieżek, potrzebnych do indukowania pola magnetycznego, a także dużych tranzystorów (z uwagi na konieczny duży prąd do przełączania stanu złącza), co przekłada się na duży rozmiar komórek pamięci i względnie małą pojemność MRAM. Kolejnym problemem związanym z koniecznością stosowania dużego prądu jest wysokie zużycie energii podczas przełączania kierunku magnetyzacji złącza (zapisu informacji). Jednym z wykorzystywanych sposobów zmniejszenie potrzebnego prądu do zmiany kierunku namagnesowania elektrod jest ich podgrzanie [50]. Realizację tego pomysłu z wykorzystaniem pulsów lasera zaprezentowano już w 2006 roku w kontekście dysków twardej [51]. Jak podaje producent Everspin, pamięć „Toggle” MRAM charakteryzuje się czasem dostępu rzędu 35 ns, czasem trwałości informacji ponad dwudziestu lat, zakresem temperatur, w których może działać: od -40 do 150 °C, a także łatwością integracji z elektroniką CMOS.

Kolejne postępy w badaniach nad złączami MTJ dotyczą odkrycia i zastosowania do nich efektów Spin-Transfer Torque oraz Spin-Orbit Torque. Zjawiska te i ich zastosowanie do złącz MTJ i komórek pamięci przedstawiono szerzej w kolejnych podrozdziałach (odpowiednio 3.3 oraz 3.4).

3.3. Złącza sterowane z wykorzystaniem Spin-Transfer Torque (STT)

Do zmiany kierunku namagnesowania elektrody złącza MTJ (namagnesowanie jednej z elektrod jest zazwyczaj „zapinowane”) można wykorzystać zewnętrzne pole magnetyczne. Takie podejście ma jednak wady w kontekście zastosowań jako komórki pamięci, gdzie potrzebne jest umieszczenie wielu złącz na małej powierzchni, sterowanych niezależnie od siebie. Aby uniknąć tych trudności, można wykorzystać efekty związane z prądem spinowym, który wzbudzając w elektrodzie dynamikę magnetyzacji umożliwia zmianę jej kierunku. Jednym z takich efektów jest tzw. Spin-Transfer Torque. U podstaw tego efektu leżą równania Landaua i Lifszycy, rozszerzone następnie przez Gilberta i Słonzewskiego, dotyczące dynamiki magnetyzacji, które opisano w poniższym podrozdziale. Należy podkreślić, iż zagadnienia dotyczące dynamiki magnetyzacji są istotne także dla złącz MTJ niewykazujących efektu STT, jak i dla złącz GMR, szczególnie gdy zmiana kierunku namagnesowania złącz musi być szybka. Jednakże w przypadku STT opis dynamiki magnetyzacji stanowi niezbędną teoretyczną podstawę jego wyjaśnienia. Z tego powodu umieszczono go w tym rozdziale.

3.3.1. Dynamika magnetyzacji

Landau i Lifszyc opublikowali w 1935 roku [52] pracę zawierającą matematyczny opis dynamiki magnetyzacji w ciele stałym, w tym równanie nazywane równaniem Landaua-Lifszycy, mające postać:

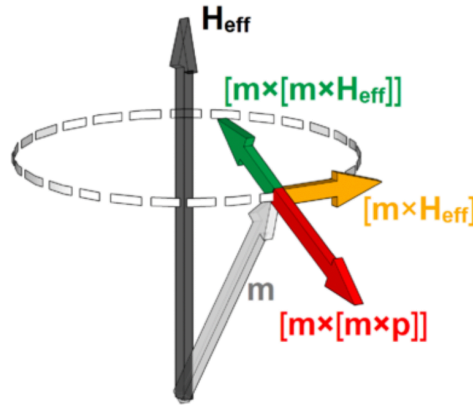
$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma\mu_0\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}} + \gamma\mu_0 \frac{\alpha}{M_S} \mathbf{M} \times (\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}}), \quad (3.20)$$

gdzie \mathbf{H}_{eff} oznacza efektywne pole magnetyczne – wzór (3.8) w rozdziale 3.2.1, stała γ jest stosunkiem żyromagnetycznym, α stałą określającą siłę tłumienia, a M_S namagnesowaniem nasycenia. Pierwszy składnik prawej strony równania można bezpośrednio wyliczyć na podstawie wzorów opisujących moment siły działający na moment magnetyczny w polu magnetycznym oraz związek pomiędzy momentem magnetycznym a momentem pędu. Jest on odpowiedzialny za precesje magnetyzacji wokół pola \mathbf{H}_{eff} , jako że typowo dla precesji zmiana wektora w czasie jest do niego samego prostopadła. Ostatni składnik odpowiada za tłumienie precesji magnetycznej tj. zbliżanie się wektora magnetyzacji do kierunku pola \mathbf{H}_{eff} (Rysunek 8). W przypadku braku tego członu precesja byłaby niezakłócona, a magnetyzacja nigdy nie osiągnęłaby kierunku zgodnego z zewnętrznym polem magnetycznym.

W 1955 roku Gilbert przedstawił zmodyfikowane równanie. Zmianie uległ składnik odpowiadający za tłumienie, wprowadzając tym samym zależność od czasu [53]. Zmodyfikowane równanie nazywamy równaniem Landaua-Lifszycy-Gilberta i ma ono postać [54]:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma\mu_0\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}} + \frac{\alpha}{M_S} \mathbf{M} \times \frac{d\mathbf{M}}{dt}. \quad (3.21)$$

Siłę tłumienia określa bezwymiarowa stała α , która nazywana jest stałą tłumienia Gilberta. Jak się okazało, równanie to lepiej oddaje rzeczywistość, szczególnie dla przypadków dużej stałej tłumienia α , gdzie równanie Landaua-Lifszyca przewiduje wyższe częstotliwości precesji. Jednakże, gdy wprowadzi się odpowiednio zmniejszony stosunek żyromagnetyczny równaniu (3.20): $\gamma^* = \gamma/(1 + \alpha^2)$, oba równania stają się równoważne. W przypadku większości ferromagnetyków, dla których $\alpha \ll 0,1$ poprawka ta nie jest szczególnie istotna. Co za tym idzie składniki odpowiadające za tłumienie obu równań są w przybliżeniu równe co do wartości, jak i kierunku.



Rysunek 8. Graficzne przedstawienie dynamiki magnetyzacji wraz z działającymi momentami sił wynikającymi z równania LLGS: zielony wektor odpowiada za tłumienie, pomarańczowy – precesję oraz moment siły field-like, czerwony – moment siły antidamping-like. Źródło: www.iue.tuwien.ac.at/phd/makarov/dissertationch5.html.

Wiedząc, że kierunki namagnesowania elektrod w złącz MTJ mają wpływ na prąd tunelowy, Słonzewski poszukiwał efektu odwrotnego do niego, tj. wpływu spolaryzowanego spinowo prądu na magnetyzację warstwy. Badania te zaowocowały publikacją w roku 1989, w której autor dodał do równań Landaua-Lifszyca człony odpowiadające za dodatkowe momenty sił wynikające z prądów spinowych [55]. Równanie Landaua-Lifszyca-Gilberta-Słonzewskiego (LLGS) ma postać:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma\mu_0\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}} + \frac{\alpha}{M_S}\mathbf{M} \times \frac{d\mathbf{M}}{dt} - \frac{\gamma}{V}\boldsymbol{\tau}_{\text{FL}} - \frac{\gamma}{V}\boldsymbol{\tau}_{\text{AD}}, \quad (3.22)$$

gdzie dodatkowy moment siły (względem równania Landaua-Lifszyca), działający na magnetyzację, rozdzielono na dwie charakterystyczne składowe: $\boldsymbol{\tau}_{\text{FL}}$ i $\boldsymbol{\tau}_{\text{AD}}$ Są to momenty siły nazywane odpowiednio: *field-like* i *antidamping* (gdy jego działanie jest przeciwne do tłumienia i *damping-like*, gdy jest z nim zgodne). Nazwy wynikają z podobieństwa działania tych momentów do wpływu składników w równaniu Landaua-Lifszyca (-Gilberta), odpowiadających za precesję oraz tłumienie (Rysunek 8). Momenty te są zależne od prądu spinowego J_S wpływającego do warstwy ferromagnetycznej:

$$\boldsymbol{\tau}_{\text{FL}} = \frac{J_S}{M_S}\mathbf{M} \times \mathbf{p}, \quad (3.23)$$

$$\boldsymbol{\tau}_{\text{AD}} = \frac{J_S}{M_S^2}\mathbf{M} \times (\mathbf{M} \times \mathbf{p}), \quad (3.24)$$

gdzie \mathbf{p} to wektor reprezentujący polaryzację spinów. W równaniu nie ma momentu siły równoległego do magnetyzacji ze względu na właściwości filtracyjne spinów interfejsu ferromagnetyka, powodujące odbicie spinów antyrównoległych do magnetyzacji warstwy. W związku z czym wpływ tej składowej momentu siły na dynamikę magnetyzacji jest w przybliżeniu zerowy [56]. Równanie LLGS w formie bezwymiarowej używane jest w symulacjach mikromagnetycznych.

Równanie LLGS jest podstawowym narzędziem analizy dynamicznych zjawisk magnetycznych, takich jak Spin-Orbit Torque (SOT), rezonans ferromagnetyczny FMR, opisane w kolejnych rozdziałach odpowiednio 3.4 i 4.5. Przede wszystkim stanowi teoretyczną podstawę zjawiska Spin Transfer Torque (STT) opisanego w kolejnym rozdziale 3.3 w zastosowaniu do magnetycznych złącz tunelowych.

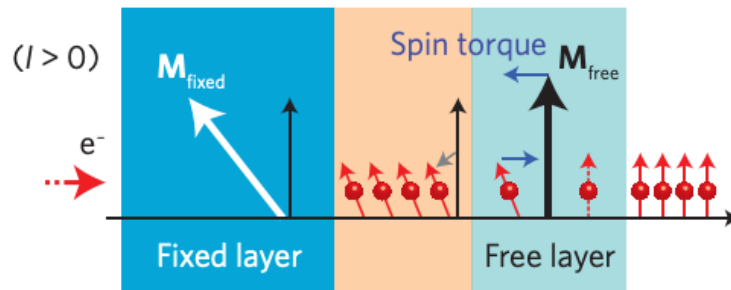
3.3.2. Efekt Spin-Transfer Torque

Spin Transfer Torque (STT) jest nazwą zjawiska występującego w złączu z dwiema elektrodami ferromagnetycznymi, między którymi przepływa prąd. Jako że elektrody wykazują polaryzację spinową, wypływający z nich prąd jest spinowo spolaryzowany (Rysunek 9). Prąd spinowy J_s , trafiając do drugiej elektrody, wpływa na jej dynamikę zgodnie z przedstawionym w rozdziale 3.3.1 równaniem LLGS (3.22). Wpływ ten można zrozumieć, zauważając, że spinowo spolaryzowany prąd jest nośnikiem momentu pędu i momentu magnetycznego. Zgodnie z zasadą zachowania momentu pędu, gdy rozprasza się on w warstwie ferromagnetycznej, przekazuje swój moment pędu. W efekcie czego musi wpłynąć na jej magnetyzację. Gdy stała tłumienia α jest niewielka, a prąd spinowy duży, może dojść do sytuacji, w której będzie spełniona następująca nierówność:

$$\frac{1}{M_S^2} \mathbf{M} \times (\mathbf{M} \times \mathbf{J}_s) > \frac{\alpha}{M_S} \mathbf{M} \times \frac{d\mathbf{M}}{dt}, \quad (3.25)$$

czyli moment siły antidamping będzie większy niż moment siły wynikający z tłumienia (Rysunek 8 – zaznaczone odpowiednio czerwonym i zielonym kolorem). Taki wypadkowy moment siły, działający przez określony czas, spowoduje obrócenie się wektora magnetyzacji o 180° . Jest to zatem mechanizm umożliwiający zmianę kierunku namagnesowania elektrody w złączu tunelowym MTJ, nie wymagający użycia zewnętrznego pola magnetycznego. Pierwsze teoretyczne przewidywania dotyczące tego efektu oraz obserwacje eksperymentalne można przypisać Bergerowi et al. w pracach na przełomie lat 70. i 80., dotyczących ruchów ścian domenowych na skutek rozpraszania na nich spolaryzowanych spinowo elektronów [57]. Nie wzbudziły one jednak szerszego zainteresowania, głównie z powodu technicznych ograniczeń – prąd potrzebny do zaobserwowania efektu był rzędu kilkudziesięciu amper. Ważne dla rozwoju koncepcji STT było odkrycie opisanego wcześniej efektu GMR, które zintensyfikowało badania nad prądem spinowym oraz jego oddziaływania z wielowarstwowymi strukturami ferromagnetycznymi. Kolejnym ważnym odkryciem była cytowana w poprzednim rozdziale praca Słonczewskiego z 1989 roku i jego następne artykuły, w których stwierdza, iż prąd spinowy jest wystarczający do zmiany kierunku namagnesowania cienkiej warstwy magnetycznej [55], [58]. Począwszy od 2004 roku Huai et al., jak i inni autorzy, prezentują eksperymentalne potwierdzenie przełączania kierunku namagnesowania za pomocą spolaryzowanego spinowo prądu w złączach tunelowych głównie z elektrodami bazującymi na stopach Fe i Co oraz z barierami tunelowymi z tlenku aluminium lub tlenku magnezu [59].

Efekt STT polega na wzbudzeniu dynamiki magnetyzacji warstwy pod wpływem trafiającego do niej prądu spolaryzowanego spinowo. W pewnym uproszczeniu można przyjąć, że na tej samej zasadzie istnieje do niego komplementarne odwrotne zjawisko, w którym na skutek wzbudzonej dynamiki magnetyzacji generowany jest prąd spinowy. Zjawisko to nazywa się pompowaniem spinowym [60]. Jest ono wykorzystywane do generowania czystego prądu spinowego.



Rysunek 9. Schematyczne przedstawienie mechanizmu STT. Źródło: [61].

Zastosowanie zewnętrznego źródła pola magnetycznego do przełączania namagnesowania, czyli stanu złącza, wymagało skomplikowanej architektury komórki pamięci, „Toggle” MRAM. Rozwiązanie tego problemu przyszło wraz z propozycją wykorzystania efektu STT do pamięci MRAM. Wykorzystując ten efekt, w komórce pamięci MTJ, zapis i odczyt informacji odbywają się poprzez przepływ prądu przez złącze. Różne jest jedynie jego natężenie [62]. Prąd płynący z elektrody o ustalonym kierunku magnetyzacji jest już spolaryzowany spinowo. Jeśli jego natężenie jest duże, trafiając do drugiej elektrody, zmieni jej kierunek namagnesowania. W przypadku odczytu informacji wystarczy prąd o niewielkim natężeniu (efekt TMR), który nie jest w stanie zmienić kierunku namagnesowania. Pomiar jego oporu pozwala określić stan logiczny (względny kierunek namagnesowania elektrod) złącza. Efekt ten, eliminując jedną z trudności w implementacji MTJ jako komórki pamięci, przynosi nowe wyzwania. Niestety gęstość spolaryzowanego prądu musi być stosunkowo duża, co sprawia problem dla czułych cienkich warstw tunelowych złącza (o dużym oporze). Wiele badań skupia się właśnie na tym problemie, starając się ograniczyć wielkość prądu, np. poprzez zastosowanie magnetycznej anizotropii prostopadłej ograniczającej choćby rozmiar złącza [63]. Mimo że architektura komórki STT-MRAM (jeden tranzystor, jedno złącze) jest podobna do komórki pamięci DRAM (jeden tranzystor, jeden kondensator), wysoka gęstość prądu wymaga zastosowania większych tranzystorów, co przekłada się na niższą pojemność pamięci STT-MRAM w stosunku do DRAM (a także większe zużycie energii). Pomimo tych trudności efekt STT umożliwił zastosowanie MTJ w komercyjnych pamięciach MRAM. Pierwsze prototypowe urządzenia komercyjne powstały już 2008 roku. Wiele firm z przemysłu półprzewodników zaprezentowało swoje osiągnięcia i badania w tym zakresie. Należą do nich Hynix, Hitachi, Qualcomm, TSMC, Intel czy też Samsung i IBM [64].

3.4. Złącza sterowane z wykorzystaniem Spin-Orbit Torque (SOT)

Złącza tunelowe sterowane efektem STT mają tę wadę, iż wymagają dużego prądu płynącego przez barierę tunelową, co skutkuje dużym poborem mocy i szybkim zużyciem złącza. Z tego powodu poszukiwane były także inne sposoby zmiany kierunku namagnesowania ferromagnetycznych elektrod w złączach. Jednym z efektów jest tzw. Spin-Orbit Torque (SOT), wykorzystujący prąd płynący jedynie przez elektrodę złącza. Podstawą SOT jest sprzężenie spin-orbita, opisane w pierwszym podrozdziale. Sprzężenie to powoduje m.in. powstanie dodatkowego prądu spinowego prostopadłego do prądu ładunkowego, znane jako Spinowy Efekt Halla, który opisano w drugim podrozdziale.

3.4.1. Sprzężenie spin-orbita

Oddziaływanie spin-orbita (SO) jest efektem relatywistycznym, w którym na skutek ruchu elektronu w polu elektrycznym generowane jest efektywne pole magnetyczne, oddziałujące z jego spinem. Warunkiem wystąpienia efektu jest niezerowy moment orbitalny. Skutkiem tego oddziaływania jest pojawienie się dodatkowego przyczynku do energii elektronu, a co za tym idzie, pojawienie się wielu zjawisk, takich jak: (odwrotny) spinowy efekt Halla, anizotropia prostopadła (PMA), sterowanie anizotropią za pomocą pola elektrycznego (VCMA) czy efekt Spin-Orbit Torque (SOT).

Zakładając pewne uproszczenia, efekt ten można wyjaśnić w następujący sposób [65]: Elektron porusza się po orbicie, jednak z własnego układu odniesienia „widzi” naładowane jądro atomu poruszające się wokół niego i generujące pole magnetyczne \mathbf{B} :

$$\mathbf{B} = -\frac{\mathbf{v} \times \mathbf{E}}{c^2}. \quad (3.26)$$

Potencjał V , w którym znajduje się elektron, można wyrazić następującą formułą zależną od natężenia pola elektrycznego \mathbf{E} :

$$-q\mathbf{E} = -\nabla V = -\frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \times \mathbf{r}. \quad (3.27)$$

Łącząc powyższe równania oraz wiedząc, że $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$, otrzymujemy:

$$\mathbf{B} = \frac{1}{qmc^2} \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \mathbf{L}. \quad (3.28)$$

Wstawiając do wzoru (3.28) wyrażenie na energię Zeemana oraz na spinowy moment magnetyczny otrzymujemy:

$$E_{SO} = \frac{g}{4m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} \mathbf{L} \cdot \mathbf{s}. \quad (3.29)$$

Potencjał kulombowski atomu V wyraża się wzorem:

$$V(r) = -\frac{Zq^2\mu_0}{4mc^2p}. \quad (3.30)$$

Wstawiając to wyrażenie do wzoru (3.29), otrzymujemy ostatecznie wyrażenie na energię sprzężenia spin-orbita:

$$E_{so} = \frac{gZ\hbar\alpha}{4m^2c} \frac{1}{r^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{s}, \quad (3.31)$$

gdzie α jest stałą struktury subtelnej równą w przybliżeniu 1/137. Jest to uproszczone wyprowadzenie, aczkolwiek oddające naturę zjawiska. Jak widać z powyższego wzoru, energia ta rośnie dla rosnącej liczby Z , czyli coraz cięższych atomów, co zgadza się z empirycznymi obserwacjami silnego sprzężenia spin-orbita dla ciężkich metali. Ścisłe wyprowadzenie wymaga rozwiązania odpowiedniego równania Diraca i sprowadza się do wyrażenia:

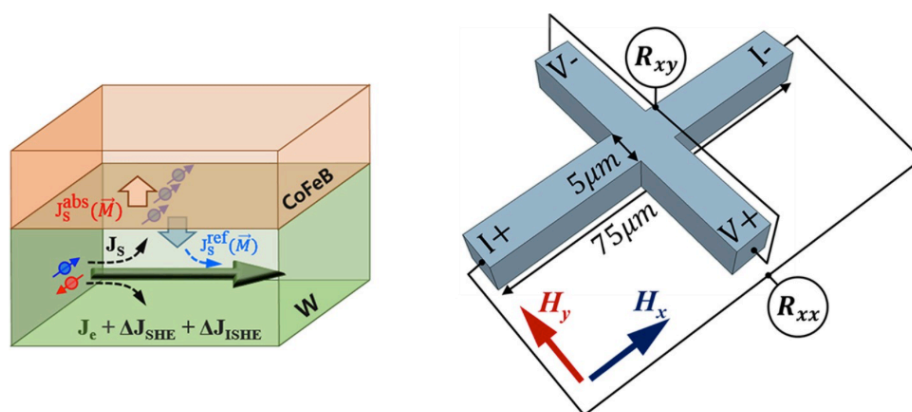
$$E_{so} = \frac{g\hbar^2}{4m^2c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot [\mathbf{E} \times \mathbf{P}], \quad (3.32)$$

gdzie \mathbf{P} jest operatorem momentu pędu, a $\boldsymbol{\sigma}$ macierzami Pauliego. Równanie to pokazuje, że dodatkowa energia elektronu zależna jest od orientacji spinów i ruchu elektronów.

Oddziaływanie spin-orbita nie łamie symetrii odwrócenia w czasie ani symetrii inwersji, jednakże są one warunkiem koniecznym, by efekt SO był silny. Wyjaśnić to można w uproszczony sposób. W przypadku symetrii odwrócenia w czasie: występuje ruch elektronu wokół jądra zgodnie ze wskazówkami zegara oraz przeciwnie do ruchu wskazówek. Wypadkowy efekt zmiany energii jest równy zero. Podobnie, gdy mamy do czynienia z symetrią inwersji: kiedy ruch elektronu odbywa się wokół atomu, to po przeciwnych stronach atomu występują efekty o przeciwnym działaniu, uśredniając – skutkują brakiem SO. Również istotna jest polaryzacja spinowa, gdyż wypadkowy efekt dla pary elektronów o przeciwnych spinach także będzie zerowy. Sam w sobie efekt SO nie może spowodować namagnesowania, może być jednak czynnikiem wzmacniającym działania zewnętrzne. Aby efekt SO był silny, stosuje się materiały ze złamaną symetrią inwersji, a także zewnętrzne pole magnetyczne, które łamie symetrię odwrócenia w czasie [66]. SO jest źródłem wielu efektów wtórnych jak Spinowy Efekt Halla czy Spin-Orbit Torque, które opisano w kolejnych podrozdziałach. Wyniki badań związane z tymi efektami opisano w rozdziale 5.3.3.

3.4.2. Spinowy efekt Halla

Sprzężenie SO jest źródłem wielu efektów fizycznych, jednym z istotniejszych, w kontekście tej pracy, jest spinowy efekt Halla. Zanim przedstawiony zostanie opis tego zjawiska, należy wspomnieć o klasycznym zjawisku Halla (ang. *Hall Effect* – HE), które zostało odkryte w 1879 roku. Efekt występuje, gdy poprzez przewodnik umieszczony w polu magnetycznym płynie prąd. Na skutek działania siły Lorentza ładunki elektryczne zakrzywiają swój tor, w efekcie czego pojawia się różnica potencjałów na krańcach przewodnika prostopadłych do kierunku prądu i pola magnetycznego (Rysunek 10). Parę lat później zaobserwowano towarzyszące mu zjawisko nazwane anomalnym efektem Halla (ang. *Anomalous Hall Effect* – AHE). Opisuje ono zależność oporu materiału od jego namagnesowania, gdzie efekt ten jest często wielokrotnie silniejszy od klasycznego HE. Zjawisko to nie zależy bezpośrednio od zewnętrznego pola magnetycznego. Efekt ten można wykorzystać do pośredniego pomiaru namagnesowania, koercji czy pola anizotropii, za pomocą pomiarów transportowych. Źródłem tego efektu jest oddziaływanie elektronów przewodnictwa z magnetycznym momentem zlokalizowanych elektronów lub magnetyzacją.



Rysunek 10. Schematyczne przedstawienie efektu SHE oraz odpowiadający mu układ pomiarowy [67].

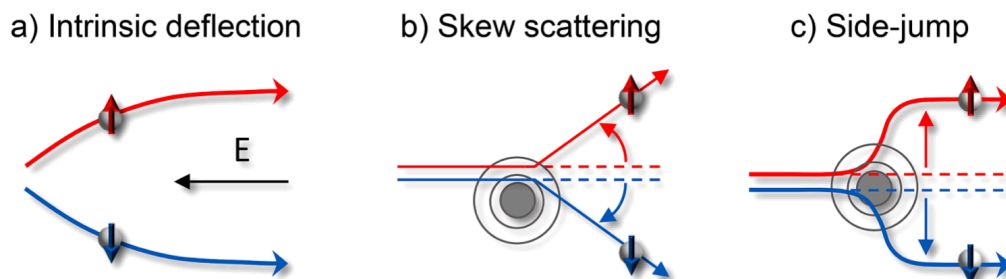
Używając układu pomiarowego HE/AHE, można zaobserwować także wpływ Spinowego Efektu Halla (ang. *Spin Hall Effect* – SHE). SHE opisuje zjawisko powstające w materiale wykazującym polaryzację spinową oraz sprzężenie SO, przez który płynie prąd. Generowany jest wówczas prąd spinowy prostopadle do kierunku polaryzacji elektronów i prądu ładunkowego. Efekt ten został teoretycznie przewidziany przez Dyakonova et al. [68] w 1971 roku. Pierwsza eksperymentalna obserwacja tego efektu miała miejsce ponad trzydzieści lat później, w 2004 roku przez Kato et al. [69]. Energia oddziaływanie SO zależy od kierunku ruchu elektronu, jak i od kierunku jego spinu, powodując, zgodnie z równaniem (3.32) opisanym w poprzednim rozdziale, różną wartość energii dla tych przypadków. Jeśli istnieje minimum energii dla danego kierunku ruchu i spinu elektronu, to dla przeciwnego spinu najniższą wartość energii przyjmują elektrony, gdy poruszają się w przeciwnym kierunku. Efektem tego jest różna wartość prawdopodobieństwa rozproszenia elektronów w zależności od kierunku tego rozproszenia. W przypadku

przepływu prądu ładunkowego \mathbf{J}_e efektem jest powstały prostopadły do niego prąd spinowy \mathbf{J}_s zgodnie z równaniem [70]:

$$\mathbf{J}_s = \frac{\hbar}{2e} \theta_{SH} \mathbf{J}_e \times \mathbf{p} \quad (3.33)$$

gdzie \mathbf{p} jest kierunkiem orientacji spinów, a θ_{SH} spinowym kątem Halla. Spinowo zależne rozpraszania elektronów wynikają z oddziaływania zlokalizowanych elektronów ze spinowo spolaryzowanymi elektronami przewodnictwa. Można wyszczególnić trzy główne źródła fizyczne tego efektu:

- *Skew scattering* – opisuje sytuację, w której spolaryzowane elektrony przewodnictwa 3d na skutek zderzeń na defektach rozpraszają się w wyróżnionym kierunku, powodowanym przez sprzężenie SO. Wyjaśnienie jakościowe można przedstawić w następujący sposób: istnienie oddziaływania SO w kryształach powoduje polaryzację elektronów i zmianę rozkładu ich ładunku, co nie powoduje zmiany ich kierunku ruchu, lecz jest kompensowane przez periodyczny potencjał w kryształach. W przypadku defektu sieci następuje zaburzenie tej równowagi (nieskompensowany potencjał periodyczny), w konsekwencji rozproszenie elektronu na defekcie jest pośrednio zależne od kierunku polaryzacji elektronów [71].
- *Side jump* – można opisać jako przesunięcie się trajektorii ruchu prostopadłe do niej. Wyjaśnienie bazuje na założeniu, że zgodnie z mechaniką kwantową pakiet falowy wolnego elektronu porusza się po linii prostej, przed oraz po tym, gdy zostanie rozproszony. Na skutek oddziaływania SO, które obniża symetrię problemu, można wykazać, iż linie proste trajektorii nie muszą przecinać się w centrum rozproszenia, wobec czego elektron może doznać bocznego przesunięcia. Efekt ten jest dominujący dla Fe i Ni i ich stopów powyżej 100 K [72].
- Efekty „wewnętrzne” - w przeciwieństwie do dwóch poprzednich efektów, które opisuje się jako tzw. efekty zewnętrzne - nie dotyczą bezpośrednio rozpraszania, a opisują efekty wynikające ze struktury pasmowej. Są to efekty szczególnie istotne w przypadku półprzewodników [73].



Rysunek 11. Schematyczne przedstawienie trzech różnych fizycznych mechanizmów, stanowiących źródło SHE. Źródło: [74].

Komplementarnym zjawiskiem do SHE jest Odwrotny Spinowy Efekt Halla (ang. *Inverse Spin Hall Effect – ISHE*). Źródło tego efektu jest dokładnie takie samo jak SHE, tj. asymetria rozproszeń zależna od spinu i kierunku ruchu wynikająca z oddziaływania SO. ISHE

opisuje sytuację, w której prąd spinowy płynący przez materiał powoduje powstanie prostopadłego do niego prądu ładunkowego, zgodnie z analogicznym do (3.33) równaniem:

$$\mathbf{J}_c = \frac{2e}{\hbar} \theta_{SH} \mathbf{J}_s \times \mathbf{p} \quad (3.34)$$

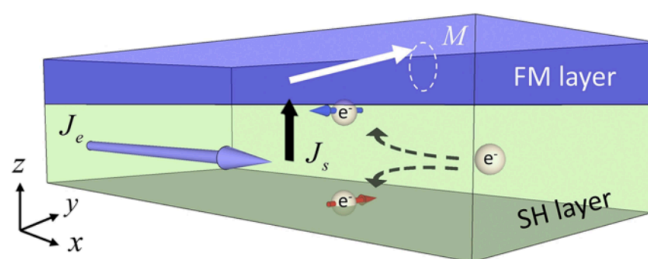
W materiałach wykazujących polaryzację spinową na poziomie Fermiego w naturalny sposób płynący przez nie prąd jest spolaryzowany spinowo. W związku z tym, w takich materiałach, podczas pomiarów Halla obecne będą wszystkie trzy efekty – HE, AHE, ISHE. Dla większości materiałów ISHE jest efektem słabszym niż AHE, ale silniejszym niż HE.

Należy zwrócić uwagę, że znajdujący się w obu równaniach współczynnik θ_{SH} jest taki sam, co odzwierciedla fakt, że SHE jak i ISHE są manifestacją tego samego mechanizmu. Efekty te wykorzystuje się do konwersji prądu ładunkowego na spinowy i *vice versa* [75]. Miarą efektywności tego procesu jest właśnie bezwymiarowy spinowy kąt Halla θ_{SH} . Osiąga on stosunkowo wysoką wartość sięgającą około 10% dla ciężkich metali takich jak Pt, W, Ir, Au, Bi [76], czego uzasadnieniem jest ich duża liczba porządkowa Z zgodnie z równaniem (3.31). Wartości dużo powyżej dziesięciu podawane są dla topologicznych izolatorów [77]. W przeciwieństwie do ciężkich metali topologiczne izolatory mają wadę w postaci niskiego przewodnictwa, a także wiążą się z nimi problemy natury technologicznej. Porównanie wartości współczynnika θ_{SH} (wraz z kluczowym dla zastosowań oporem) dla różnych materiałów, jak również porównanie z innymi efektami pozwalającymi na konwersję spinowo-ładunkową przedstawiono w rozdziale 3.4 (Rysunek 14 – na wykresie nie użyto spinowego kąta Halla, θ_{SH} , jako że porównywane są także inne niż SHE efekty, ale parametr θ_{SOT} , który wyraża tę samą efektywność konwersji, jest terminem szerszym).

SHE można wykorzystać do generowania czystego prądu spinowego (podobnie jak pompowanie spinowe) oraz do zmiany kierunku namagnesowania warstw – efekt SOT, który opisano szczegółowo w rozdziale 3.4. ISHE można wykorzystać do pomiaru kierunku magnetyzacji warstwy jako zamiennik efektu TMR w pamięciach MRAM (złącza MESO).

3.4.3. Efekt Spin-Orbit Torque

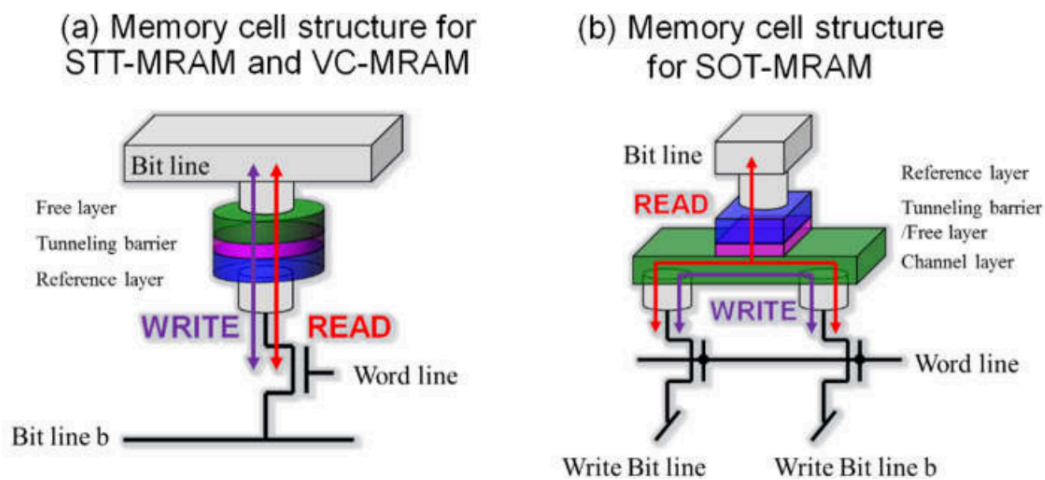
Efekt Spin-Orbit Torque (SOT) jest połączeniem idei STT oraz SHE. Występuje w dwuwarstwie składającej się z materiału wykazującego duże sprzężenie SO oraz warstwy ferromagnetycznej (może występować także dla ferromagnetycznego materiału zawierającego ciężkie atomy metali). Opisuje zjawisko zmiany kierunku namagnesowania warstwy magnetycznej za pomocą prądu ładunkowego płynącego równoległe do niej (Rysunek 12). O ile w przypadku STT źródłem prądu spinowego jest wykazująca polaryzację spinową druga elektroda, to SOT wykorzystuje najczęściej efekt SHE (rozdział 3.4.2) – prąd ładunkowy płynący przez warstwę np. ciężkiego metalu skutkuje powstaniem prostopadłego do niego czystego prądu spinowego (w efekcie STT prąd jest jedynie spolaryzowany spinowo), który trafia do warstwy ferromagnetycznej. Innymi efektami wykorzystywanymi w SOT do generacji czystego prądu spinowego są, przykładowo: interfejsowy efekt Rashby-Edelsteina [78], orbitalny i termiczny efekt Halla etc. [79]. Zgodnie z równaniem LLGS i analogicznie do opisanego w poprzednim rozdziale efektu STT – trafiający do ferromagnetyka prąd spinowy powoduje wzbudzenie dynamiki magnetyzacji, a w odpowiednich warunkach zmianę kierunku magnetyzacji. Eliminuje to jedną z wad STT, którą jest konieczność przepływu prądu ładunkowego o dużej gęstości przez barierę tunelową złącza MTJ. Wyzwaniem pozostaje stosunkowo niska efektywność konwersji prądu ładunkowego na spinowy, tj. niewielki spinowy kąt Halla w przypadku ciężkich metali bądź niskie przewodnictwo w przypadku wysokiego spinowego kąta Halla topologicznych izolatorów, co w konsekwencji prowadzi do stosunkowo wysokiego zużycia energii podczas tego procesu. Dodatkową zaletą względem efektu STT jest fakt, iż teoretycznie kąt Halla może być większy niż jeden, natomiast w przypadku STT prąd ładunkowy może być jedynie w pełni spolaryzowany spinowo (odpowiadający $\theta_{SH} = 1$).



Rysunek 12. Ilustracja efektu SOT w dwuwarstwie ferromagnetyk/materiał wykazujący SHE. Źródło: [80].

Efekt SOT wykorzystuje się m.in. w nano-oscyłatorach, umożliwiających generację i detekcję mikrofal [81], urządzeniach terahercowych pozwalających na ultra-szybką konwersję spinowo-ładunkową [82], w zastosowaniach spintronicznych do obliczeń neuromorficznych [83], a także jako komórki pamięci MRAM. Względem pamięci MRAM, wykorzystujących efekt STT czy też tych typu „Toggle”, różny jest mechanizm zapisu, polegający na przepływie prądu przez jedną z metalicznych elektrod złącza (Rysunek 13). Pozwala to ograniczyć zużycie energii oraz zwiększyć żywotność złącza. Przełączania magnetyzacji za pomocą efektu SOT w złączu MTJ zaprezentowano w 2012 roku [84], a zaawansowany model komórki pamięci SOT-MRAM już parę lat później [85]. Aby

sprężenie SO było silne, a co za tym idzie – silny efekt SOT, wymagane jest złamanie symetrii odwrócenia w czasie, np. poprzez zastosowanie zewnętrznego pola magnetycznego. W zastosowaniach złącz tunelowych do pamięci MRAM jest to nieoptymalne rozwiązanie. Innymi sposobami są: użycie dodatkowej warstwy antyferromagnetyka [86], zastosowanie klinowych warstw, odpowiedniego kształtu urządzenia, wbudowanych magnesów stałych, wykorzystanie oddziaływania wymiany, naprężeń czy też indukowanie SOT efektem STT [79].



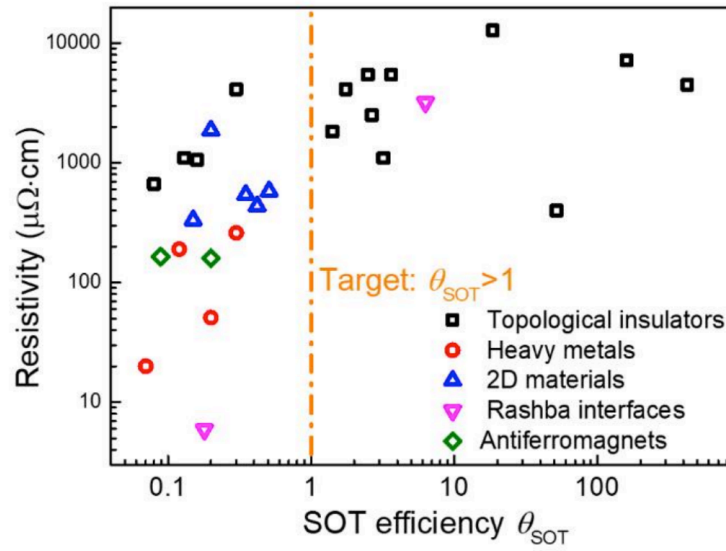
Rysunek 13. Porównanie komórki pamięci a) STT-MRAM oraz b) SOT-MRAM. Źródło: [87].

Źródłem efektu SOT może być nie tylko SHE (opisany w poprzednim podrozdziale 3.4.2), ale także wspomniane pompowanie spinowe czy efekt Rashby-Edelsteina [78], który jest efektem interfejsowym. Porównanie efektywności SOT dla różnych materiałów i zjawisk opisuje praca [79]. Poniżej zamieszczono grafikę obrazującą to porównanie (Rysunek 14). Wydajność konwersji spinowo-ładunkowej jest reprezentowana przez analogiczny do spinowego kąta Halla parametr wydajności SOT:

$$\theta_{SOT} = \frac{2e J_s}{\hbar J_e} \quad (3.35)$$

W związku z problemami technologicznymi i wysokim oporem topologicznych izolatorów, jak i stosunkowo niewielkiej efektywności SOT w przypadku ciężkich metali, najbardziej obiecującym kierunkiem wydaje się wykorzystanie materiałów z dwuwymiarowym gazem elektronowym, jak np. w perowskitowym złączu LAO/STO [88].

Aktualne badania dotyczą nie tylko uzyskania jak najwyższej efektywności SOT, ale także możliwości sterowania tym efektem. Praca Fang et al., pokazuje zmianę wartości i znaku spinowego kąta Halla pod wpływem polaryzacji elektrycznej w hybrydowym złączu łączącym warstwy wykazujące efekt SOT wraz warstwą tlenkowego ferroelektryka [89]. Wyniki badań złącza o podobnej strukturze przedstawiono w rozdziale 5.3.3. Prace nad komercyjnym wdrożeniu tego typu pamięci SOT-MRAM są na końcowym stadium.



Rysunek 14. Porównanie wydajności konwersji spinowo-ładunkowej dla różnego typu materiałów i efektów. Odpowiednie referencje znajdują się w pracy [79], z której pochodzi ta grafika.

3.5. Ferroelektryczne złącze tunelowe (FTJ)

Ferroelektryczne złącza tunelowe (ang. *Ferroelectric Tunnel Junction* – FTJ) zbudowane są z metalicznych elektrod oddzielonych warstwą ferroelektryka. W przeciwieństwie do złącz MTJ, złącza FTJ bazują głównie na materiałach tlenkowych (zdecydowana większość ferroelektryków i multiferroicznych materiałów to tlenki) i wymagają dobrze uporządkowanej struktury krystalicznej. Na początku przybliżono samo zjawisko ferroelektryczności, kluczowe dla złącz FTJ.

3.5.1. Ferroelektryczność

Ferroelektryki są to materiały wykazujące spontaniczną polaryzację elektryczną oraz jej histerezę w zewnętrznym polu elektrycznym. Ponadto wykazują własności piezoelektryczne i piroelektryczne. Zostały odkryte w 1920 roku przez Josepha Valaska w winianie sodowo-potasowym [90] (stosowanym jako środek na przeczyszczanie). Do lat 40. XX wieku badania dotyczą głównie monokryształów, a następnie materiałów ceramicznych. Cienkie warstwy ferroelektryczne zaczęto badać od lat 70. Następowaly także zmiany metod ich wytwarzania – począwszy od uzyskiwania ich z roztworu, następnie metodą sputteringu, sol-gel, molekularnej epitaksji, a obecnie głównie techniką ablacji laserowej [91] (opisaną w rozdziale 4.1). Pierwsze ultracienkie warstwy ferroelektryczne (w temperaturze pokojowej), rzędu kilku komórek elementarnych (~2 nm), uzyskano na początku lat 2000. w perowskitach [92].

Elektryczny moment dipolowy $\mathbf{p}(\mathbf{r})$ tworzą odseparowane przestrzennie ładunki elektryczne o przeciwnych znakach zgodnie ze wzorem:

$$\mathbf{p}(\mathbf{r}) = \int_V \rho(\mathbf{r}')(\mathbf{r}' - \mathbf{r})d\mathbf{r}'^3 \quad (3.36)$$

gdzie $\rho(\mathbf{r})$ to gęstość ładunkowa. Wektor polaryzacji elektrycznej próbki można wyznaczyć, dzieląc jej całkowity elektryczny moment dipolowy przez jej objętość:

$$\mathbf{P} = \frac{\Delta\mathbf{p}}{V} \quad (3.37)$$

Polaryzacja elektryczna dla dielektryków zależy od przyłożonego natężenia elektrycznego w sposób liniowy jako:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0\chi_e\mathbf{E} \quad (3.38)$$

gdzie ε_0 , χ_e to odpowiednio przenikalność elektryczna próżni oraz podatność elektryczna. W przypadku ferroelektryków zależność jest nieliniowa i wykazuje histerezę. Zależna od tych wielkości indukcja elektryczna wynosi:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P} = (\varepsilon_0 + \varepsilon_0\chi_e)\mathbf{E} = \varepsilon_0\varepsilon_r\mathbf{E} \quad (3.39)$$

gdzie $\varepsilon_r = \chi_e + 1$ to względna przenikalność elektryczna, dla wielu typów materiału nieprzekraczająca wartości 10, a w przypadku ferroelektryków sięgająca dziesiątek

tysięcy. Wartość polaryzacji zależy od ładunku powierzchniowego σ na krańcach warstwy ferroelektrycznego materiału zgodnie z równaniem:

$$\sigma = \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{P} \quad (3.40)$$

gdzie $\hat{\mathbf{n}}$ to wektor prostopadły do warstwy. Jeśli po obu stronach warstwy ferroelektrycznej umieszczone zostaną metaliczne elektrody (złącze FTJ), to gęstość powierzchniowa ładunków ekranujących w elektrodach polaryzację elektryczną będzie równa co do wartości polaryzacji elektrycznej.

Głównym źródłem polaryzacji elektrycznej w ferroelektrykach (zwanej polaryzacją ferroelektryczną) jest przemieszczenie chmur elektronowych bądź zjonizowanych atomów w strukturze krystalicznej. Przykładowymi materiałami ferroelektrycznymi są perowskitowe PbZr/TiO_3 , BaTiO_3 , PbTiO_3 czy też AlN.

3.5.2. Tunelowy elektroopór TER

Analogicznie do efektu TMR w złączu MTJ, złącze FTJ także wykazuje zmiany oporu tunelowania. W efekcie tunelowego elektrooporu (ang. *Tunneling Electroresistance* – TER) opór złącza zmienia się w zależności od kierunku wektora polaryzacji ferroelektryka. Określający wielkość efektu parametr TER jest zdefiniowany jest jako:

$$TER = \frac{R_{up} - R_{down}}{R_{down}}, \quad (3.41)$$

gdzie R_{up} to opór złącza dla polaryzacji o kierunku w górę, a R_{down} opór złącza dla polaryzacji o kierunku w dół.

Głównym mechanizmem odpowiedzialnym za pojawianie się efektu TER jest różna wysokość profilu potencjału bariery tunelowej dla różnych wartości polaryzacji ferroelektrycznej. Zgodnie z podstawowymi prawami mechaniki kwantowej prawdopodobieństwo tunelowania przez barierę potencjału zależy od jej średniej wysokości $\bar{\Phi}$ oraz szerokości d , a transmitancja wyraża się wówczas wzorem [93]:

$$T \sim \exp(-d\sqrt{\bar{\Phi}}) \quad (3.42)$$

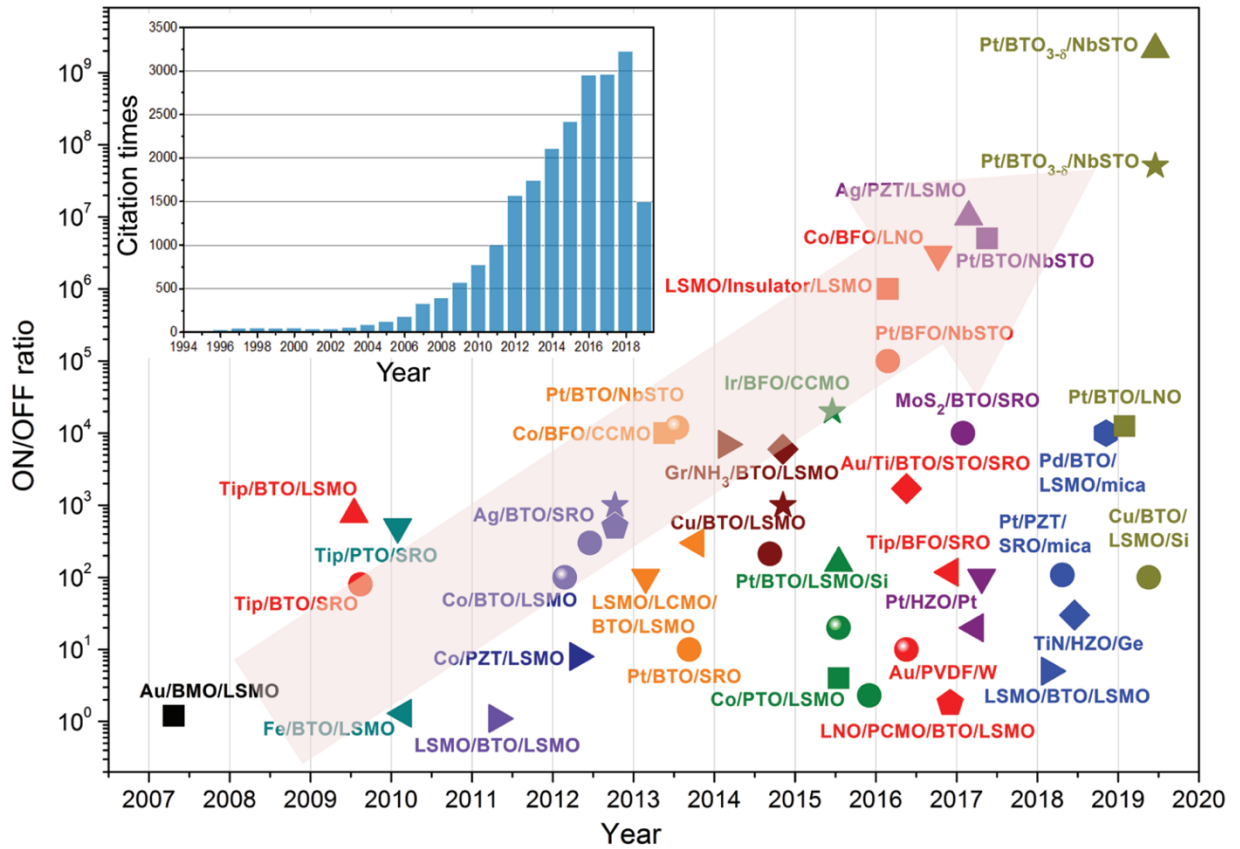
Parametr TER związany ze zmianą potencjału $\Delta\Phi$, na skutek zmiany polaryzacji elektrycznej można oszacować za pomocą wyrażenia [94]:

$$TER = \exp\left(\frac{\sqrt{2m} \Delta\Phi}{\hbar} \frac{d}{\sqrt{\bar{\Phi}}}\right) \quad (3.43)$$

Na profil potencjału bariery tunelowej wpływają: wysokość jej przerwy energetycznej, wzajemne położenie poziomów Fermiego elektrod i bariery, wartość polaryzacji elektrycznej, potencjał związany z ładunkami ekranowania polaryzacji (zależny od długości ekranowania elektrod) oraz wartość przyłożonego do elektrod napięcia.

Równolegle do postępów w dziedzinie magnetycznych złącz tunelowych nastąpiło zainteresowanie innymi materiałami ferroicznymi. Na początku lat 70. Esaki et al. zaproponował wykorzystanie ferroelektryków w złączach tunelowych [95]. Pomimo istnienia teoretycznej koncepcji, przez długi czas nie została ona zrealizowana eksperymentalnie, głównie ze względu na trudności w uzyskaniu własności ferroelektrycznych w cienkich warstwach rzędu nanometrów. Przełom nastąpił dopiero na początku nowego tysiąclecia. Zaobserwowano wówczas dużą polaryzację ferroelektryczną w epitaksjalnych cienkich warstwach perowskitowych. Warstwy tego typu można było stosunkowo łatwo uzyskać, wykorzystując technikę napyłania PLD. Pierwszych obserwacji eksperymentalnych znacznego efektu TER z polaryzacją sterowaną napięciem dokonano w 2009 roku, w próbkach z cienką warstwą ferroelektryka BTO [94], [96]. Nie było to jednak nanourządzenie a ciągła warstwa, w której dolną elektrodę stanowił tlenek, natomiast rolę górnej elektrody pełniła igła mikroskopii skaningowej. W 2012 roku zaprezentowano złącze wykazujące gigantyczny TER [97], [98]. Obecnie bardzo wysoki TER jest powszechnie uzyskiwany dla różnego

typu złącz FTJ (Rysunek 15). W przeciwieństwie jednak do złącz MTJ zastosowanie tlenkowych warstw FTJ i połączenie ich z elektroniką CMOS nastęrcza jednak więcej trudności ze względu na konieczny epitaksjalny wzrost warstw tlenkowych.



Rysunek 15. Wzrost parametru TER („ON/OFF ratio”) w złączach FTJ na przestrzeni lat [93].

W złączach FTJ występują różne mechanizmy tunelowania poprzez barierę. Główne z nich to: tunelowanie bezpośrednie, tunelowanie Fowlera-Nordheima oraz emisja termoelektronowa. W przypadku pierwszego z nich efekt bierze się bezpośrednio z różnej wartości średniej wysokości potencjału dla różnych polaryzacji. Teoretyczne obliczenia transportu przez asymetryczną trapezoidalną barierę potencjału przeprowadził już w 1970 roku Brinkman [99] wyznaczając gęstość prądu przez barierę jako:

$$j = \frac{2e}{h} \sum_k \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_0^d \{[\Phi(x, V) - E_x]2m\}^{\frac{1}{2}} dx\right) \times [f(E) - f(E - eV)] dE \quad (3.44)$$

gdzie $f(E)$ to rozkład Fermiego-Diraca, m i e to, odpowiednio, masa i ładunek elektronu. W przybliżeniu wzór ten przewiduje paraboliczną zależność konduktancji od napięcia. Rozwinięciem poprzedniego wzoru jest wyrażenie zależne od wysokości potencjału $\Phi_{B,1}$ i $\Phi_{B,2}$ na obu krańcach ferroelektryka, które z powodzeniem została dopasowana do

danych eksperymentalnych, mimo iż nie uwzględnia bezpośrednio efektów związanych z ładunkami ekranowania [94]. Wyrażenia te są efektem kwantowo mechanicznych obliczeń rozpatrujących tunelowanie elektronu przez trapezoidalną barierę potencjału, nie wyjaśnia zaś jakie są przyczyny powstania danego kształtu profilu.

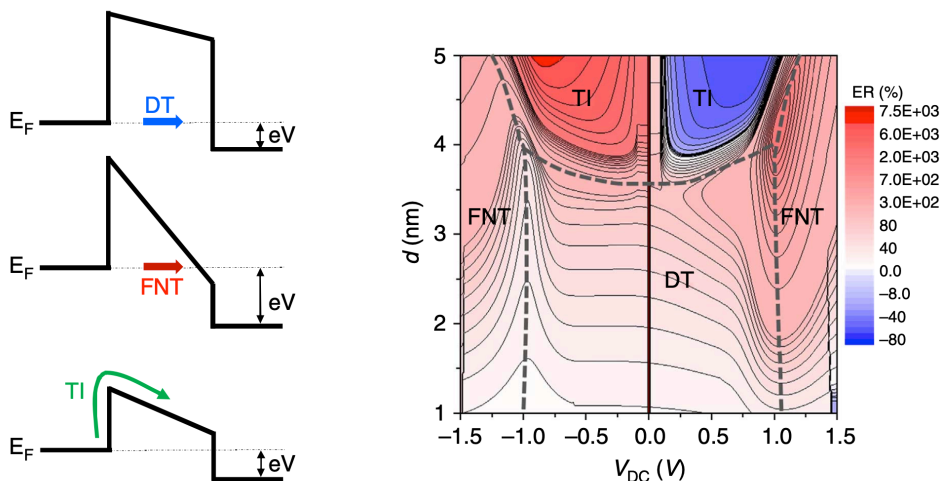
Drugi efekt – tunelowanie Fowlera-Nordheima dominuje dla zakresu wysokich napięć. Co do zasady przedstawia on także tunelowanie bezpośrednie, jednakże różnica bierze się z istnienia bardzo skośnego profilu bariery (wysokie napięcie). Wówczas tunelowanie zachodzi w zmniejszonej szerokości bariery, co schematycznie przedstawia Rysunek 16. Wartość prądu tunelowego związana jest w tym przypadku zależnością:

$$j = \frac{e^3 m}{8\pi h m \Phi_B} E^2 \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2m}}{3he} \frac{\Phi_B^{\frac{3}{2}}}{E}\right) \quad (3.45)$$

Prąd tunelowy związany z emisją termoelektronową [100] staje się dominującym czynnikiem dla bardzo grubych barier i niskich prądów. Jego źródłem są termiczne wzbudzenia nośników oraz obniżenie wysokości bariery na skutek efektu Schottky'ego. Wielkość prądu tunelowego opisana jest wówczas zależnością:

$$j = AT^2 \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \left(\Phi_B - \sqrt{\frac{e^3 E}{4\pi\epsilon}}\right)\right) \quad (3.46)$$

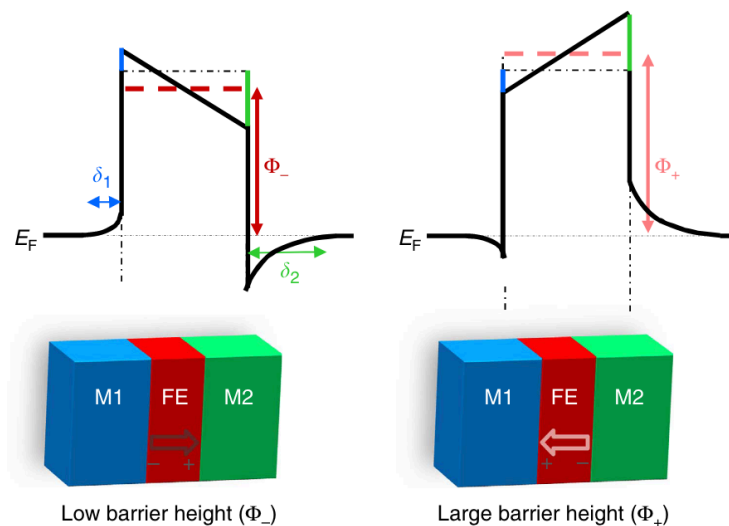
gdzie A to stała Richardsona. Porównanie tych mechanizmów oraz zakresów ich obowiązywania (zależnych od wysokości, szerokości i kształtu bariery oraz napięć) przedstawia praca [101], a także załączony z niej poniższy Rysunek 16.



Rysunek 16. Ilustracja mechanizmów tunelowania w złączu FTJ oraz obliczona wielkość parametru TER i rodzaju mechanizmu, w zależności od napięcia oraz grubości bariery tunelowej. Skróty: DT – tunelowanie bezpośrednie, FNT – tunelowanie Fowlera-Nordheima, TI- emisja termoelektronowa. Źródło: [101], [102].

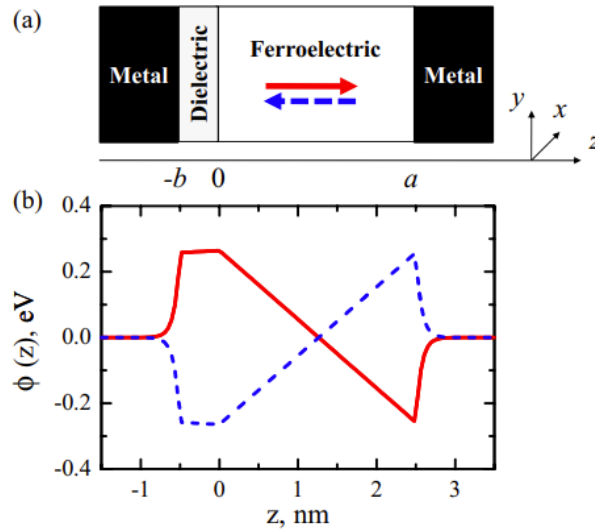
Istnieje wiele sposobów zwiększenia parametru TER w złączach tunelowych. Przykładowo:

- Użycie różnych materiałów na elektrod w złączu (np. LSMO i Fe). Swobodne ładunki w elektrodzie ekranują polaryzację ferroelektryka w pobliżu interfejsu elektroda/ferroelektryk. W zależności od użytego materiału elektrody, obszar elektrody, w którym zgromadziły się ładunki, może być większy lub mniejszy. Elektrostatyka pokazuje, iż potencjał będzie wyższy dla ładunku zajmującego większy obszar. Powoduje to powstanie asymetrycznej bariery potencjału, której średnia wysokość jest różna w zależności od kierunku polaryzacji ferroelektryka (Rysunek 17). Można w ten sposób uzyskać TER rzędu 10^4 % np. w złączu Co/Pt/BTO/LSMO [103]. Te idee przyświecały także podczas wyboru materiałów do realizacji złącz w tym doktoracie (rozdziały 5.3.2 i 5.3.3).



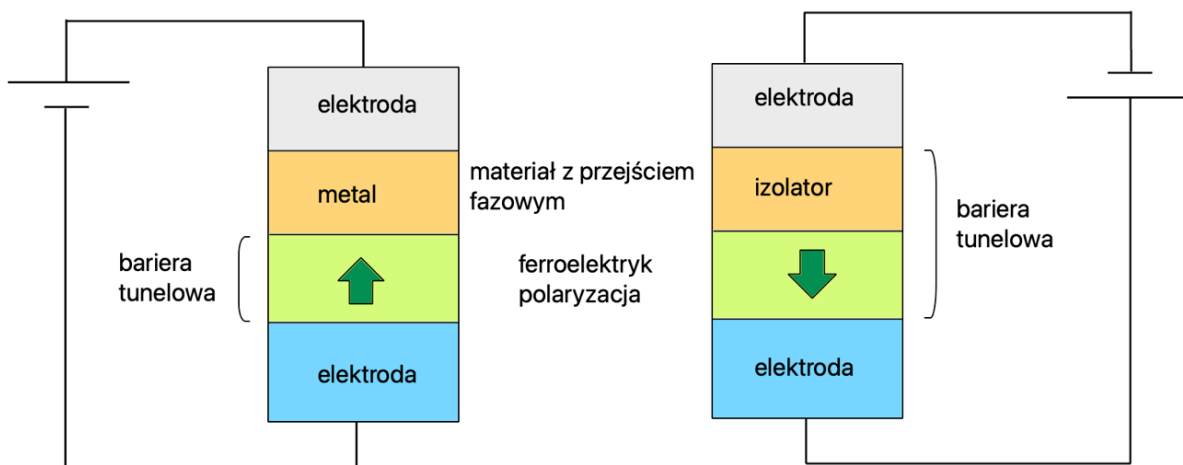
Rysunek 17. Profil potencjału dla złącza tunelowego z elektrodami o różnej długości ekranowania. Źródło: [102].

- Użycie kompozytowej bariery tunelowej składającej się z dwóch warstw: ferroelektryka i izolatora. To również spowoduje stworzenie asymetrycznej bariery, której średnia wysokość jest różna w zależności od kierunku polaryzacji ferroelektryka (Rysunek 18). Ideę zaproponował Zhuravlev w pracy [104] przewidując TER rzędu 10^6 %. Próbę realizacji tego pomysłu przedstawiono w rozdziale 5.3.1. Wyzwaniem w tym przypadku jest wymagana duża grubość bariery, czyli duży opór złącza.



Rysunek 18. Schematyczne przedstawienie profilu złącza (a) oraz odpowiadajacemu mu profilowi potencjału (b) [104].

- Użycie struktury dwuwarstwowej jako bariery tunelowej (Rysunek 19), ale składającej się z ferroelektryka oraz materiału, który wykazuje przejście fazowe. Przejście to powodowane jest odpływem lub przypływem elektronów (tzw. „domieszkiwanie elektrostatyczne”), które ekranują polaryzację elektryczną ferroelektryka. W zależności od kierunku polaryzacji materiał ten będzie znajdował się w jednej z dwóch faz (np. metal-ferromagnetyk lub izolator-antyferromagnetyk). Będzie to powodować zmianę efektywnej grubości warstwy tunelowej [105]. Zamiast materiału wykazującego przejście metal izolator można wykorzystać także półprzewodnik co pozwala na osiągnięcie $TER=10^{6\%}$ w przypadku złącza Pt/BaTiO₃/Nb:SrTiO₃ [106].

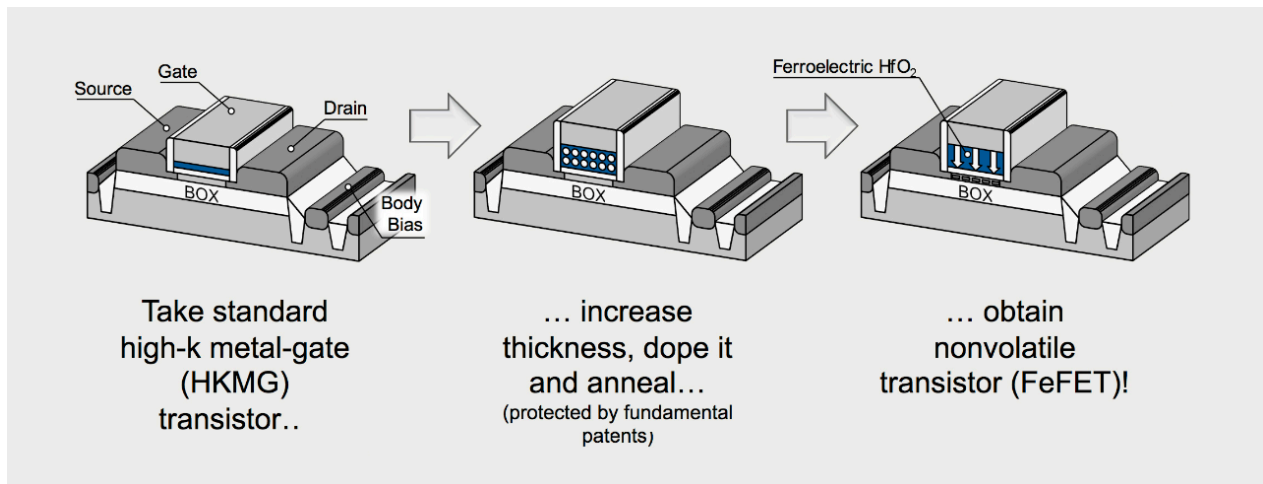


Rysunek 19. Schematyczne przedstawienie zmiany grubości warstwy tunelowej za pomocą ferroelektryka.

Realizację ostatniego podpunktu ułatwia bogaty diagram fazowy właściwości transportowych LSMO w zależności od domieszkowania (Rysunek 28 w rozdziale 3.6.2). Czułość na zmiany domieszkowania przekłada się na podatność na wpływ polaryzacji ferroelektrycznej (gromadzenia elektronów ekranujących polaryzację), jako że oba czynniki wpływają na zmianę proporcji liczby jonów manganu Mn^{3+} i Mn^{4+} . Proporcja ta jest kluczowa dla własności magnetycznych i transportowych LSMO, co wyjaśniono w rozdziale 3.6.2. Pomysł ten przedstawili w teoretycznych pracach Burton et al. [107] oraz Fang et al. [108]. Jak pokazuje praca eksperymentalna Yin et al. [109] dodatkowa warstwa $La_{0,5}Ca_{0,5}MnO_3$ (materiał o podobnych właściwościach do LSMO w którym stront zastąpiono wapniem) w złączu pozwala osiągnąć $TER=10^4\%$. Aby przejście fazowe LSMO występowało w odpowiednich warunkach, można manipulować właściwościami materiału nie tylko za pomocą stechiometrii, ale także za pomocą zmian parametrów stałych sieci c/a [110]. To zaś można uzyskać przy użyciu odpowiednich podłoży lub buforów. Było to jednym z wielu powodów badań wpływu buforów na własności magnetyczne oraz magnetotransportowe LSMO oraz przeprowadzonych obliczeń DFT opisanych w rozdziałach 5.2.2 i 5.2.3.

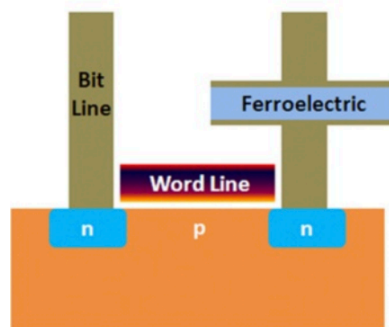
Ferroelektryczne złącza tunelowe (FTJ), tak jak ich magnetyczne odpowiedniki, przyciągnęły znaczną uwagę ze względu na potencjalne zastosowania w pamięciach nowej generacji, dzięki zaletom takim jak: wysoka gęstość przechowywania danych, szybki zapis i odczyt oraz niskie zużycie energii na poziomie kilku femtodzuli na bit. Ponadto nanometrowe tlenkowe ferroelektryczne bariery tunelowe w FTJ są odporne na duże gęstości prądu, co ułatwia miniaturyzacja urządzeń. Tak jak wspomniano poprzednio, uzyskiwane są wysokie parametry TER o rzędzie wielkości porównywalnym z odpowiadającymi im parametrami komercyjnych pamięci *flash*.

Pierwsze zastosowania ferroelektryków w nośnikach danych dotyczyły pamięci typu *flash*. Za przechowywanie informacji w takiej pamięci odpowiada tzw. pływająca bramka w tranzystorze (ang. *Floating gate*). Jest ona odizolowana od pozostałych elementów i może przechowywać ładunek elektryczny. Od jego ilości zależy, czy tranzystor FET (ang. *Field Effect Transistor*) przewodzi, czy też nie, co reprezentuje jego stan logiczny. Zapis odbywa się za pomocą przyłożonego do pływającej bramki napięcia, podczas którego występuje tunelowanie Fowlera-Nordheima, zmieniające ilość zdeponowanego w bramce ładunku. Takie rozwiązanie niesie ze sobą jednak wady w postaci prądów przecieku, które ograniczają trwałość informacji. Bardzo prostym, na pierwszy rzut oka, rozwiązaniem wydaje się zastąpienie pływającej bramki ferroelektrykiem, co zaproponował Moll i Tarui już w 1963 roku [111]. Komercyjne wcielenie tego pomysłu jako tzw. FeFET (ang. *Ferroelectric Field Effect Transistor*) z użyciem tlenku hafnu jest obecnie na zaawansowanym etapie wdrożenia (Rysunek 20).



Rysunek 20. Adaptacja typowej komórki pamięci do postaci pamięci FeFET firmy The Ferroelectric Memory GmbH. Źródło: <https://ferroelectric-memory.com/technology/one-transistor-fefet-memory>.

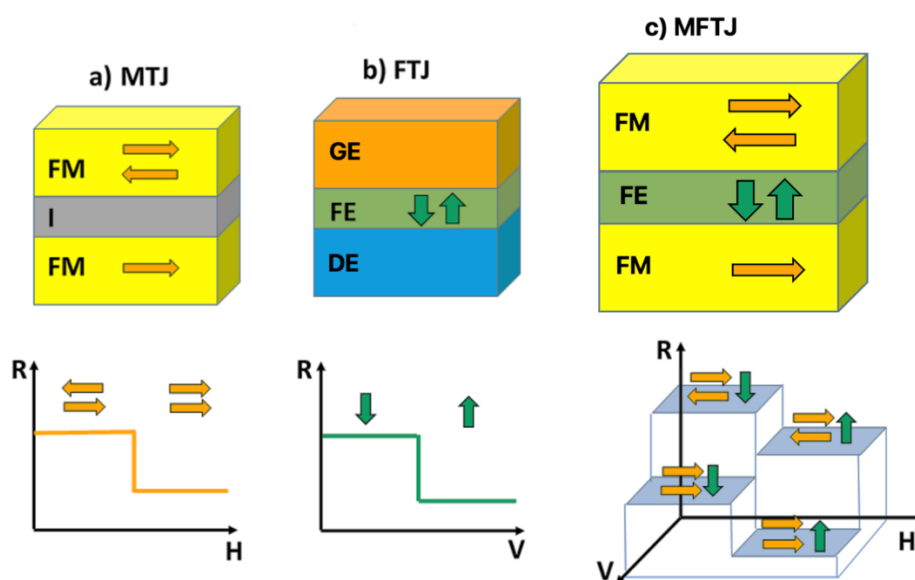
Nieco inną koncepcję wykorzystuje się w urządzeniach pod nazwą FeRAM (ang. *Ferroelectric Random Access Memory*), która składa się ze złącza FTJ połączonego szeregowo z tranzystorem (Rysunek 21) analogicznie do przedstawionej wcześniej komórki MRAM czy typowej pamięci DRAM 1T-1C. Jedną z pierwszych komercyjnych realizacji FeRAM można było spotkać w kartach pamięci do PlayStation 2. Dzisiaj nad pamięciami tego typu pracują liczni producenci pamięci komputerowych, tacy jak: Hynix, Toshiba czy Samsung [112]. W przeciwieństwie do klasycznych pamięci RAM, nie wymaga ona odświeżania informacji, a także napięcia zasilania do utrzymania informacji. W porównaniu do pamięci MRAM oczekuje się wyższej trwałości (większej dostępnej liczbie cykli zapisu i odczytu), jednakże nieco niższej szybkości działania rzędu 50 ns.



Rysunek 21. Schematyczne przedstawienie komórki pamięci FeRAM. Źródło: [34].

3.6. Multiferroiczne złącze tunelowe (MFTJ)

Na wczesnym etapie badań nad złączami MTJ i FTJ zaproponowano koncepcję multiferroicznego złącza tunelowego (MFTJ) – złącza z barierą ferroelektryczną umieszczoną między dwoma elektrodami ferromagnetycznymi, czyli połączenie złącza FTJ i MTJ w jednym urządzeniu (Rysunek 22). Wzbudziła ona spore zainteresowanie, ze względu na zwiększenie liczby stanów logicznych złącza w zastosowaniu w pamięciach szybkiego dostępu, a także ze względu na możliwości sterowania urządzeniami spintronicznymi polem elektrycznym. Realizacja MFTJ napotykała początkowo podobne problemy technologiczne jak same złącza FTJ, związane głównie z jakością tlenkowej warstwy ferroelektrycznej. Od 2000 roku obserwuje się wzrost zainteresowania materiałami i urządzeniami multiferroicznymi [113].



Rysunek 22. Różne typy złącz: a) magnetyczne złącze tunelowe (MTJ), b) ferroelektryczne złącze tunelowe (FTJ) oraz c) multiferroiczne złącze tunelowe (MFTJ), wraz z schematycznymi wykresami zmian ich oporu. Oznaczenia na rysunku: FM – ferromagnetyk, I – izolator, FE – ferroelektryk, DE – dolna elektroda, GE – górna elektroda.

Złącze MFTJ wykazuje własności multiferroiczne, jednakże poszczególne materiały, z których jest zbudowane, nie muszą takowych posiadać. Połączenie wielu materiałów ferroicznych (jak w złączach MFTJ) pozwala stworzyć kompozyty multiferroiczne. Istnieją jednak materiały, które same w sobie posiadają co najmniej dwa różnego typu uporządkowania ferroiczne (ferromagnetyczne, ferroelektryczne, ferroelastyczne). Wiele spośród tych związków należy do tlenków metali przejściowych, a w szczególności do perowskitów opisanych w kolejnym podrozdziale 3.6.1. Obecność metali przejściowych wiąże się z typowym źródłem magnetyzmu w postaci częściowo wypełnionych powłok d. Tlen z kolei zapewnia wiązania pośrednie między kowalencyjnymi a jonowymi, umożliwiając łatwą polaryzację. Ponadto materiał multiferroiczny musi wykazywać złamaną symetrię parzystości przestrzennej (tak jak ferroelektryki) oraz złamaną symetrię odwrócenia w czasie (tak jak ferromagnetyki) [114]. Istnieje wiele

specyficznym mechanizmów odpowiedzialnych za multiferroizm w różnych materiałach, które szeroko opisano w [115]. Jako przykładowe materiały multiferroiczne można wymienić: BiFeO_3 , TbMnO_3 , LuFe_2O_4 czy CuO . Własności multiferroiczne są efektem skomplikowanych relacji i współzależności stopni swobody między spinem, strukturą krystaliczną, orbitalami, ładunkiem. Manipulacja tymi zależnościami umożliwia uzyskanie sprzężenia między własnościami magnetycznymi i elektrycznymi [116]. Materiały i układy multiferroiczne znajdują szerokie zastosowania m.in. w spintronice, np. do zmiany kierunku magnetyzacji za pomocą napięcia [117], a także jako czujniki pola magnetycznego [118], urządzenia radiowe, mikrofalowe [119], [120] i terahercowe [10], a nawet w fotowoltaice [121].

Tuż po uzyskaniu własności ferroelektrycznych i multiferroicznych w nanometrowej grubości warstwach powstały pierwsze prace dotyczące złącz MFTJ. Jedną z nich była praca Gajek et al. z 2007 roku dotycząca złącz $\text{Au/La}_{0,1}\text{Bi}_{0,9}\text{MnO}_3/\text{LSMO}$, w której sama warstwa tunelowa wykazywała właściwości multiferroiczne [122]. W 2009 roku Velev et al. przewidział w sposób teoretyczny istnienie czterech rozróżnialnych stanów oporowych złącza $\text{SrRuO}_3/\text{BaTiO}_3/\text{SrRuO}_3$ [123]. Eksperymentalna praca Hambe et al. z 2010 roku pokazuje istnienie czterech stanów logicznych w złączu $\text{LSMO/BiFeO}_3/\text{LSMO}$ z $\text{TMR}=80\%$ oraz TER około 20% w temperaturze 110 K [124]. Kolejne prace naukowe pokazują generalnie znaczny TER , natomiast wartości TMR wysokie są jedynie w bardzo niskich temperaturach, a w temperaturze pokojowej efektu TMR nie ma w ogóle. Jako przykłady można wymienić złącza: LSMO/PZT/LSMO wykazuje $\text{TMR}=40\%$ i $\text{TER}=100\%$ w 80 K [125], złącze Co/BTO/LSMO o parametrach $\text{TER}=10^4\%$ oraz $\text{TMR}=20\%$ w temperaturze 10 K [103], złącze NiFe/BTO/LSMO o $\text{TMR}=0,3\%$ zmierzony w temperaturze 4 K oraz TER około 1500% w 8 K [126].

Jak wspomniano w dwóch poprzednich podrozdziałach, osiągnięcie parametru TMR wynoszącego około 1000% oraz parametru TER o jeszcze większych wartościach nie stanowi dziś większego wyzwania dla złącz odpowiednio MTJ i FTJ. Wyzwaniem natomiast nadal pozostaje uzyskanie złącza MFTJ charakteryzującego się jednocześnie wysokim TER i TMR , szczególnie w temperaturze pokojowej. Złącze $\text{LSMO}/(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3/\text{LSMO}$ wykazujące jednocześnie $\text{TMR}=1,1\%$ i $\text{TER}=2\%$ w RT przedstawił w pracy [127] Yin et al. Także artykuł [A4] autora niniejszej rozprawy, zaprezentowany w rozdziale 5.3.2 rozdziału „Wyniki i dyskusja”, przedstawia osiągnięcie obu tych efektów w RT. W 2017 roku zaprezentowano osiągnięcie wartości obu tych parametrów w RT: $\text{TMR}=11\%$ oraz $\text{TER}=21\%$ dla złącz NiMnSb/BFO/NiMnSb [128] oraz dla złącz $\text{NiMnIn/STO/PZT/NiMnSb}$ $\text{TMR}=39\%$ i $\text{TER}=190\%$ [129]. Należy jednak dodać, że są to złącza o metalicznych, a nie tlenkowych elektrodach, oraz że osadzone są na krzemie. W ubiegłym (2022) roku pojawiły się prace teoretyczne przewidujące wysoki TER jak i TMR w RT dla złącz wykorzystujących dwuwymiarowy ferroelektryk In_2Se_3 [130], [131].

W kontekście MFTJ ważne są także opisane w poprzednich rozdziałach (dotyczących złącz MTJ i FTJ) efekty takie jak: STT, SOT czy też pomysły takie jak wykorzystanie

przekładki z izolatora lub materiału wykazującego przejście metal-izolator do zwiększenia parametru TER. Badania nie skupiają się jedynie na osiągnięciu wysokich parametrów TER i TMR, ale dotyczą także wzajemnego wpływu własności elektrycznych i magnetycznych na siebie, ze szczególnym uwzględnieniem sterowania własnościami magnetycznymi i spinowymi poprzez napięcie. Jednym z istotnych efektów jest zmiana wartości parametru TMR dla różnych kierunków polaryzacji elektrycznej. Różnice mogą być nawet kilkukrotne, a ich źródłem jest m.in. zmiana gęstości stanów elektronowych pod wpływem polaryzacji ferroelektrycznej bądź indukowane przejście fazowe [127], [132]. Wiele badań dotyczy zastosowania sprzężenia magnetoelektrycznego – zmiany kierunku magnetyzacji pod wpływem polaryzacji ferroelektryka. Zastosowanie pola elektrycznego zamiast prądu do sterowania złączem może pozwolić obniżyć zużycie energii. Przekłada się to na potencjalne zastosowania, czyli kolejną odmianę pamięci RAM – tzw. MERAM (ang. *Magnetolectric Random Access Memory*) [133].

Złącza MFT], jako że wykorzystują własności ferroiczne, mogą być wykorzystane nie tylko do przechowywania, ale także przetwarzania informacji. Jednym z popularnych przedmiotów badań są obecnie memrystory – urządzenia, których opór zależy od ładunku, jak i strumienia magnetycznego. Memrystory są tematem nieco kontrowersyjnym, lecz zachowującym wiele cech wspólnych z badaniami nad strukturami multiferroicznymi [134]. Wykorzystywane są one zarówno do pamięci typu ReRAM (ang. *Resistive Random Access Memory*), jak i obliczeń neuromorficznych, czyli obliczeń naśladujących w swoim działaniu procesy zachodzące w mózgu [135].

Pomimo ogromnego rozwoju elektroniki ostatnich dziesięcioleci dopiero w 2022 roku najszybszy superkomputer osiągnął zdolności przetwarzania informacji na poziomie porównywalnym z ludzkim mózgiem, szacowane na około 1exaFLOPS. Przy czym superkomputer zużywa około milion razy więcej energii – jego moc tego wynosi 21 MW, a mózgu ludzkiego - około 20 W. Około milionkrotnie gorsza efektywność energetyczna jest wynikiem zarówno różnic fizycznych (stosunkowo duża oporność krzemu, która powoduje duże zużycie energii, a co za tym idzie niemożność stworzenia wielowarstwowych struktur 3D), jak i architektury i sposobu działania. Obliczenia komputerowe są w zdecydowanym stopniu bardziej sekwencyjne i precyzyjne w porównaniu do masywnie zrównoległego przetwarzania informacji w mózgu. Istnieje rosnące zapotrzebowanie na sprzęt do zastosowań uczenia maszynowego i sztucznych sieci neuronowych (już dziś wykorzystywanych do wyszukiwania informacji, tworzenia treści czy obrazów). Powoduje to konieczność specjalizacji sprzętu do tych zastosowań. Obecnie widzimy pierwsze prototypowe układy neuromorficzne od firm takich jak Intel czy IBM. Badania nad materiałami ferroicznymi, w tym multiferroicznymi złączami tunelowymi, mogą wpisać się w ten trend. Szczególnie gdy weźmiemy pod uwagę, że obecnie za jedno z wąskich gardeł uczenia maszynowego uważa się przesył informacji z pamięci do CPU/GPU i z powrotem. Dlatego jednym z pomysłów jest przeprowadzanie obliczeń bezpośrednio wewnątrz pamięci tzw. *in-memory computing*. Istnieje duża szansa, iż układy bazujące na multiferroicznych złączach tunelowych będą podstawą tych systemów. Będzie to jednakże wymagało zmiany

podstawowego materiału elektronicznego, jakim jest krzem, a więc wielu badań materiałowych.

Aktualne problemy badawcze w kontekście zastosowań urządzeń MFTJ w spintronice dotyczą różnych obszarów. Konieczne są badania teoretyczne dotyczące wpływu polaryzacji ferroelektrycznej na właściwości magnetyczne warstw, a także na zjawiska związane z oddziaływaniem z prądem spinowym. Szczególnie istotny jest interfejs i związane z nim zjawiska elektrochemiczne. Nadal nie udało się uzyskać wysokiego efektu TMR dla warstw tlenkowych (np. LSMO), co związane jest zapewne z jakością warstw, wakansjami tlenowymi oraz defektami w interfejsie. Niski TMR może być skutkiem stosunkowo grubej warstwy ferroelektryka, niezbędnej do zachowania jego ferroelektryczności. Perspektywiczne wydają się przedstawione prace z 2022 roku wykorzystujące ferroelektryki 2D. Powszechnie używane perowskity wiążą się ze stosunkowo dużym kosztem, trudnościami w integracji z elektroniką krzemową oraz dużą czułością tych materiałów. Konieczne są dalsze postępy natury technologicznej dotyczące procesów osadzania oraz nanostrukturyzacji zachowujące odpowiednie właściwości tych materiałów. Wiele prac dotyczy urządzeń o stosunkowo dużym rozmiarze rzędu mikrometrów. Miniaturyzacja tych urządzeń, mimo pewnych trudności technologicznych, może jednak umożliwić polepszenie parametrów choćby poprzez ograniczenie liczby defektów [136].

W kolejnym rozdziale 3.6.1 zostały opisane wykorzystywane w złączach MFTJ materiałach i ich właściwości. Zaś ich zastosowania do złącz tunelowych i związane z tym efekty i problemy technologiczne są szerzej opisane w rozdziale 5.3.1.

3.6.1. Materiały wykorzystywane w multiferroicznych złączach tunelowych

W przypadku złącz MFTJ (a także FTJ) konieczność zastosowania materiałów ferroelektrycznych bądź multiferroicznych, z których większość należy do perowskitów, wymaga doboru materiałów i procesu wytwarzania zapewniającego ich epitaksjalny wzrost. Dotyczy to w szczególności dolnej elektrody i warstwy tunelowej, natomiast dobór górnej elektrody pozostawia więcej swobody.

Bazując na poprzednich rozdziałach dotyczących złącz tunelowych, można określić, jakiego typu materiały są dobrymi kandydatami na warstwy złącza. W kontekście TMR istotna jest wysoka polaryzacja spinowa elektrod i filtrowanie spinowe bariery tunelowej. Materiał taki jak LSMO (opisywany w kolejnym podrozdziale) posiada wysoką polaryzację spinową, ale jedynie w niskich temperaturach z powodu stosunkowo niskiej temperatury Curie [13]. Ferromagnetyczny kobalt i żelazo (oraz ich stopy), mimo że posiadają niższą polaryzację spinową w niskich temperaturach od LSMO, z powodu wysokiej temperatury Curie i stabilności temperaturowej polaryzacji spinowej zdominowały zastosowania jako elektrody MTJ. Wykorzystano je także jako górne elektrody w złączach badanych w tej pracy, co opisano w rozdziale 5.3.2 (elektroda Fe) oraz 5.3.3 (elektroda Co). Elektrody złącz stanowią często wielowarstwowe struktury, w której dodatkowe warstwy i materiały, takie jak Ta lub Ru, umożliwiają „zapinowanie” magnetyzacji jednej z elektrod czy osiągnięcie anizotropii prostopadłej (umożliwiająca zmniejszenie rozmiarów złącz) [137]. Gdy sterowanie kierunkiem magnetyzacji złącza ma odbywać się z wykorzystaniem SOT (opisane w rozdziale 3.4.1), złącze wymaga dodatkowej warstwy z materiału wykazującego silne sprzężenie spin-orbita na warstwie ferromagnetyka [138]. Jest to najczęściej warstwa z ciężkiego metalu (Pt, Ir). Badane w tej pracy złącza wykazujące efekt SOT i opisane w rozdziale 5.3.3, także wykorzystują cienką warstwę platyny.

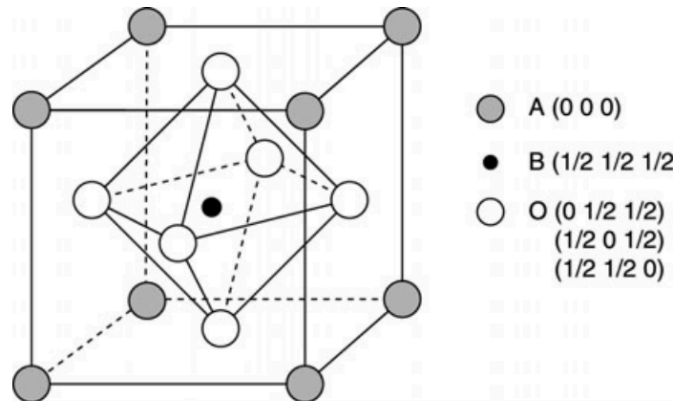
Spośród tlenkowych metalicznych ferromagnetyków można wymienić dwa najpopularniejsze związki LSMO oraz SrRuO_3 , przy czym ten drugi posiada temperaturę Curie poniżej temperatury pokojowej [139]. Kompatybilne z nimi pod względem strukturalnym i możliwości epitaksjalnego wzrostu są ferroelektryki (zachowujące swoje własności jako cienkie warstwy), takie jak: BTO, $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT) oraz BiFeO_3 (BFO), będące multiferroikami. Wszystkie te materiały umożliwiają uzyskanie bardzo wysokich parametrów TER [93]. W kontekście przyszłych zastosowań obecność ołowiu w PZT jest jednak wadą. Jeśli chodzi o BFO, jego ferromagnetyzm i w związku z tym dodatkowe sprzężenie z elektrodą nie zawsze jest pożądane w złączu typu MFTJ. Aby zachować odpowiednią jakość warstw konieczny jest wzrost dolnej elektrody oraz warstwy tunelowej w jednym procesie (zazwyczaj techniką ablacji laserowej PLD). Z tego powodu na dolną elektrodę złącz oraz warstwę tunelową wybrano LSMO oraz BTO. Typowymi podłożami w przypadku warstw perowskitowych, umożliwiającymi ich epitaksjalny wzrost, są materiały takie jak: SrTiO_3 (STO), LaAlO_3 , NdGaO_3 , DyScO_3 [102]. Przy czym dwa ostatnie są zdecydowanie droższe. Jeśli chodzi o STO i LaAlO_3 , to STO ma stałe sieci

bardziej zbliżone do LSMO. Materiał wybrany na podłoże to tytanian strontu STO (SrTiO_3) – perowskit o stałej sieci 3,905 nm. Posiada przerwę energetyczną wynoszącą około 3,15 eV [140]. Materiał ten, podobnie jak LSMO, jest wrażliwy na domieszkowanie (domieszkowany niobem staje się przewodzący). Ma tę zaletę, iż pozwala na stosunkowo łatwą integrację ze współczesną elektroniką krzemową ze względu na jego możliwy epitaksjalny wzrost na krzemie, przez co może stanowić bufor dla innych perowskitowych materiałów [141]. Jest on stosowany w jubilerstwie jako zamiennik diamentów, a także w ogniwach paliwowych.

Podsumowując, na elektrodę złącz wybrano LSMO, na barierę tunelową BTO, a jako podłoże wybrano STO. Początkowo dobrym kandydatem wydawało się złącze o architekturze typu LSMO/BTO/LSMO. Znana jest w literaturze praca, w której zamiast BTO warstwę tunelową stanowiło STO (co uniemożliwia jednoczesne uzyskanie efektu TER), a złącze wykazywało efekt $\text{TMR}=1850\%$ w niskich temperaturach, świadczący o około 95% polaryzacji spinowej LSMO, zgodnie z równaniem Julliere'a [13] (rozdział 3.2). Przewidywano dla tego złącza wysoki TMR oraz umiarkowany TER (ze względu na symetrię interfejsów). Planowano także wytworzyć złącza wykorzystujące dodatkową przekładkę MgO w warstwie tunelowej: LSMO/BTO/MgO/LSMO. Mogłoby to umożliwić znaczne zwiększenie parametru TER (i zapewne zmniejszenie TMR ze względu na grubość bariery), co opisano w rozdziale 3.5.2. Pomysł ten przedstawiono w teoretycznej pracy dotyczącej złącza LSMO/BTO/MgO/LSMO [104]. Dodatkowo MgO znane jest z zastosowań w złączach MTJ, gdzie wykazuje swoje własności jako filtr spinowy, co przyczynia się do zwieszenia parametru TMR [42]. Znane są także prace eksperymentalne, w których LSMO na podłożu MgO uzyskuje bardzo wysoką temperaturę Curie [142].

Wybrane na przedmiot badań w ramach doktoratu związki LSMO oraz BTO oraz podłoże STO należą do grupy nazywanej tlenkami metali przejściowych (TMO). Metale te posiadają częściowo zapełnioną powłokę d, mogą przyjmować różne stopnie utlenienia i posiadają zdolności do tworzenia skomplikowanych struktur. Ich własności są efektem silnych nieliniowych oddziaływań pomiędzy ładunkiem, spinem, siecią krystaliczną czy orbitalnymi stopniami swobody. Wynikiem tych relacji są nie tylko wyjątkowe zjawiska, ale i duża zmienność własności spowodowana nawet niewielkim zaburzeniem (wakancje tlenowe, stechiometria, temperatura etc.). Materiały te nazywane są często złożonymi (*complex*) lub silnie skorelowanymi systemami (*strongly correlated*). Implikacje z tego wynikające są szczególnie istotne w kontekście używanej metodologii i narzędzi badań. W wielu skomplikowanych systemach nie jest możliwe zbadanie źródła efektu poprzez wyszczególnianie i opisywanie elementów systemu, gdyż wiele ze zjawisk ma charakter własności emergentnych, tj. wynikających bezpośrednio ze złożoności systemu. Te bliskie chaotycznemu zachowaniu interakcje wykluczają użycie perturbacyjnych metod i skłaniają ku szerszemu użyciu modeli fenomenologicznych [143].

Związki TMO o wzorze chemicznym ABO_3 i grupie przestrzennej $Pbnm$ (co przedstawia Rysunek 23) nazywane są one perowskitami. W rzeczywistości dla wielu związków struktura jest częściowo zdeformowana. Najczęściej na pozycji A znajdują się metale ziem rzadkich (np. La, Gd) lub metale ziem alkalicznych (Ca, Sr, Ba), a na pozycji B metale przejściowe (Mn, Ti, Zr). Ich strukturę przedstawiono poniżej:



Rysunek 23. Schematyczne przedstawienie idealnej struktury perowskitu. Źródło: [144].

Rosyjski mineralog Lew Pierowski w 1839 roku odkrył i opisał minerał $CaTiO_3$ nazywany perowskitem, od którego wzięła swoją nazwę cała grupa podobnych związków. Dla perowskitów istotny jest współczynnik tolerancji Goldschmidta, który na podstawie odległości między atomami w perowskicie określa, czy związek ABO_3 jest stabilny [145]:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (3.47)$$

gdzie r_A to promień jonowy (suma promieni jonowych dwóch bezpośrednio sąsiadujących atomów to odległość między ich środkami) anionu na pozycji A, r_B to promień jonowy kationu na pozycji B, a r_O promień jonowy anionu, w tym przypadku tlenu. Jeśli wartość t mieści się w przedziale 0,75 – 1 oczekuje się, że związek będzie stabilny.

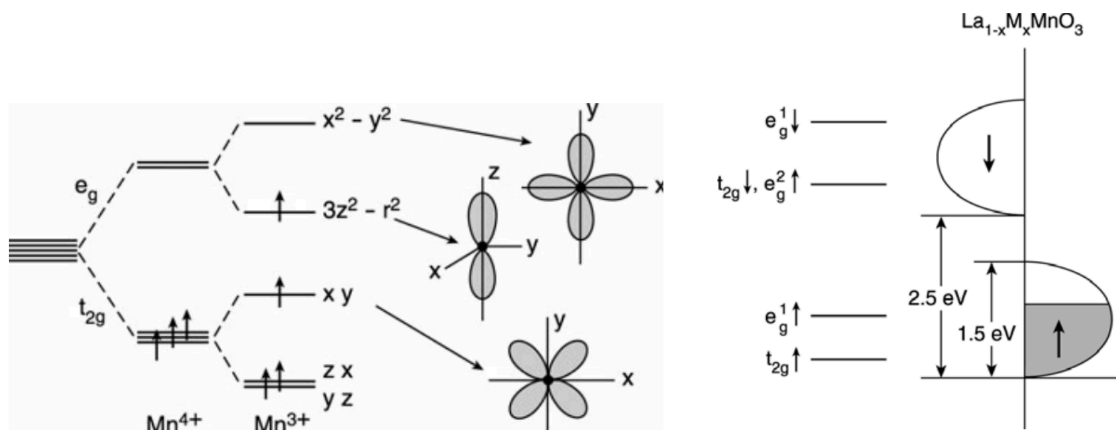
Spośród perowskitów można znaleźć związki charakteryzujące się szeroką gamą własności, głównie w zależności od atomu na pozycji B i jego własności: przewodzące – $(La,Sr)CoO_3$, nadprzewodzące $(Ba,K)BiO_3$, dielektryczne i ferroelektryczne $(Ba,Sr)TiO_3$, magnetyczne $(La,Ba)MnO_3$ czy też optycznie nieliniowe $KNbO_3$ [146].

3.6.2. Właściwości manganianu lantanu domieszkowanego strontem (LSMO)

Perowskity, w których miejsce kationu B zajmuje atom manganu, nazywają się manganianami. Szczególne właściwości, jak kolosalny magnetoopór (CMR), wykazują manganiany ze stanami o różnym stopniu utlenienia (ang. *mixed valence states*). Już w latach 50. znano efekt CMR oraz badano magnetyzm i przewodnictwo polikrystalicznych związków takich jak $(\text{La,Ca})\text{MnO}_3$ oraz $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ [147]. Jednak dopiero odkrycie w latach 90. CMR sięgającego 1300% (w okolicy temperatury pokojowej i w polu magnetycznym $B=6$ T) w manganianach o różnym stopniu utlenienia [148] przyciągnęło większą uwagę do tego typu materiałów [149].

Przedmiotem badań tej pracy jest manganian lantanu domieszkowany strontem o ogólnym wzorze chemicznym $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, gdzie x oznacza poziom domieszkowania strontem. Prezentowane w tej pracy wyniki dotyczą LSMO o domieszkowaniu $x=0,33$. W takim przypadku jest to ferromagnetyczny półmetal (blisko 100% polaryzacja spinowa na poziomie Fermiego) o temperaturze Curie powyżej RT (około 350 K). Właściwości te sprawiają, że znajduje on szerokie zastosowania w spintronice, co opisano w poprzednich rozdziałach. Inne jego zastosowania dotyczą np. ogniw paliwowych [150].

Jest to materiał ceramiczny o czarnym kolorze i gęstości około $6,5 \text{ g/cm}^3$ wykazujący strukturę krystaliczną perowskitu ABO_3 , gdzie pozycję „A” zajmują jony lantanu i strontu (niektóre atomy lantanu podstawione są domieszkowanymi substytucyjnie atomami strontu), a miejsca „B” są zajmowane przez atomy manganu (Rysunek 23) [144]. Atomy manganu otoczone są oktaedrem atomów tlenu, które są zjonizowane do O^{2-} . Substytucja strontem (stopień utlenienia II) lantanu (stopień utlenienia III) skutkuje przeniesieniem dodatkowego elektronu z atomu manganu, w związku z czym atomy manganu są zjonizowane do Mn^{3+} lub Mn^{4+} w różnych proporcjach w zależności od poziomu domieszkowania. W zależności od domieszkowania, komórka elementarna LSMO może być romboedryczna, sześcienna lub heksagonalna. Stała sieci LSMO wynosi $3,875 \text{ nm}$ dla materiału litego o $x=0,33$. Właściwości magnetyczne i elektryczne zależą głównie od oddziaływania pomiędzy atomami manganu, a szczególną rolę odgrywają elektrony 3d. Jako że kationy manganu znajdują się w LSMO w różnym stopniu utlenienia: Mn^{3+} oraz Mn^{4+} , posiadają one odpowiednio 4 i 3 elektrony na paśmie d: $3d^4$ oraz $3d^3$ ze spinową liczbą kwantową odpowiednio $S=2$ oraz $S=3/2$, co przekłada się (w przybliżeniu, pomijając przyczynki orbitalne) na momenty magnetyczne: $4\mu_B$ i $3\mu_B$ [149]. Atom manganu znajduje się w oktaedrycznym otoczeniu tlenu, przez co na skutek wzajemnego odpychania następuje rozszczepienie poziomów energetycznych 3d na podpoziomy e_g i t_{2g} odpowiadające orbitalom skierowanym, odpowiednio w stronę ligandów i pomiędzy nimi. Efekt Jahn-Tellera (deformacji oktaedru tlenowego) powoduje kolejne rozszczepienie poziomów energetycznych (Rysunek 24).

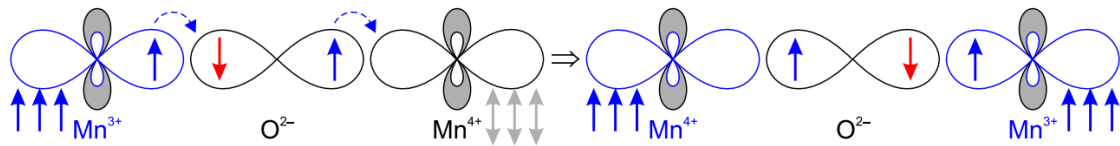


Rysunek 24. Poziomy energetyczne i odpowiadające im orbitale d jonów $Mn^{3+/4+}$ oraz schematyczne widmo gęstości stanów elektronowych dla LSMO wraz z położeniem stanów o podanej koordynacji. Źródło: [144].

Bardzo duża energia Hunda powoduje, iż stany o przeciwnej orientacji spinu są powyżej stanu $e_g^1 \uparrow$, skutkując 100% polaryzacją spinową na poziomie Fermiego (3 bądź 4 elektrony zajmują najniżej położone poziomy $e_g^1 \uparrow$ oraz $t_{2g} \uparrow$, mające tę samą orientację spinu – Rysunek 24).

Za właściwości LSMO odpowiada wiele mechanizmów mających swoje źródło w silnej korelacji pomiędzy spinem, ładunkiem, orbitalami i siecią krystaliczną. Jednym z kluczowych mechanizmów jest oddziaływanie podwójnej wymiany (ang. *double exchange*). Jest to proces, w którym rolę odgrywają dwa sąsiednie atomy manganu oraz łączący je atom tlenu. Zachodzi, gdy jeden z atomów manganu ma obsadzony jeden ze swoich stanów e_g , a w przypadku drugiego atomu jest on pusty (odpowiednio atomy Mn^{3+} i Mn^{4+}). Proces polega na przeskoku elektronu z atomu tlenu do atomu manganu z nieobsadzonym stanem. W miejsce uwolnionej pozycji orbitalu 2p atomu tlenu tuneluje elektron z uprzednio obsadzonego stanu e_g manganu. W efekcie elektron przemieszcza się z jednego atomu manganu na drugi (Rysunek 25). Ze względu na zachowanie spinu podczas przeskoku ten podwójny przeskoc może wystąpić jedynie między atomami manganu, których spiny elektronów powłoki 3d mają tę samą orientację. Oddziaływanie podwójnej wymiany zwiększa swobodę ruchu elektronów (elektrony ze stanu e_g mogą przemieszczać się swobodnie między atomami Mn^{3+} i Mn^{4+} o tej samej orientacji spinów 3d). Ścisłe wyjaśnienie tego efektu wymaga przeprowadzenia odpowiednich obliczeń DFT, których teoretyczne podstawy przedstawiono w rozdziale 3.2.2. Upraszczając – efekt ten można zrozumieć w następujący sposób: z mechaniki klasycznej i kwantowej wiadomo, że zwiększenie swobody ruchu (zniesienie więzów) obniża energię kinetyczną. To sprawia, że jest energetycznie korzystne wyrównanie kierunków spinów sąsiednich atomów manganu (warunek konieczny oddziaływania podwójnej wymiany). Wyrównanie spinów sąsiednich atomów skutkuje z kolei uporządkowaniem ferromagnetycznym [146]. Swoboda ruchu elektronów powoduje zaś niski opór. Ponieważ oddziaływanie podwójnej wymiany wymaga stanów obsadzonych oraz

pustych, jest silnie uzależnione od domieszkowania. Ferromagnetyzm w LSMO występuje dla domieszkowania w zakresie x od około 0,2 do 0,5.



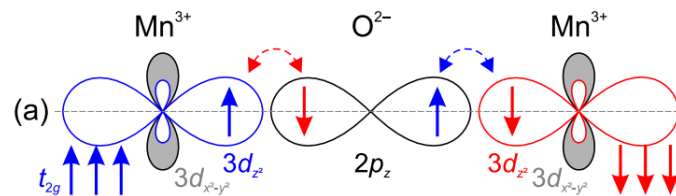
Rysunek 25. Schematyczne przedstawienie zjawiska podwójnej wymiany. Źródło: [146].

Występujący w LSMO negatywny kolosalny magnetoopór CMR (ang. *Collosal Magnetoresistance*), czyli znaczna zmiana oporu (dla $x=0,33$ rzędu 20% w polu magnetycznym 1 T) pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego, jest bezpośrednio związany z oddziaływaniem podwójnej wymiany. Można to zrozumieć, biorąc pod uwagę fakt, że „porządkowanie” spinów przez zewnętrzne pole magnetyczne, ułatwia przeskok między atomami manganu, a zatem zwiększa swobodę ruchu elektronów (obniża opór) [144]. Przewidzieć można także, że efekt ten będzie największy w pobliżu temperatury Curie, gdzie na skutek stosunkowo wysokiej temperatury rozporządkowanie spinów (w przypadku braku zewnętrznego pola magnetycznego) będzie największe. Wyjaśnienie to jest jednak niewystarczające do ilościowej interpretacji eksperymentalnych obserwacji [151]. Efekt ten jest szeroko omawiany w kontekście wyników w rozdziale 5.2.2.

Występujące w LSMO przejście fazowe metal-izolator także związane jest ściśle z mechanizmem podwójnej wymiany, które odpowiada za metaliczny charakter przewodnictwa tego materiału. Gdy temperatura rośnie, zbliżając się do temperatury Curie, kierunki spinów atomów manganu stają się rozporządkowane, efekt podwójnej wymiany zanika wraz z przeskokami elektronów, a opór rośnie. Wyjaśnia to obserwowaną w wielu publikacjach korelację pomiędzy temperaturą przejścia metal-izolator i temperaturą Curie. Należy podkreślić, że jest to wyjaśnienie uproszczone, a do pełnego opisu należy uwzględnić także inne efekty, jak powstawania polaronów, które wiążą elektrony z siecią krystaliczną lub rozdzielanie faz, o których napisano w dalszej części [151].

Kolejnym z mechanizmów występującym w LSMO jest oddziaływanie nadwymiany, które jest efektem konkurującym z efektem podwójnej wymiany, tj. występuje pomiędzy atomami manganu o tym samym stopniu utlenienia, np. Mn^{4+} i Mn^{4+} lub Mn^{3+} i Mn^{3+} . Efekt bierze się z powodu nieznacznego nakładania się orbitali sąsiednich kationów manganu i anionu tlenu (Rysunek 26). Możliwość (krótkotrwałego) przeskoku elektronów z powłoki 2p atomu O^{2-} do powłoki 3d atomu manganu zwiększa swobodę poruszania się elektronów, zmniejszając ich energię. W przypadku kationów Mn^{3+} ze stanem e_g z jednym elektronem, ze względu na zakaz Pauliego i energię interakcji Hunda, stany singletowe mają niższą energię, preferowane jest więc antyrównoległe ustawienie spinów tlenu i manganu. W przypadku kationów Mn^{4+} z pustym stanem e_g i wypełnionymi stanami t_{2g} , ze względu na energię oddziaływania Hunda, preferowana jest równoległa orientacja spinów. W obu tych przypadkach, jako że orbital 2p (np. $2p_z$) tlenu posiada dwa spiny o przeciwnych kierunkach, jest energetycznie korzystne, aby

sąsiadujące z nimi atomy manganu posiadały elektrony 3d o przeciwnych spinach, wówczas przeskoki (zachowujące spin) elektronów są możliwe [146]. To z kolei wywołuje uporządkowanie antyferromagnetyczne oraz opór wyższy (elektrony nie są swobodne, a przeskoki są tylko chwilowe) niż w przypadku oddziaływania podwójnej wymiany. Oddziaływanie to występuje w LSMO w zakresie domieszkowania x od 0,5 do 1. Widać zatem, że w zależności od domieszkowania LSMO może przechodzić ze stanu ferromagnetycznego do antyferromagnetycznego oraz ze stanu o niskim oporze do stanu o wysokim oporze. Efekty te są więc jedną z przyczyn bogatego diagramu fazowego (Rysunek 28). Główną rolą domieszkowania jest w tym przypadku zmiana stopnia utlenienia kationu manganu. Łatwo zauważyć, że podobny efekt można uzyskać za pomocą zmiany gęstości ładunków na skutek pola elektrycznego (np. polaryzacji ferroelektrycznej), o czym w kontekście zwiększenia parametru TER napisano w rozdziale 3.5.

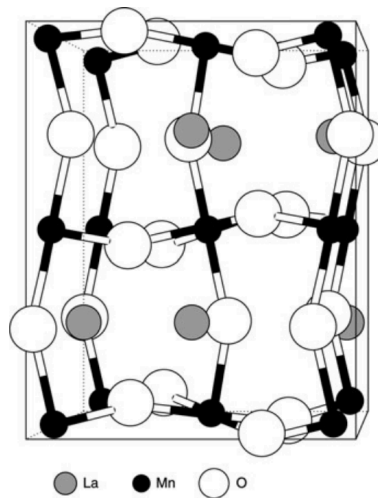


Rysunek 26. Schematyczne przedstawienie zjawiska nadwymiany. Źródło: [146].

Jeszcze innym z efektów wysypującym w LSMO jest uporządkowanie ładunkowe spowodowane odpychaniem kulombowskim między elektronami różnych atomów. Elektrony, minimalizując swoją energię, porządkują się w stabilną konfigurację. Odpychanie kulombowskie na skutek różnych rozmiarów atomów (La, Sr) prowadzi do zniekształcenia oktaedrów tlenu, zmieniając kąt (z równego 180° do nawet 160°) i odległości wiązań Mn-O-Mn [146]. W przypadku materiałów z kationami o różnym stopniu utlenienia (LSMO z domieszkowaniem strontu: Mn^{3+} i Mn^{4+}) mamy do czynienia także z tzw. uporządkowaniem orbitalnym, polegającym na kooperacyjnym uporządkowaniu kierunków orbitali, obniżającym energię układu. W oczywisty sposób uporządkowania te zależne są od domieszkowania (rozmiar atomów La i Sr, proporcja kationów Mn^{3+} i Mn^{4+}). Mechanizm ten, wraz z efektem Jahn-Tellera, skutkuje sprzężeniem elektron-fonon i powstaniem polaronów.

Efekt Jahn-Tellera to efekt oddziaływania między siecią krystaliczną a elektronami 3d manganu. Deformacja sieci krystalicznej oraz wydłużenie/skompresowanie oktaedru tlenowego (Rysunek 27) skutkuje rozszczepieniem poziomów energetycznych w zdegenerowanych stanach t_{2g} i e_g . Orbitale skompresowane przez deformację zyskują energię, podczas gdy orbitale wydłużane przez deformację zmniejszają energię. Gdy powłoka e_g jest w połowie wypełniona, sprzyja tworzeniu deformacji, ponieważ orbitale zyskujące energię nie będą obsadzone. To sprawia, że efekt jest zależny od domieszkowania [149]. Deformacja oktaedru tlenu, a co za tym idzie zniesienie degeneracji stanów t_{2g} i e_g , może być również spowodowana przez zewnętrznie wywołane naprężenia, np. poprzez wzrost na materiałach o innej stałej sieci. Jest to jedną

z przyczyn istnienia diagramu fazowego LSMO zależnego od stałych sieci c/a (Rysunek 28).



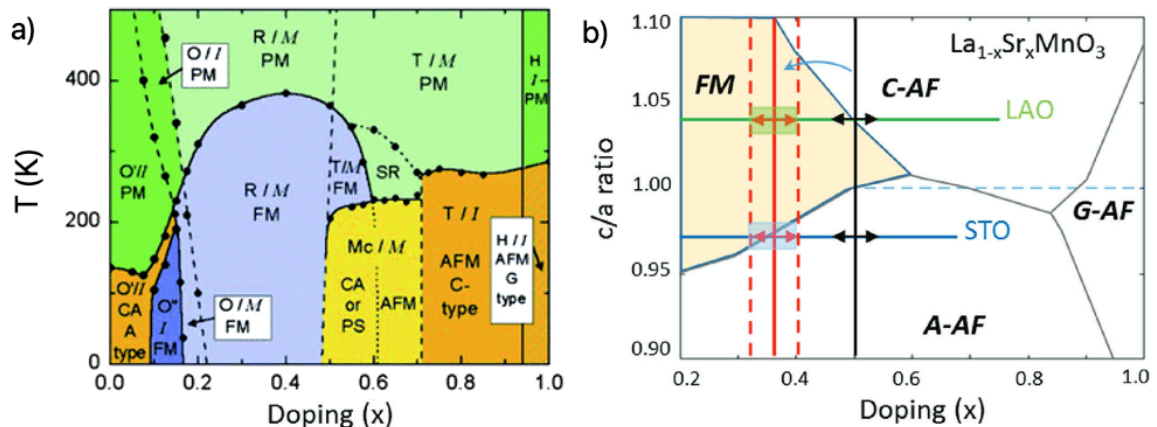
Rysunek 27. Struktura krystaliczna LSMO z deformacjami powstałymi na skutek efektu Jahn-Tellera. Źródło: [144].

Sprężenie elektron-fonon jest związane z efektem Jahn-Tellera i uporządkowaniem ładunkowym/orbitalnym. Na skutek zmiany odległości między atomami O i Mn zmieniają się także poziomy energetyczne. Elektron e_g , zajmujący najniższy możliwy poziom energetyczny, może zostać uwięziony, gdy w sąsiadujących atomach poziomy te będą mieć wyższą energię (zależną od domieszkowania, temperatury etc.). Na skutek oddziaływania elektronu z orbitalnym uporządkowaniem sieci tworzy się kwazicząstka nazywana polaronem Jahn-Tellera. Skutkiem jej powstania są paramagnetyczne własności i zwiększenie oporu [149]. Jako że oddziaływanie podwójnej wymiany uniemożliwia uwięzienie elektronu, niszczy ono polarony, dlatego efekt ten jest szczególnie istotny powyżej temperatury Curie.

Kolejnym zjawiskiem występującym w LSMO jest rozdzielenie faz – zjawisko, w którym energetycznie korzystny jest niejednorodny stan, gdzie istnieją dwie rozdzielone fazy (np. ferromagnetyczna metaliczna oraz antyferromagnetyczna niemetaliczna). Jest to efekt zależny od wcześniej opisanych mechanizmów i wynika z ich współzależności. Proporcje tych faz mogą zmieniać się w zależności od domieszkowania, zewnętrznego pola magnetycznego czy temperatury. Przejście przez próg perkolacji (formacji dalekozasięgowych ścieżek jednej z faz) często oznacza gwałtowne zmiany własności, np. przewodnictwa. Efekt ten pozwala lepiej zrozumieć skalę i charakter zjawisk kolosalnego magnetooporu czy przejścia metal-izolator [151]. Należy podkreślić fakt, że efekt ten nie musi być związany z niedoskonałością i fizyczną niejednorodnością próbki, ale jest odzwierciedleniem skomplikowanych korelacji wynikających z ich struktury elektronowej.

Wszystkie te mechanizmy są odpowiedzialne za transportowe i magnetyczne właściwości LSMO. Temperatura, domieszkowanie, odkształcenie etc. określają wzajemne relacje między nimi i determinują dominujący efekt. Nawet niewielkie zmiany mogą zaburzyć

subtelną równowagę tych oddziaływań. W kontekście tego nie dziwi bogaty diagram fazowy i wysoka czułość własności LSMO (ale także innych tego typu materiałów, jak LCMO) na różnego rodzaju zaburzenia. Aby lepiej przedstawić końcowy efekt współistnienia tych mechanizmów na własności LSMO, poniżej przedstawiono magneto-transportowe diagramy fazowe (Rysunek 28) w zależności od parametrów takich jak: domieszkowanie, temperatura oraz naprężenia (skutkiem naprężeń jest wydłużenie lub spłaszczenie komórki elementarnej, czyli zmiana stosunku stałych sieci c/a , np. z powodu wzrostu warstwy na podłożu o innej stałej sieci).

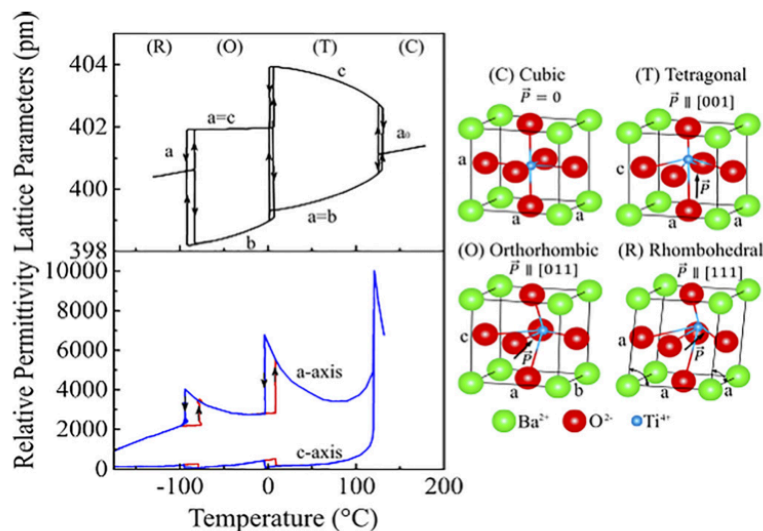


Rysunek 28. Diagram fazowy $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ w zależności od a) temperatury i domieszkowania x . Oznaczenia: FM – ferromagnetyk, AFM – antyferromagnetyk, PM – paramagnetyk. Źródło: [152], b) w zależności od domieszkowania x oraz proporcji stałych sieci c/a , C-AF, G-AF, A-AF – różne typy uporządkowania antyferromagnetycznego. Źródło: [105], [108].

Jak widać na powyższym diagramie (Rysunek 28 a), najwyższą temperaturę Curie wynoszącą 350 K LSMO osiąga dla domieszkowania strontem $x=0,33$. LSMO o takich proporcjach domieszkowania wybrano na elektrodę złącz tunelowych. Wraz ze zmniejszaniem temperatury pozostaje ferromagnetykiem, a powyżej 350 K przechodzi do stanu paramagnetycznego. Dobranie parametru x tak, by materiał był w pobliżu przejścia fazowego (do zastosowania np. jako przekładka zwiększająca parametr TER), wiąże się niestety ze zmniejszeniem i tak niewysokiej temperatury Curie. Z diagramu $c/a(x)$ widać, że dla podłoża STO i stechiometrii $x=0,33$ LSMO znajduje się w pobliżu przejścia fazowego do fazy antyferromagnetycznej. Należy dodać, że z utratą uporządkowania ferromagnetycznego wiąże się także wzrost oporu warstwy. Widać więc wyraźnie, że nawet niewielka zmiana parametrów c/a , np. z powodu wzrostu na buforach (m.in. jako górna elektroda złącza) może spowodować znaczne zmiany własności magnetycznych oraz transportowych.

3.6.3. Właściwości tytanianu baru BaTiO₃ (BTO)

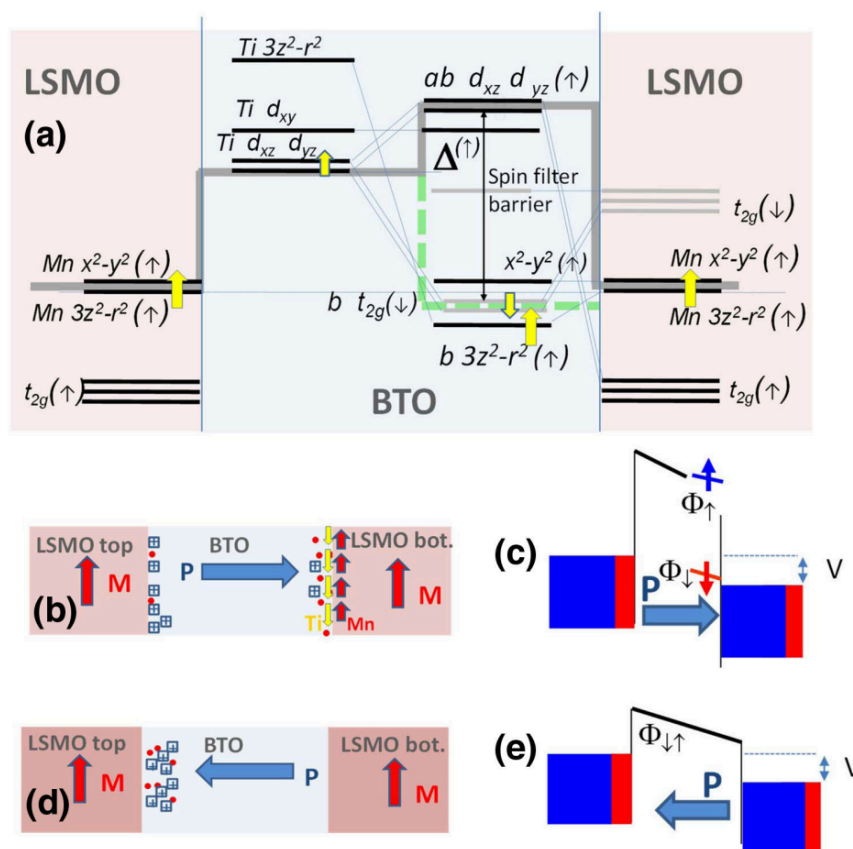
Jednym z najczęściej stosowanych cienkowarstwowych ferroelektryków (wiele materiałów ferroelektrycznych traci swoje własności poniżej pewnej grubości warstwy), obok materiałów takich jak PZT i PTO, jest tytanian baru BaTiO₃ (BTO). BTO był pierwszym polikrystalicznym ceramicznym materiałem, w którym odkryto właściwości ferroelektryczne, co nastąpiło w 1950 roku [153]. Mimo że odkryte w późniejszych latach materiały, jak wspomniany PZT, mają w niektórych aspektach lepsze właściwości, BTO wydaje się atrakcyjniejszym kandydatem do potencjalnych zastosowań komercyjnych ze względu na jego bezołowiowy charakter. Jest powszechnie stosowany w kondensatorach, przetwornikach elektromechanicznych, mikrofonach i urządzeniach optyki nieliniowej. Tytanian baru ma kolor biały i gęstość 6,02 g/cm³. Jest to dielektryczny (stała dielektryczna sięgająca aż 15000) ferroelektryczny (także w temperaturze pokojowej) materiał wykazujący efekt fotorefrakcyjny i właściwości piezoelektryczne. Stopnie utlenienia atomów to: kationy Ti⁴⁺, Ba²⁺ oraz aniony O²⁻. BTO ma strukturę perowskitu ABO₃ z jonem Ti⁴⁺ w miejscu B w centrum oktaedru tlenowego. W fazie ferroelektrycznej zmiana polaryzacji elektrycznej związana jest z przemieszczeniem się jonów Ti⁴⁺ [154]. W zależności od temperatury BTO może przyjmować jeden z czterech możliwych układów krystalograficznych. W niskich temperaturach ma strukturę romboedryczną. Wraz ze wzrostem temperatury przechodzi kolejne przemiany fazowe do struktury rombowej (około -90 °C), a następnie tetragonalnej (około 0 °C). Przejścia fazowe wiążą się ze skokami względnej przenikalności elektrycznej (Rysunek 29). W temperaturze 120 °C, przechodząc do struktury regularnej, traci swoje ferroelektryczne właściwości.



Rysunek 29. Zmiany przenikalności elektrycznej, stałej sieci oraz struktury BTO w zależności od temperatury oraz przedstawienie komórek elementarnych BTO w różnych fazach. Źródło: [154].

Przerwa energetyczna w temperaturze pokojowej wynosi 3,2 eV, dla materiału litego, jednakże dla cienkich warstw silnie zależy od ich grubości oraz naprężeń [155]. Ze względu na odpowiednią przerwę energetyczną oraz właściwości ferroelektryczne (które

wykazuje do grubości warstwy wynoszącej zaledwie parę komórek elementarnych, około 2nm) znajduje zastosowanie jako warstwa tunelowa w złączu FTJ. Ponadto jest to interesujący materiał także z punktu widzenia złącz MTJ. Tak jak opisano w rozdziale 3.2 za wartość parametru TMR, zgodnie z modelem Julliere'a, odpowiada polaryzacja spinowa warstw. Nie jest to jednak jedyny czynnik, duże znaczenie odgrywają także efekty filtracji spinowej bariery tunelowej. Wykazujące wysoki TMR złącza epitaksjalne typu Fe/MgO/Fe zostały wytworzone po teoretycznych przewidywaniach dotyczących wpływu filtrowania spinowego na TMR [156]. MgO nie jest jedynym materiałem wykazującym ten efekt – występuje on także w BTO [157]. Efekt tunelowania zależy nie tylko od gęstości stanów nośników większościowych i mniejszościowych oraz ich polaryzacji spinowej, ale także od wiązań na granicy interfejsów i stanów zanikających wewnątrz bariery tunelowej.



Rysunek 30. Efekt filtru spinowego na przykładzie złącza LSMO/BTO/LSMO. a) poziomy energetyczne w warstwach złącza LSMO/BTO/LSMO b) schemat złącza dla polaryzacji „w prawo” z zaznaczoną magnetyzacją złącza oraz c) odpowiadający mu profil potencjału bariery tunelowej, d) schemat złącza dla polaryzacji „w lewo” z zaznaczoną magnetyzacją złącza oraz e) odpowiadający mu profil potencjału bariery tunelowej. Źródło: [158].

Gdy funkcja falowa elektronu wnika do bariery tunelowej, elektron przewodnictwa elektrody przyjmuje stan przewodnictwa bariery tunelowej (tzw. stany Blocha). Oba te stany muszą wykazywać tę samą symetrię Δ . Na przykład do odpowiednich grup symetrii należą: Δ_1 – orbitale s oraz p_z , Δ_2 – orbitale $d_{x^2-y^2}$, Δ_2' – orbitale d_{xy} , Δ_5 – orbitale d_{xz} , d_{yz} oraz p_x , p_y . Ponadto głębokość wnikania takiej fali czy też szybkość zanikania tych stanów

zależy od ich symetrii, zazwyczaj z najbardziej trwałymi stanami Δ_1 [156]. Zdolność do filtrowania spinów bierze się z różnicy wysokości poziomów energetycznych dla stanów Δ_1 dla spinów w górę i w dół. W przypadku BTO to zróżnicowanie względem spinów związane jest z polaryzacją elektryczną, która może spowodować w interfejsie (w zależności od materiału elektrody i kierunku polaryzacji) rekombinacje elektronów skutkującą powstaniem kationu Ti^{+3} . Kation ten, biorąc udział w wiązaniu Ti-O-Mn, sprzęga się antyferromagnetycznie z kationem manganu poprzez oddziaływanie nadwymiany (opisane w rozdziale 3.6.2 w kontekście LSMO). W ten sposób powstają wiążące orbitale dla spinów w dół oraz antywiązące orbitale dla spinów w górę, różniące się energią (*Rysunek 30*). Różnica energii stanów w zależności od kierunku spinu przekłada się zaś na prawdopodobieństwo transmisji elektronu przez barierę [158].

4. Techniki badawcze

4.1. Technika ablacji laserowej PLD wraz z techniką dyfrakcyjną RHEED

Badane próbki wytwarzano z wykorzystaniem techniki ablacji laserowej (ang. *Pulsed Laser Deposition* – PLD), powszechnie stosowanej do osadzania wysokiej jakości tlenkowych (a czasem także metalicznych) cienkich warstw. Korzystano z Laboratorium cienkich warstw i nanostruktur w Akademickim Centrum Materiałów i Nanotechnologii (ACMIN). Laboratorium wyposażone jest także w system dyfrakcji wysokoenergetycznych elektronów (ang. *Reflection High-Energy Electron Diffraction* – RHEED) połączony wspólną komorą z aparaturą PLD.

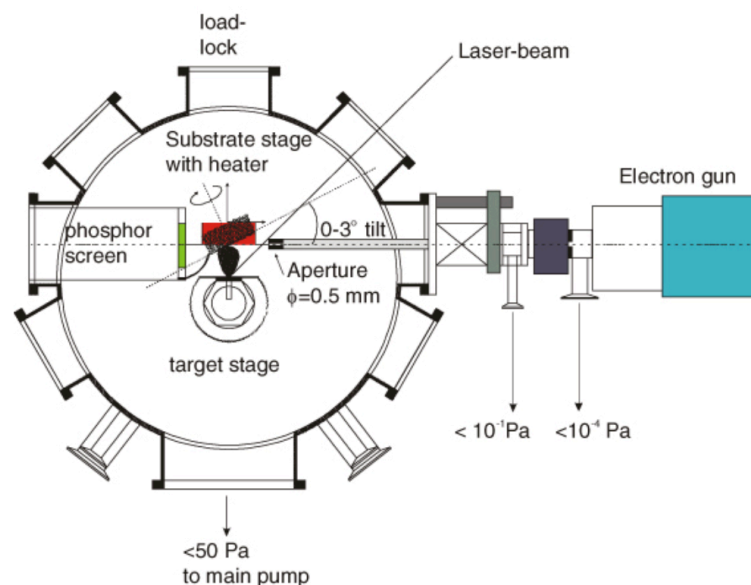
Wykorzystywana aparatura PLD to system Neocera Pioneer 180 wraz z ekscypleksowym laserem KrF Coherent 110F. Działanie lasera ekscypleksowego polega na wzbudzeniu wyładowaniem elektrycznym atomów mieszanki gazowej (Kr i F) znajdującej się pod wysokim ciśnieniem. Atomy te we wzbudzonym stanie formują krótkotrwałe związki – ekscypleksy (ang. *excited complex*) KrF^* . Związek ten, gdy przechodzi ze stanu wzbudzonego do podstawowego, emituje falę o długości 248 nm. W stanie podstawowym związek jest nietrwały i rozpada się. Jako że przejście do stanu podstawowego i emisja fotonu może zajść w sposób spontaniczny, jak i wymuszony, następuje akcja laserowa [159]. System PLD ma możliwość jednoczesnego użycia sześciu targetów (osadzanych materiałów). Osadzanie warstw odbywa się w atmosferze tlenu, azotu bądź argonu, w zakresie ciśnienia parcjalego od 10^{-7} torr do 760 torr, w zakresie temperatur od pokojowej do 1000 °C. Pulsy lasera trwają 10 ns, przy fluencji do 4 J/cm² oraz częstotliwość do 20 Hz. Parametry te pozwalają na osadzanie wysokiej jakości cienkich warstw większości materiałów w tym tlenkowych, jak i metalicznych (przykładowe osadzane materiały to: LSMO, BTO, STO, BFO, MgO, YBCO, Au, Ag, Pt, Fe, Co etc.).

Mechanizm osadzania warstw techniką ablacji laserowej PLD można przedstawić w kilku etapach [160]:

- Promieniowanie lasera trafia przez okienko kwarcowe do komory PLD będącej w stanie wysokiej próżni lub niskiego ciśnienia gazów roboczych (typowo tlenu dla materiałów tlenkowych, by zapewnić odpowiednią stechiometrię, choć PLD jest generalnie techniką dobrze zachowującą stechiometrię targetu w osadzanej warstwie). Oddziaływanie impulsu lasera z okienkiem czy gazem można tu pominąć, prowadzi ono jedynie do niewielkiego osłabienia wiązki.
- Impuls lasera, trafiając na target, wzbudza elektrony, które następnie oddziałują między sobą poprzez zderzenia elektron-elektron, następnie przekazują energię do sieci krystalicznej poprzez oddziaływania elektron-fonon, skutkując gwałtownym podgrzaniem materiału. Dochodzi do odparowania materiału z powodów termicznych. Jest to najczęstsza przyczyna ablacji, w szczególności dla lasera KrF, choć mechanizm może

być inny w zależności (głównie) od długości trwania impulsu i długości fali lasera.

- Tuż po odparowaniu materiał oddziałuje ze światłem lasera, absorbując większość jego energii (choć to także zależy od długości trwania impulsu), powodując powstanie wysokoenergetycznej plazmy.
- Na skutek ablacji materiału i odrzutu z nią związanego, a także oddziaływania ze światłem lasera, tworzy się plazma poruszająca się w przybliżeniu w stożku w stronę podłoża (ang. *laser plum*). Plazma może reagować z gazami w komorze (np. fluorescencja, reakcje chemiczne). Im większa ilość gazów, tym plazma jest silniej rozpraszana we wszystkich kierunkach.
- Gdy plazma trafia na podłoże, następuje jej nukleacja na powierzchni. Mechanizm wzrostu warstw (np. warstwa-po-warstwie czy wyspowy) są specyficzne dla danego materiału warstwy i podłoża oraz zależą od wielu parametrów, w szczególności od temperatury i ciśnienia gazów, którymi można sterować w systemie PLD.



Rysunek 31. Schematyczne przedstawienie komory systemu PLD wraz z systemem RHEED. Źródło: [161].

Osadzanie tlenkowych warstw techniką ablacji laserowej zastosowano już w latach 60. [78]. Jednak szeroką popularność zyskało wraz z badaniami tlenków metali przejściowych i odkryciem wysokotemperaturowego nadprzewodnictwa w LCBO (którego temperatura Curie wynosi około 35 K), a następnie YBCO, którego najlepszej jakości cienkie warstwy uzyskano za pomocą PLD [161]. Kolejnym przełomem było odkrycie w manganianach kolosalnego magnetooporu. Dalszy rozwój związany był m.in. z własnościami multiferroicznymi tych związków.

Generalnie PLD stanowi technikę szczególnie przydatną do osadzania warstw o skomplikowanej stechiometrii, tlenków metali przejściowych, a wraz z techniką dyfrakcyjną RHEED pozwala na atomowej dokładności kontrolę grubości i gładkości

interfejsów. Pozwala to obecnie realizować teoretycznie przewidywane efekty, np. stworzenie dwuwymiarowego gazu elektronowego w strukturze LAO/STO [88].

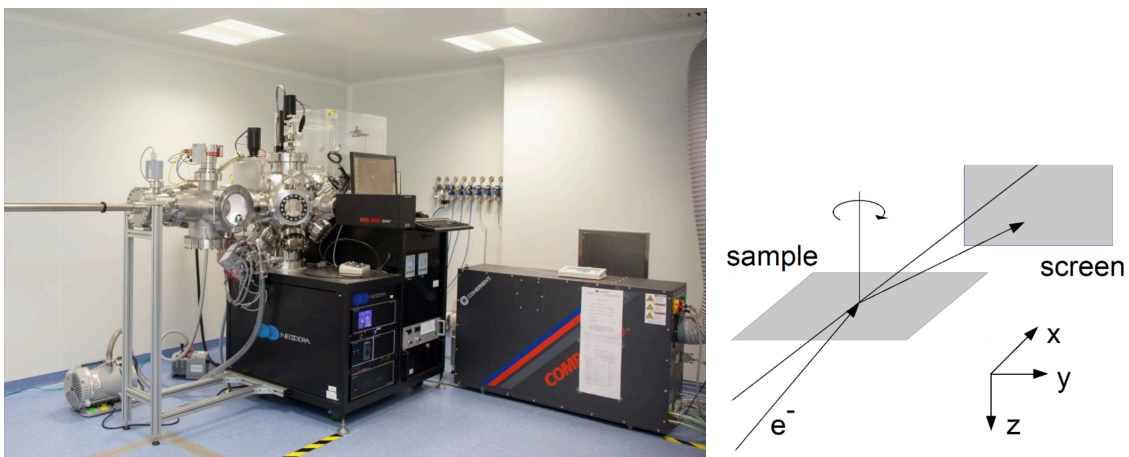
RHEED jest dyfrakcyjną techniką pomiarową, która ze względu na płytkie wnikanie wiązki elektronów do próbki niesie informacje na temat jej powierzchni oraz kilku najbliższych warstw atomowych. System składa się z działła elektronowego, w którym najczęściej na skutek emisji termoelektronowej wybijane są z materiału elektrony, następnie przyspieszane są wysokim napięciem. Wiązka ta pod niewielkim kątem trafia na próbkę, gdzie następuje rozpraszanie elektronów i ich dyfrakcja. Istnieją dwa główne rodzaje rozproszeń elektronów w materiale. Rozproszenia elastyczne (nazywane kinematycznymi) związane są równaniami (warunkami) Lauego:

$$\mathbf{K}_f - \mathbf{K}_t = \mathbf{G} \quad (4.1)$$

$$|\mathbf{K}_f| = |\mathbf{K}_t| \quad (4.2)$$

gdzie \mathbf{K}_f , \mathbf{K}_t to wektory falowe fali przychodzącej i odbitej, a \mathbf{G} to wektor sieci odwrotnej próbki. Rozproszenia dynamiczne, w których występuje nieelastyczne rozproszenie oraz rozproszenia wtórne, są źródłem linii Kikuchiego w obrazie dyfrakcyjnym. Dokładniejszy opis formalny tych zjawisk znajduje się w artykule [A1]. Odbita wiązka elektronów trafia do detektora z fotoluminescencyjnym ekranem (Rysunek 31 i Rysunek 32).

Aparatura RHEED znajdująca się w ACMiN składa się z działła elektronowego STAIB Instruments GmbH umożliwiającego przyspieszanie elektronów w zakresie napięć od 20 kV do 30 kV. Wzorce dyfrakcyjne można obserwować za pomocą kamery ze sprzężeniem ładunkowym firmy k-Space Associates kSA400. Komorę można odpompować do wartości ciśnienia około 10^{-7} torr, przy czym układ zawiera podwójny system pomp z dedykowaną pompą dla układu RHEED, która doprowadza próżnię układu w okolicy działła elektronowego do wartości 10^{-8} torr. Aparatura umożliwia obrót próbki wokół osi prostopadłej do wiązki podczas pomiaru. Geometrię układu przedstawia Rysunek 32. Pomiar RHEED są możliwe *in-situ* podczas procesu osadzania. Za pomocą tego układu PLD-RHEED możliwa jest kontrola jakości powierzchni podłoża, struktury krystalicznej i orientacji próbki (podłoża bądź warstw) oraz wyznaczenie grubości osadzanych warstw.



Rysunek 32. System PLD-RHEED w laboratorium cienkich warstw i nanostruktur ACMiN oraz geometria układu pomiarowego RHEED – grafika z artykułu [A1].

4.2. Cleanroom w ACMiN

Do wytworzenia złącz w nano- bądź mikrometrowej skali potrzebne jest przeprowadzenie procesu litografii. W przypadku złącz prezentowanych w tej pracy wykorzystano Laboratorium Ablacji Laserowej i Nanolitografii ACMiN wyposażone w pomieszczenia wysokiej czystości (ang. *Cleanroom*). Na wyposażeniu tego laboratorium w pomieszczeniu o klasie czystości 100 (ISO 5) znajduje się następująca aparatura:

- urządzenie do litografii elektronowej – mikroskop elektronowy Raith eLine+ z układem optycznym firmy Zeiss. Wyposażony w detektor elektronów wtórnych oraz detektor in-lens. Pozycjonowanie próbki odbywa się z udziałem interferometru laserowego, co umożliwia naświetlanie elementów o rozmiarach od 10 nm do kilkaset μm ,
- układ do litografii optycznej projekcyjnej Durham Magneto Optics Ltd. MicroWriter ML3, który pracuje w zakresie światła ultrafioletowego (długość fali świetlnej to 385 nm). Umożliwia naświetlanie elementów od rozmiaru 1 μm do rozmiarów centymetrowych,
- standardowy stół procesowy (firmy Arias) do nakładania, wygrzewania i usuwania rezystów (pozytywowego i negatywowego), wykorzystywany do obu typów litografii.



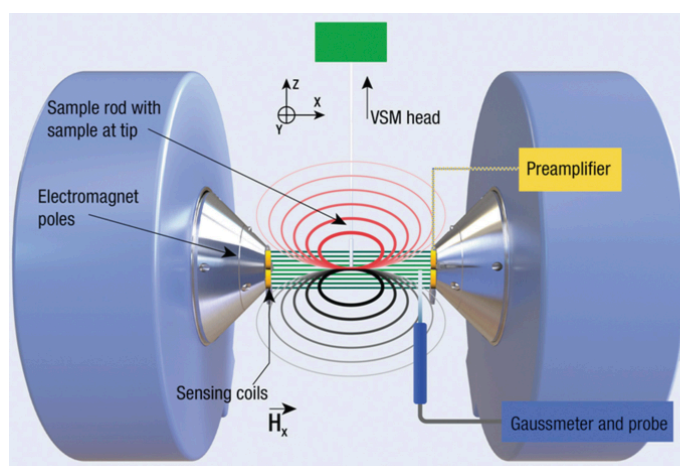
Rysunek 33. Pomieszczenie cleanroomu o klasie czystości 1000, wyposażone w magnetron, działo jonowe oraz detektor masowy, a także profilometr.

W pomieszczeniu o klasie czystości 1000 (ISO 6) znajduje się system do trawienia jonowego i nanoszenia cienkich warstw Microsystems IonSys 500. System jest wyposażony w działo jonowe wraz z detektorem masowym SIMS, umożliwiającym trawienie cienkich warstw z nanometrową precyzją. W komorze znajdują się ponadto trzy magnetronowe działo rozpylające wyposażone w targety typowe do napyłniania kontaktów metalicznych (takie jak Au, Ti, Al) oraz warstw izolatora (Al_2O_3). Ponadto w pomieszczeniu znajduje się profilometr Bruker Dektak XT.

4.3. Magnetometria VSM

Magnetometria VSM (ang. *Vibrating-Sample Magnetometer*) służy do pomiarów magnetycznych takich jak pomiar magnetyzacji (oraz jej zależność od temperatury, jeśli system jest wyposażony w kriostat lub grzałkę) czy też pomiar pętli histerezy magnetycznej. Technika VSM została wynaleziona przez Simona Fonera w 1955 roku [162]. Aparatura VSM składa się z (Rysunek 34):

- elektromagnesu, zazwyczaj wraz z czujnikiem Halla, do pomiaru jednorodnego (w obszarze, w którym znajduje się próbka) pola magnetycznego,
- holdera na próbkę umieszczonego na wibrującym pręcie,
- cewek odbiorczych – zwykle ośmiu dla odpowiedniej kompensacji szumów, znajdujących się w okolicach holdera, przytwierdzonych nieruchomo do elektromagnesu,
- wzmacniacza lock-in.



Rysunek 34. Schemat aparatury magnetometru VSM [163].

Zasadę działania wyjaśnić można w następujący sposób: próbka umieszczona w polu magnetycznym (o kierunku \hat{x}), pochodzącym od elektromagnesu, magnetyzuje się:

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}_{zew} \quad (4.3)$$

Próbka porusza się w górę i w dół (na skutek wibracji) zgodnie z periodyczną funkcją $z(t)$. Jest ona źródłem zmiennego pola magnetycznego, zależnego od odległości między próbką a cewką (w przybliżeniu, zakładając, że rozmiary próbki są stosunkowo małe):

$$\mathbf{H}_{próbki}(\mathbf{r}) = \frac{|\mathbf{M}V|}{4\pi} \left[\frac{3\hat{\mathbf{r}}(\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{z}}) - \hat{\mathbf{z}}}{|\mathbf{r}|^3} \right] \quad (4.4)$$

Zgodnie z prawem indukcji elektromagnetycznej Faradaya to zmienne pole magnetyczne wzbudzi w cewkach odbiorczych siłę elektromotoryczną:

$$\varepsilon = -\frac{d\Phi_B}{dt} = -\frac{d\Phi_B}{dz} \frac{dz}{dt} = -\frac{S\mu_0 \cos\alpha dH_{\text{próbkki}}}{dz} \frac{dz}{dt} \quad (4.5)$$

Łącząc wzory (4.4) oraz (4.5), otrzymujemy:

$$\varepsilon = -\frac{|\mathbf{MV}|}{4\pi} S\mu_0 \cos\alpha f(z(t)) \sim M \quad (4.6)$$

gdzie $f(z(t))$ jest periodyczną funkcją czasu. Stąd przydatność wzmacniacza lock-in. Funkcja $f(z(t))$ jest niezależna od próbki, a więc można ją wyznaczyć, przeprowadzając kalibrację z wykorzystaniem próbki o znanych parametrach. Zmieniając zewnętrzne pole magnetyczne, za pomocą elektromagnesu, podczas pomiarów magnetyzacji, można wyznaczyć pętle histerezy. Jest to uproszczone przedstawienie sposobu działania magnetometrii VSM. Bardziej precyzyjne wyprowadzenie można znaleźć w [164].

Do wyposażenia Centrum ACMiN należy magnetometr wibracyjny VSM z przystawką do pomiarów magnetooporowych typu 7407 firmy LakeShore. Pozwala on na pomiar w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego (do 2,5 T w temperaturze pokojowej i 1,67 T w szerokim zakresie temperatur), a także w funkcji orientacji próbki względem kierunku pola (pełny obrót próbki w kierunku azymutalnym). Działa on w oparciu o metodę wibrującej próbki i kwadraturowej detekcji zmiany indukowanego przez nią strumienia pola magnetycznego. Umożliwia badanie próbek litych, monokryształów, cienkich warstw, proszków, cieczy i roztworów. W temperaturze pokojowej możliwy jest pomiar próbek o rozmiarach liniowych przekraczających 10 mm i masie do 10 g. Pomiaru temperatury możliwe są dla próbek o wymiarach liniowych nie większych niż 5 mm. Pomiar cieczy i roztworów wodnych nanocząstek możliwy jest w zakresie temperatur od 77 K do 450 K. Układ umożliwia również pomiar przewodności elektrycznej próbek litych i cienkich warstw w funkcji temperatury i zewnętrznego pola magnetycznego. Opiera się na stało-prądowej metodzie czteropunktowej. Jego podstawowe parametry pracy to:

- zakres temperatury od 4.2 K do 1273 K (magnetometria),
- zakres temperatury od 20 K do 673 K (pomiar transportowe),
- regulacja prądu w zakresie 1 μA \div 1 A,
- zakres pomiarowy: $10^{-7} \div 10^3$ emu,
- dokładność źródła prądowego: 0.3%,
- stałe czasowe: 0.1; 0.3; 1; 3; 10 s,
- regulacja napięcia w zakresie 200 mV \div 200 V,
- dokładność źródła napięcia: 0.02%.

4.4. Pomiary magnetotransportowe

Wytworzone złącza tunelowe poddano pomiarom transportowym, wykorzystując aparaturę znajdującą się w ACMiN, jak i w Instytucie Elektroniki Wydziału Informatyki, Elektroniki i Telekomunikacji AGH. Do pomiarów transportowych ciągłych warstw wykorzystano system firmy LakeShore typ 7407 z dedykowaną przystawką do pomiarów czteropunktowych, opisany w poprzednim rozdziale. Do pomiarów złącz, a w szczególności parametrów TER i TMR w temperaturze pokojowej wykorzystano układ skonstruowany przez autora tej pracy – składający się z mikroskopu optycznego z kamerą CCD, mikromanipulatorów ze złotymi oraz wolframowymi igłami, źródłem prądowym Keithley 2400 (z możliwością podpięcia także innego) oraz elektromagnesu zasilanego zasilaczem Kepco (Rysunek 35). W przypadku bardziej skomplikowanych pomiarów skorzystano ze współpracy z Instytutem Elektroniki AGH oraz tamtejszym laboratorium wyposażonym w:

- zautomatyzowaną stację do pomiarów stałoprądowych w polu magnetycznym maksymalnie do 1 T ze stolikiem poruszającym się w trzech kierunkach za pomocą silników krokowych. Dzięki czemu możliwy jest pomiar wielu elementów na próbce w sposób zautomatyzowany,
- układ do pomiarów zmiennoprądowych w polu magnetycznym do maksymalnie 1 T, z obrotowym stolikiem w kącie azymutalnym i polarnym. W układzie tym wykorzystać można urządzenia takie jak: multimetr, źródło prądowe Keithley, wzmacniacz lock-in, analizator sygnałowy Agilent PXA N9030A, generator sygnału Agilent E8257D), oscyloskop RF Agilent 86100D,
- kriostat wyposażony w chłodziarkę helową o zamkniętym obiegu pozwalającą na osiągnięcie temperatur od 15 K do 475 K. Umożliwia ona użycie tych samych urządzeń, które wymieniono w poprzednim punkcie, jednakże bez zewnętrznego pola magnetycznego.

Stanowiska pomiarowe tego laboratorium używano także do dynamicznych pomiarów magnetotransportowych opisanych w kolejnych podrozdziałach.

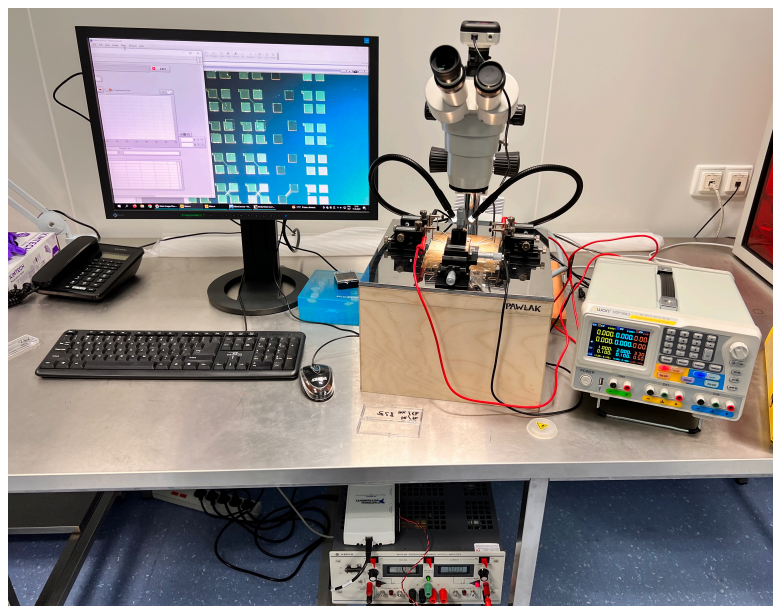
Wykonane pomiary magnetooporu polegały na pomiarze oporu próbki przy prądzie płynącym wzdłuż niej, czyli tzw. pomiary R_{xx} . W przypadku pomiarów CMR zewnętrzne pole magnetyczne przyłożone było wzdłuż kierunku prądu. W przypadku wyników opisanych w rozdziale 5.3.3 dotyczących efektów SMR i AMR, wykonano kątowe pomiary oporu R_{xx} w zależności od wszystkich trzech podstawowych kątów α, β, γ . Jak opisano w rozdziale 3.2.1, wpływ obu tych efektów (AMR i SMR) jest widoczny w pomiarze R_{xx} , jednakże ich fizyczny mechanizm jest różny, a co za tym idzie ich kątowa zależność względem pola magnetycznego jest różna. Ogólne wyrażenie na oporność w przypadku obu tych efektów ma postać [67]:

$$\rho_{xx} = \rho + \Delta\rho_0 + \Delta\rho_{SMR}(1 - m_y^2) + \Delta\rho_{AMR}m_x^2 \quad (4.7)$$

gdzie m_x i m_y to znormalizowane składowe magnetyzacji, a $\Delta\rho_0$ jest przyczynkiem pochodzącym od oddziaływania spin-orbita. Pomiar SMR odbywa się podczas obrotu pola magnetycznego w płaszczyźnie prostopadłej do próbki i do kierunku prądu. W przypadku AMR obrót kierunku pola odbywa się w płaszczyźnie prostopadłej do warstwy i równoległej do pola. Teoretyczna zależność pozwala zaś określić spinowy kąt Halla na podstawie ich pomiaru zgodnie ze wzorem [67]:

$$\frac{\Delta\rho_{SMR}}{\rho} = \theta_{SH}^2 \frac{\lambda}{d} \operatorname{Re}\left(\frac{2\lambda G \tanh^2 \frac{d}{2\lambda}}{1/\rho + 2\lambda G \coth^2 \frac{d}{\lambda}}\right) \quad (4.8)$$

gdzie G jest konduktancją „spin mixing”, λ długością dyfuzji spinowej, a d grubością warstwy.



Rysunek 35. Zbudowany przez autora układ do pomiarów statycznych właściwości magnetotransportowych w temperaturze pokojowej.

4.5. Rezonans ferromagnetyczny (FMR)

4.5.1. Vector Network Analyzer-FMR

Ferromagnetyczny rezonans (ang. *Ferromagnetic Resonance* – FMR) jest techniką pomiarową opierającą się na zjawisku wzbudzenia dynamiki magnetyzacji poprzez absorpcję mikrofalowej fali elektromagnetycznej. Pozwala ona na wgląd w magnetyczne własności próbki, np. na stałą tłumienia. Technika ta wynaleziona została w 1911 roku przez Władimira Arkadiewa, lecz została w pełni zrozumiana, opisana i przetestowana eksperymentalnie dopiero po pracach Landaua i Lifszycza [52] opisanych w rozdziale 4.5. FMR wykazuje pewne podobieństwa działania do innych rezonansowych technik pomiarowych, takich jak spektroskopia EPR oraz jądrowy rezonans magnetyczny NMR. Typowy układ pomiarowy składa się z generatora prądu zmiennego o gigahercowej częstotliwości, elektromagnesu oraz wzmacniacza lock-in. Próbkę umieszcza się na falowodzie (warstwą do falowodu), przez który przepływa prąd zmienny. Fala elektromagnetyczna indukowana prądem wnika do warstwy i może zostać zaabsorbowana. Próbka wraz z falowodem umieszczona jest w polu magnetycznym generowanym przez elektromagnes. Typowy pomiar polega na przepływie prądu o ustalonej częstotliwości oraz ciągłą zmianę zewnętrznego pola magnetycznego. Zgodnie z równaniami LLGS, dla pewnej wartości pola i częstotliwości (w zależności od właściwości warstw) nastąpi rezonansowe wzmocnienie dynamiki magnetyzacji w warstwie. Zachodzi wówczas zwiększona absorpcja energii fali elektromagnetycznej, co można zaobserwować za pomocą pomiarów napięcia wzmacniaczem lock-in. W efekcie obserwowany jest pik napięcia na wykresie zależności od pola magnetycznego. Pik ten składa się z części symetrycznej oraz antysymetrycznej [165]:

$$V_{\text{sym}} = \frac{\Delta H^2}{(H - H_{\text{peak}})^2 + \Delta H^2} \quad (4.9)$$

$$V_{\text{antisym}} = \frac{\Delta H(H - H_{\text{peak}})}{(H - H_{\text{peak}})^2 + \Delta H^2} \quad (4.10)$$

Dopasowanie krzywych teoretycznych pozwala precyzyjnie wyznaczyć szczególnie istotne położenie piku H_{peak} oraz jego szerokość połówkową ΔH . Zgodnie z teoretycznymi wyrażeniami wyprowadzonymi na podstawie równania LLGS te dwa parametry wiążą się ściśle z odpowiednio efektywną magnetyzacją oraz stałą tłumienia. Do ich określenia należy wyznaczyć zależność parametrów H_{peak} oraz ΔH od częstotliwości, co sprowadza się do powtórzenia pomiarów piku rezonansowego dla różnych częstotliwości prądu zmiennego. Efektywną magnetyzację można wyznaczyć na podstawie dopasowania do danych zależności położenia piku od częstotliwości teoretycznej krzywej Kittela [166]:

$$f = \frac{\gamma}{2\pi} \sqrt{B(B + \mu_0 M_{\text{eff}})} \quad (4.11)$$

Natomiast stałą tłumienia Gilberta można wyznaczyć na podstawie dopasowania do danych liniowej zależności szerokości połówkowej piku rezonansowego od częstotliwości:

$$\Delta H = \alpha \frac{4\pi}{\gamma\mu_0} f + \Delta H_0 \quad (4.12)$$

Należy podkreślić, że pomiar FMR jest pomiarem globalnym statystycznie uśrednionym dla całej próbki. W celu pomiarów lokalnych na danym elemencie należy przeprowadzić pomiary będące rozwinięciem techniki FMR, opisane w kolejnym rozdziale.

4.5.2. Spin Torque-FMR

Technika pomiarowa ST-FMR (ang. *Spin Torque-FMR*) jest rozwinięciem techniki FMR, pozwalająca badać dynamiczne własności magnetyczne znanostukturyzowanych elementów. Różnica względem FMR polega na tym, że warstwa nie umieszczona jest na falowodzie, ale prąd zmienny bezpośrednio przepuszcza się przez warstwę złącza (np. znanostukturyzowany pasek lub inne urządzenie) [165]:

$$I_{RF}(t) = I_0 \cos(\omega t) \quad (4.13)$$

Prąd ten generuje magnetyczne pole Oersteda wewnątrz warstwy. Gdy częstotliwość będzie zgodna z częstotliwością rezonansową warstwy, nastąpi wzbudzenie dynamiki magnetyzacji warstwy. W przypadku gdy materiał charakteryzuje się magnetooporem, opór warstwy także będzie oscylował z częstotliwością prądu (pola Oersteda):

$$R(t) = R_0 \cos(\omega t + \delta) + R_1 \quad (4.14)$$

Należy pamiętać, że pomiar odbywa się w zewnętrznym polu magnetycznym. Zmiany oporu są proporcjonalne do amplitudy wzbudzenia magnetyzacji. Gdy zmienny prąd I_{RF} przepływa przez warstwę o zmiennym oporze, powstałe w ten sposób napięcie nazywamy napięciem mieszania:

$$V_{mix}(t) = I_{RF}(t)R(t) = I_0 \cos(\omega t) (R_0 \cos(\omega t + \delta) + R_1) \quad (4.15)$$

$$V_{mix}(t) = I_0 R_0 \cos(\omega t) \cos(\omega t + \delta) + I_0 R_1 \cos(\omega t) \quad (4.16)$$

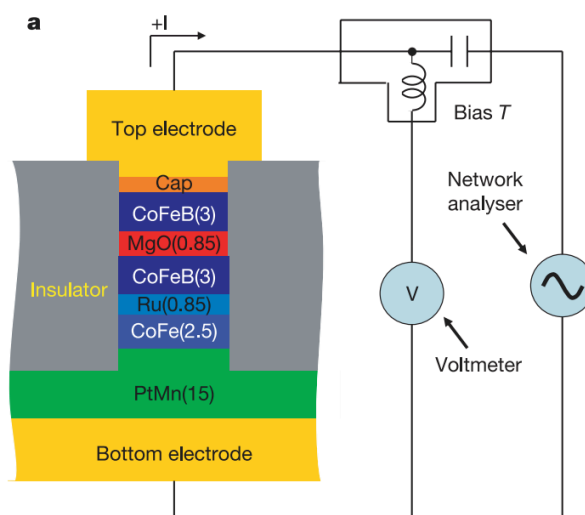
Na podstawie prostych przekształceń trygonometrycznych można stwierdzić, że kiedy mnoży się dwie funkcje sinusoidalne o tej samej częstotliwości, ale przesunięte w fazie, otrzymuje się w efekcie funkcję o podwojonej częstotliwości i część stałą:

$$V_{mix}(t) = \frac{I_0 R_0}{2} \cos(\delta) + \frac{I_0 R_0}{2} \cos(2\omega t + \delta) + I_0 R_1 \cos(\omega t) \quad (4.17)$$

Jak widać, mamy do czynienia z trzema członami: napięciem stałym (DC), sygnałem o częstotliwości źródła napięcia oraz sygnałem napięciowym o częstotliwości podwojonej. Generalnie sygnał o częstotliwości źródła nie zawiera cennych informacji na temat warstwy, dodatkowo jest trudny do pomiaru ze względu na siłę sygnału źródła. Z tego względu pomiary ST-FMR dotyczą składowej stałej DC. Analizę drugiej harmonicznej także można wykorzystać do pomiarów, co opisano w rozdziale 4.6. Parametr R_0 , jak i cały człon DC napięcia mieszania, niesie za sobą informację na temat rezonansu magnetycznego. Odczytany z sygnału DC pik rezonansowy w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego analizuje się w sposób analogiczny do opisanego w poprzednim podrozdziale (dopasowanie krzywych symetrycznych oraz antysymetrycznych etc.).

4.5.3. Efekt diodowy Spin-Torque

Kolejnym rozwinięciem technik pomiarowych FMR było zaproponowane zastosowanie ST-FMR do pomiarów złącz MTJ [167]. Pomysłem był pomiar rezonansu ferromagnetycznego dla prądu zmiennego płynącego nie przez górną/dolną elektrodę, ale przez złącze tunelowe (Rysunek 36) – tzw. Efekt diodowy Spin-Torque (ang. *Spin-Torque Diode Effect*).



Rysunek 36. Schematyczne przedstawienie układu pomiarowego efektu diodowego Spin-Torque. Źródło: [167].

W pomiarach efektu diodowego wpływ na dynamikę magnetyzacji (obu) warstw ma nie tylko moment siły wynikający z pola Oersteda, ale także efekt STT wynikający z przepływu spolaryzowanego spinowo prądu przez złącze. Analiza oraz interpretacja danych pomiarowych umożliwiają wgląd zarówno w dynamikę magnetyzacji warstw, jak i spinowo zależny transport MTJ. Od strony technicznej analiza danych bazuje w znacznej mierze na tych samych metodach co w przypadku efektu ST-FMR. Aby pomiar efektu diodowego był możliwy, opór złącza musi być stosunkowo nieduży. Nazwa efektu wywodzi się z interpretacji zachodzącego zjawiska. W klasycznej diodzie półprzewodnikowej efekt polega na przepływie prądu tylko w jednym kierunku. W przypadku złącza MTJ i płynącego przez niego prądu zmiennego mamy do czynienia z różnym oporem, w zależności od wzajemnej orientacji namagnesowania warstw (efekt TMR). Kiedy jedna z warstw posiada ustalony kierunek magnetyzacji (zawór spinowy), przepływający spolaryzowany prąd spinowy może zmienić kierunek namagnesowania tylko jednej z warstw. Przepływające elektrony zmieniają kierunek magnetyzacji warstwy, który w coraz większym stopniu pokrywa się z ich kierunkiem spinów, powodując spadek oporu tunelowania. Jak pokazuje wspomniana praca [167], biorąc pod uwagę oba te efekty, gdy częstotliwość prądu jest bliska częstotliwości rezonansowej, otrzymujemy wysoki opór złącza dla jednego kierunku prądu (pierwszej połowy okresu) i niski dla przeciwnego kierunku prądu (druga połowa okresu). Pomiar efektu Spin-Torque Diode są szczególnie przydatne w badaniach pod kątem zastosowań w urządzeniach mikrofalowych.

4.5.4. Spin-Orbit Torque-FMR

Efekt SOT-FMR, tak jak w przypadku ST-FMR, dotyczy pomiarów podczas przepływu prądu zmiennego bezpośrednio przez badany materiał, ale odnosi się do sytuacji, w których materiał ten wykazuje efekt SOT. Z tego względu wpływ efektu SOT na dynamikę magnetyzacji będzie obecny w mierzonym sygnale rezonansowym napięcia mieszania V_{mix} . Odpowiednia analiza danych pozwala uzyskać informację na temat samego efektu SOT warstwy. Składowe sygnału rezonansowe – symetryczna oraz antysymetryczna – są powiązane odpowiednio z dwoma momentami siły: *antidamping* τ_{AD} oraz *field-like* τ_{FL} [168], [169]:

$$V_{\text{sym}} = -\frac{I_{\text{RF}}}{2} \frac{dR}{d\varphi} \frac{1}{\alpha\gamma(2H_0 + \mu_0 M_{\text{eff}})} \tau_{\text{AD}} \quad (4.18)$$

$$V_{\text{antisym}} = -\frac{I_{\text{RF}}}{2} \frac{dR}{d\varphi} \frac{\sqrt{1 + \frac{\mu_0 M_{\text{eff}}}{H_0}}}{\alpha\gamma(2H_0 + \mu_0 M_{\text{eff}})} (\tau_{\text{FL}} + \tau_{\text{Oe}}) \quad (4.19)$$

gdzie φ jest kątem między kierunkiem pola (w płaszczyźnie próbki) a kierunkiem prądu. Formalne wyprowadzenie tych zależności jest skomplikowane i znajduje się w suplemencie pracy [170]. Po podzieleniu przez siebie tych składowych napięcia mieszania, otrzymuje się zależność:

$$\frac{\tau_{\text{FL}} + \tau_{\text{Oe}}}{\tau_{\text{AD}}} = \frac{V_{\text{antisym}}}{V_{\text{sym}}} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\mu_0 M_{\text{eff}}}{H_0}}} \quad (4.20)$$

M_{eff} można zaś obliczyć na podstawie formuły Kittela. Istnienie dodatkowego pola H_{Oe} wynika z zastosowania zmiennego prądu, a więc oprócz momentów sił wynikających z SOT, generowane jest dodatkowe pole magnetyczne – pole Oersteda. Jego efekt dodaje się do momentu siły *field-like*. Moment siły pochodzący od spolaryzowanych elektronów zależy od ich ilości w czasie, czyli od prądu spinowego. Podobnie moment pochodzący z pola Oersteda, zgodnie z prawem Ampère'a, zależy od prądu. Z tego powodu powyższa zależność, z dokładnością do stałej, odpowiada proporcji pomiędzy prądem ładunkowym a spinowym (w pewnym uproszczeniu, gdy $\tau_{\text{FL}} \ll \tau_{\text{Oe}}$) [171]:

$$\frac{j_e}{j_s} = \frac{\hbar}{\mu_0 M_S t d} \frac{V_{\text{antisym}}}{V_{\text{sym}}} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\mu_0 M_{\text{eff}}}{H_0}}} \quad (4.21)$$

gdzie t i d są odpowiednio grubościami warstwy magnetycznej i warstwy z silnym sprzężeniem SO. Proporcja ta pozwala wprost obliczyć spinowy kąt Halla.

4.6. Pomiary harmoniczne Halla

W poprzednim podrozdziale 4.5.2 pokazano użyteczność pomiaru drugiej harmonicznej napięcia. W zależności jednak od tego, jakiego typu materiały są mierzone różne wariacje technik okazują się optymalne. Wcześniej wymienione pomiary często wykonuje się w polu magnetycznym w płaszczyźnie próbki, ale obróconym o 45° względem płynącego prądu. Stosuje się zarówno pomiary dwu- jak i czteropunktowe. W tym podrozdziale przybliżona jest technika pomiarowa zwana pomiarami harmonicznymi Halla (ang. *Second Harmonic Hall Measurements*). Jest to metoda analogiczna do pomiarów efektu Halla, ale wykorzystująca prąd zmienny. Polega ona na pomiarze poprzecznego napięcia podczas wzdłużnego przepływu prądu przez próbkę w zewnętrznym polu magnetycznym (o kierunku znajdującym się w płaszczyźnie próbki). Od klasycznego pomiaru Halla różni ją także pomiar drugiej harmonicznej $V_{2\omega}$ (częstotliwości prądu) poprzecznego napięcia. Szczególnie istotną techniką pomiarową konwersji ładunkowo-spinowej jest pomiar kątowej zależności drugiej harmonicznej $V_{2\omega}$, tj. podczas obrotu próbki wokół osi prostopadłej do pola magnetycznego. Zależność napięcia w funkcji kąta φ opisana jest teoretycznymi zależnościami jako [138]:

$$V_\omega = V_P \sin 2\varphi \quad (4.22)$$

$$V_{2\omega} = -\frac{V_P(H_{FL} + H_{0e})}{H} \cos\varphi \cos 2\varphi - \frac{V_A H_{AD}}{2H_{eff}} \cos\varphi \quad (4.23)$$

gdzie V_P , V_A są planarnym i anomalnym napięciem Halla. H_{FL} , H_{DL} , H_{0e} są polami efektywnymi, odpowiednio, *field-like*, *damping-like* i pola Oersteda. Formalne wyprowadzenie tych zależności znajduje się w [172]. Istnienie dodatkowego pola H_{0e} wynika z zastosowania zmiennego prądu generującego dodatkowe pole magnetyczne Oersteda, a więc jego efekt dodaje się do wpływu momentu siły *field-like*. Dopasowanie krzywych teoretycznych do danych pozwala na podstawie podanych powyżej wzorów obliczyć efektywne pole H_{DL} , czyli pole magnetyczne zdefiniowane tak, aby efektem jego działania był moment siły *antidamping* (czy też *damping-like*):

$$\boldsymbol{\tau}_{AD} = \mathbf{m} \times \mu_0 \mathbf{H}_{AD} \quad (4.24)$$

Zakładając, że nie cały wygenerowany prąd spinowy trafi do ferromagnetyka (część może się odbić od interfejsu), istnieje efektywność tego procesu zwana spinową efektywnością Halla. Jej wartość oznacza, jaki ułamek tego prądu tafia do ferromagnetyka. Można ją wprost wyznaczyć na podstawie wzoru na $\boldsymbol{\tau}_{AD}$ jako [138]:

$$\xi_{AD} = \frac{\mu_0 M_S t H_{AD}}{\frac{j\hbar}{2e}} \quad (4.25)$$

Wartość ta jest więc charakterystyczna dla całego złącza i parametrów jego działania, biorąc pod uwagę efekty interfejsowe etc. Na podstawie spinowej efektywności Halla można wyznaczyć spinowy kąt Halla (który określa siłę efektu SHE danej warstwy materiału). W tym celu należy uwzględnić konkretne właściwości materiałowe i przestrzenne próbki, a w szczególności współczynnik absorpcji prądu spinowego na

interfejsie g_{eff} oraz przezroczystości interfejsu T , zależne od parametrów materiałowych dokładnie opisanych w [138]:

$$g_{\text{eff}} = \frac{4\pi M_S t_{\text{Co}}}{g\mu_B} (\alpha_{\text{eff}} - \alpha_0) \quad (4.26)$$

$$T = \frac{g_{\text{eff}} \tanh \frac{t_{\text{Pt}}}{2\lambda_{\text{Pt}}}}{g_{\text{eff}} \coth \frac{t_{\text{Pt}}}{\lambda_{\text{Pt}}} + \frac{h}{\rho_{\text{Pt}}} \lambda_{\text{Pt}} 2e^2} \quad (4.27)$$

Ostatecznie na ich podstawie można obliczyć spinowy kąt Halla jako:

$$\theta_{\text{SH}} = \frac{\xi_{\text{AD}}}{T}. \quad (4.28)$$

4.7. Obliczenia DFT

W ramach współpracy naukowej z drugim promotorem tej pracy, prof. Piskorzem, do analizy zebranych wyników eksperymentalnych posłużono się teoretycznymi obliczeniami DFT. Powodem wykorzystania w pracy obliczeń DFT są właściwości LSMO, a mianowicie: magnetyzm wynikający ze skomplikowanej struktury elektronowej, istnienie wielu nie w pełni zrozumianych zjawisk takich jak CMR, współzależność właściwości od wielu parametrów, w tym naprężenia, stechiometrii etc. Wszystko to sprawia, że analiza i interpretacja, jak i porównanie z literaturowymi danymi uzyskanych wyników jest trudne, natomiast uzyskane wyniki obliczeń DFT mogą ją ułatwić. Obliczenia mogą także posłużyć do znalezienia takich parametrów stechiometrii czy naprężeń dla warstwy LSMO, aby uzyskać odpowiednie jej właściwości. Teoretyczne podstawy obliczeń DFT przedstawiono w rozdziale 3.2.2. Omówienie wyników obliczeń DFT dla warstwy LSMO oraz ich porównanie z wynikami eksperymentalnymi dotyczącymi właściwości magnetycznych i magnetotransportowych przedstawiono w rozdziałach odpowiednio 5.2.2 i 5.2.3.

Do obliczeń, w formalizmie periodycznych warunków brzegowych, a więc z trójwymiarową symetrią translacyjną, użyto oprogramowania VASP [173], [174], wykorzystując metodę PAW Blöchl'a [175], [176] do rekonstrukcję pełnej (ang. *all-electron*) wieloelektronowej funkcji falowej. Użyty został funkcjonal PBE [177], [178] rozszerzony o półempiryczną metodę opisu dyspersyjnej (Londonowskiej) składowej oddziaływań van der Wallsa, opracowaną i oryginalnie parametryzowaną przez Grimme'a [179], [180]. Jako bazy funkcyjnej użyto fal płaskich z energią odcięcia 550 eV. Do przyspieszenia zbieżności użyto Gaussowskiego rozmycia rozkładu Fermiego-Diraca z szerokością 0,01 eV. Dla lepszego oddania energii korelacji kulombowskiej na atomach d--elektronowych (ang. *on-site coulombic correlation*) użyto korekcji Hubbard'a, z efektywną wartością $U-J$ równą dla atomów manganu 4,0 eV (powszechnie przyjęta wartość literaturowa). Większość obliczeń wykonano w nieredukowalnej części pierwszej strefy Brillouina z próbkowaniem o gęstości punktów k równej $3 \times 3 \times 3$ (algorytm Monkhorsta-Packa), a w przypadku obliczeń struktury pasmowej – obliczenia SCF były wykonane przy gęstości punktów k równej $11 \times 11 \times 11$, a następnie obliczenia dla punktów stanowiących ścieżkę w wykresie struktury pasmowej przeprowadzone były z ustaloną gęstością ładunku, uzbieżnieniu podlegała tylko funkcja falowa. W procesie SCF kryterium zbieżności ustawiono na 10^{-7} eV (różnica energii pomiędzy dwiema kolejnymi iteracjami), podczas gdy dla optymalizacji geometrii kryterium ustawiono na 10^{-7} eV/Å.

Przedmiotem modelu obliczeniowego, gdy nie podano inaczej, było 8 komórek elementarnych perowskitowego LSMO, stanowiących nadkomórkę (ang. *supercell*) złożoną z $2 \times 2 \times 2$ komórek elementarnych. Badane były trzy uporządkowania magnetyczne: ferromagnetyczne (FM), antyferromagnetyczne (AFM) i paramagnetyczne (PM). Obliczenia wykonano dla trzech różnych stechiometrii: $x=0,75$ ($\text{La}_2\text{Sr}_6\text{Mn}_8\text{O}_{24}$),

$x=0,5$ ($\text{La}_4\text{Sr}_4\text{Mn}_8\text{O}_{24}$) oraz $x=0,375$ ($\text{La}_5\text{Sr}_3\text{Mn}_8\text{O}_{24}$). Dla ostatniej zbadano zależność od stałej c/a . Zbadano kilka różnych podstawień, oznaczając je: FM1, FM2, AFM1, AFM2 etc. Struktury o uporządkowaniu FM i AFM były modelowane z klasycznym podejściem kolinearnym, a więc z jedną wyróżnioną osią kwantowania momentów pędu i momentów magnetycznych. Dla modelowania struktury paramagnetycznej wykorzystano podejście podobne do Special Quasi-random Structures (SQS) [181], [182]. Aby uzyskać nieporządek momentów magnetycznych, wykorzystano niekolinearną teorię, pozwalającą na swobodną (niezależną) orientację osi kwantyzacji dla każdego paramagnetycznego atomu. Sprzężenie spin-orbita uwzględniono w formalizmie samouzgodnionym. Aby zapewnić wyższy poziom swobody nieporządku magnetycznego, skonstruowano nadkomórkę $2 \times 2 \times 2$. Ze względu na rozmiar nadkomórki w tym przypadku użyto próbkowania pierwszej strefy Brillouina jedynie w jej centrum (w punkcie Γ), co, przy tak niewielkim rozmiarze komórki odwrotnej, zapewnia wystarczającą gęstość punktów k . Pseudolosowe orientacje uzyskano za pomocą algorytmu opisanego w [183], [184].

Aby zbadać stabilność danego uporządkowania magnetycznego epitaksjalnych warstw, przeprowadzono obliczenia dla płytki (ang. *slab*) powstałej przez złożenie komórki elementarnej w postaci nadkomórki $1 \times 1 \times 2$ (a więc o grubości 2 razy większej niż długość wektora z komórki elementarnej). W otrzymanym modelu, aby stłumić niefizyczne oddziaływania warstwy kryształu z jej translacyjnie symetrycznymi obrazami (jednocześnie zachowując trójwymiarową symetrię translacyjną), płytka oddzielona jest od swojego obrazu warstwą próżni o grubości 15 Å. Użyto w tym przypadku próbkowania o gęstości $7 \times 7 \times 1$.

Do badań przewodnictwa struktur oparto się na obliczeniach gęstości stanów DOS, w których wykorzystano hybrydowy funkcjonał HSE06 [185] i próbkowanie o gęstości $1 \times 1 \times 1$ (wskutek znacznego wzrostu złożoności obliczeniowej funkcjonału hybrydowego, a więc zawierającego czterocentrowe całki metody Hartree-Focka). Wybór ten był dokonany z powodu bardzo dobrego odwzorowania struktury elektronowej półprzewodników, a więc także wielkości wynikających wprost ze struktury elektronowej, jak przewodnictwo elektryczne. Metoda może być wykorzystana do obliczeń zdeformowanej komórki (na skutek np. naprężeń) o różnych stechiometriach. Pozwala ona na obliczenie preferowanego uporządkowania magnetycznego, własności transportowych, a także pośrednio przez porównanie energii na przewidywania dotyczące temperatury Curie.

5. Wyniki badań i dyskusja

5.1. Technologia wytwarzania warstw i kontrola ich jakości

Na początku tego podrozdziału należy podkreślić wagę problemu jakości cienkich warstw, gładkości interfejsów, zachowania właściwej stechiometrii etc., szczególnie w kontekście perowskitów. Jak napisano w rozdziale 3.6.2, LSMO posiada bogaty diagram fazowy i silną zależność właściwości od wielu parametrów takich jak temperatura, stechiometria, naprężenia. W nieodpowiednich warunkach procesu w łatwy sposób może zatracić swoje właściwości [186]–[197]. Podobnie sytuacja wygląda dla BTO, w przypadku którego przez wiele lat nie udawało się uzyskać własności ferroelektrycznych dla nanometrowej grubości warstw, z powodu niedoskonałości dostępnych technik osadzania [146]. Na początkowym etapie badań, dużą uwagę poświęcono więc optymalizacji procesu wytwarzania warstw, czego efekty przedstawiono w tym rozdziale.

5.1.1. Przygotowanie podłoży STO i ich pomiary techniką RHEED

Pierwszym krokiem na etapie optymalizacji procesu wytwarzania wielowarstwowych struktur jest odpowiednie przygotowanie oraz kontrola jakości podłoża. Aby uzyskać wysokiej jakości warstwy oraz ich epitaksjalny wzrost warstwa po warstwie, ważne jest uzyskanie uprzednio atomowo gładkiej powierzchni podłoża.

Na przedmiot badań wybrano podłoże STO, którego powody użycia w zastosowaniach do złącz przytoczono w rozdziale 3.6.1. Głównym powodem jest komplementarność struktury krystalicznej i bliskie wartości stałych sieci, umożliwiające epitaksjalny wzrost LSMO i BTO.

Znane są w literaturze różne metody przygotowania podłoży STO. Większość z nich skutkuje uzyskaniem na powierzchni warstwy TiO_2 . Wyszczególnić można trzy najbardziej popularne metody wykorzystujące odpowiednio: mieszaniny kwasu solnego i azotowego [198], buforowanego kwasu fluorowodorowego [199], wody dejonizowanej [200]. Wszystkie te metody wykorzystują wygrzewanie podłoży w $1000\text{ }^\circ\text{C}$ przez około godzinę. Porównanie tych metod na podstawie pomiarów mikroskopii sił atomowych (ang. *Atomic Force Microscopy* – AFM) można znaleźć w artykule [A2], który dotyczy także właściwości magnetycznych (mowa o nich w dalszej części pracy). Aby uzyskać na powierzchni warstwę SrO, należy zastosować długie wygrzewanie (72 h) w podwyższonej temperaturze ($1300\text{ }^\circ\text{C}$) [201]. W toku prowadzonych badań oraz bazując na literaturze zdecydowano się korzystać z metody przygotowania podłoża STO polegającą na: pięciominutowym oczyszczeniu w myjce ultradźwiękowej w dejonizowanej wodzie przed i po wygrzewaniu w atmosferze tlenu w temperaturze $1000\text{ }^\circ\text{C}$ przez jedną godzinę (z tempem $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ podgrzewania i chłodzenia). Ten sposób preparatyki podłoża umożliwia uzyskanie atomowo gładkiej powierzchni STO.

W optymalizacji procesu przygotowania podłoży kluczowa jest umiejętność szybkiego i precyzyjnego określenia struktury i jakości jego powierzchni. Najczęściej stosowaną do tego zadania jest technika mikroskopii sił atomowych AFM. Jednakże między momentem

pomiaru AFM a późniejszym osadzaniem warstw w aparaturze PLD może dojść do pogorszenia jakości powierzchni. Do rozwiązania tej trudności wykorzystano możliwości systemu PLD wyposażonego w aparaturę RHEED.

Często pomiary dyfrakcyjne RHEED wykorzystywane są jedynie jako narzędzie kontroli grubości warstw. Tymczasem badania linii Kikuchiego, czyli sygnału pochodzącego od elektronów, które rozproszyły się nieelastycznie we wszystkich kierunkach na sieci krystalicznej próbki, a następnie uległy dyfrakcji, stanowią cenne źródło informacji na temat jej struktury.

Efektem prac nad przygotowaniem atomowo gładkich podłoży i badaniem ich jakości jest opublikowany artykuł [A1]. Prezentuje on metodę szybkiego określenia gładkości i uporządkowania powierzchni podłoża in-situ w komorze PLD wykorzystującą technikę RHEED wraz z analizą linii Kikuchiego. Analiza obrazów dyfrakcyjnych przygotowanego podłoża STO, znajdująca się w załączonym w tym rozdziale artykule [A1], pozwoliła zidentyfikować:

- plamki dyfrakcyjne – powodowane przez elastyczne rozproszenia elektronów,
- Braggowskie linie Kikuchiego – powodowane niekoherentnym rozproszeniem elektronów we wszystkich kierunkach,
- rezonansowe linie Kikuchiego – powodowane wewnętrznym odbiciem wewnątrz kryształu, których analiza wymaga uwzględnienia efektów kwantowych.

Obserwacja tego typu efektów wymaga dobrze uporządkowanej powierzchni i odpowiedniej techniki pomiaru. W przypadku próbki posiadającej wyspy na powierzchni w obrazie dyfrakcyjnym powinny pojawić się dodatkowe plamki dyfrakcyjne, wynikające z efektów związanych z prześwietleniem tych wysp na wskroś przez elektrony (analogicznie jak w mikroskopii TEM). Ponadto w przypadku istnienia wysp na powierzchni próbki linie Kikuchiego będą nieobecne w obrazie dyfrakcyjnym. Fakt ten ukazuje możliwość szybkiej kontroli jakości podłoża za pomocą obserwacji RHEED. W obrazach dyfrakcyjnych przygotowanych podłoży STO dodatkowe plamki są niewidoczne, natomiast widoczne są linie Kikuchiego, co dobrze świadczy o jakości warstw. Warto w tym miejscu podkreślić, że metodę tę można wykorzystać nie tylko do kontroli jakości powierzchni podłoża, ale także powierzchni napyłonych warstw. Podobnej jakości obrazy dyfrakcyjne do zaprezentowanych w artykule [A1] uzyskano także dla napyłonych warstw LSMO i BTO po ich wystudzeniu w atmosferze tlenu, a następnie odpompowaniu komory. Pomiary dyfrakcyjne RHEED możliwe są również między etapami osadzania kolejnych warstw, bez konieczności wyciągania próbki z komory PLD. Jest to szczególnie istotne w procesie produkcji wielowarstwowych struktur tlenkowych, w których przeprowadzane są wieloetapowe procesy wygrzewania i chłodzenia. Obserwacja i analiza obrazów dyfrakcyjnych umożliwiają szybki in-situ pomiar jakości powierzchni osadzonej warstwy, pozwalając określić, czy warstwa jest odpowiednio uporządkowana, czy też wymaga ponownego wygrzewania, zanim osadzona zostanie na niej kolejna warstwa. Dzięki temu możliwe jest ograniczenie liczby nieudanych próbek i przyspieszenie procesu optymalizacji.

Ponadto pomiary dyfrakcyjne podczas obrotu próbki pozwoliły stwierdzić, że obserwacja nieelastycznych linii Kikuchiego jest łatwiejsza, gdy kierunek wiązki nie pokrywa się z osiami symetrii próbki. Wówczas plamki dyfrakcyjne dają mniejszy sygnał, nie przesłaniając słabszych linii Kikuchiego. Ponadto zaobserwowano, że podczas obrotów próbki na obrazie dyfrakcyjnym widoczne są pojawiające się i znikające plamki, natomiast Braggowskie i rezonansowe linie Kikuchiego przemieszczają się na ekranie horyzontalnie, zgodnie z obrotem i zachowując przy tym swój kształt. Teoretyczne wyjaśnienie tego faktu oraz szczegółowa analiza linii Kikuchiego na obrazach dyfrakcyjnych przygotowanego podłoża STO znajduje się w artykule [A1].

Wykorzystywaną aparaturę PLD wraz z systemem RHEED opisano w rozdziale 4.1.

Udział autora w opisanych w tym rozdziale badaniach polegał na przygotowaniu podłoża STO oraz przeprowadzeniu pomiarów dyfrakcyjnych RHEED. Merytoryczny wkład autora w załączonym tutaj artykule [A1] polegał na dostarczeniu wyników eksperymentalnych w postaci obrazów dyfrakcyjnych, a także przygotowania części grafik oraz edycji i korekcie manuskryptu.

Artykuł [A1]: J. Pawlak, M. Przybylski, Z. Mitura, *An Analysis of Kikuchi Lines Observed with a RHEED Apparatus for a TiO₂-Terminated SrTiO₃ (001) Crystal*, Materials 14 (22), 7077 (2021).

Article

An Analysis of Kikuchi Lines Observed with a RHEED Apparatus for a TiO₂-Terminated SrTiO₃ (001) Crystal

Jakub Pawlak^{1,2} , Marek Przybylski^{1,2}  and Zbigniew Mitura^{3,*} 

¹ Faculty of Physics and Applied Computer Science, AGH University of Science and Technology, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland; jakub.pawlak@agh.edu.pl (J.P.); marprzyb@agh.edu.pl (M.P.)

² Academic Centre for Materials and Nanotechnology, AGH University of Science and Technology, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland

³ Faculty of Metals Engineering and Industrial Computer Science, AGH University of Science and Technology, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland

* Correspondence: mitura@agh.edu.pl

Abstract: In this study, electron diffraction patterns observed under high vacuum conditions for an SrTiO₃ surface were interpreted in detail while paying special attention to the features of inelastic effects. The surface of the SrTiO₂ was carefully prepared to enforce its termination with single domains of TiO₂ layers at the top. The inelastic patterns were interpreted using analytical models. Two types of Kikuchi lines are recognized in this paper: those which can be described with the Bragg law and those which appear due to surface wave resonance effects. However, we also discuss that there exists a formal connection between the two types of the Kikuchi lines observed.

Keywords: perovskities; nanostructured materials; interfaces; SrTiO₃; RHEED; Kikuchi patterns; inelastic scattering



Citation: Pawlak, J.; Przybylski, M.; Mitura, Z. An Analysis of Kikuchi Lines Observed with a RHEED Apparatus for a TiO₂-Terminated SrTiO₃ (001) Crystal. *Materials* **2021**, *14*, 7077. <https://doi.org/10.3390/ma14227077>

Academic Editor: Alain Lagetueu

Received: 9 October 2021

Accepted: 11 November 2021

Published: 22 November 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

If a beam of electrons with energies of 10–50 keV hits a crystal surface, then diffraction of the electron waves occurs, and diffraction patterns on respective screens can be observed. Some bands (lines, etc.) called Kikuchi effects may appear, which cannot be explained directly with the concept of plane wave diffraction; it is necessary to assume that some electrons are first incoherently scattered into all directions and only then diffracted. Such effects were found, both in transmission and reflection geometry, soon after the discovery that electrons may behave as matter waves (in particular, for reflection experiments, respective results were discussed by Nishikawa and Kikuchi in [1]). The incoherent scattering of incident electrons may happen due to thermal vibrations of the atomic nucleus in a crystal. It became apparent that the occurrence of incoherent thermal effects (also known as inelastic, phonon scattering effects) can be in fact very helpful with respect to obtaining information about the structure of investigated samples. In particular, using electron backscatter diffraction (the technique developed in combination with scanning electron microscopy), microstructural details of the arrangement of atoms in samples can be extracted (for example, see [2–4]).

To obtain information about nanoscale crystalline surfaces, researchers often use reflection high-energy diffraction (RHEED). In some respects, RHEED is like electron backscatter diffraction. However, for the case of RHEED, grazing geometry is applied (i.e., the value of the angle between the incident beam and the surface is typically less than 5°, whereas for electron backscatter diffraction, this angle is several times larger). For RHEED, it is relatively rare to carry out the analysis of inelastic features caused by thermal vibrations because this type of regular effect can be observed in the grazing geometry only if the surface of a sample is very well ordered (otherwise, surface imperfections cause stronger but less regular effects). However, it seems that a deeper understanding of

phonon scattering features is becoming more and more important even for RHEED because nowadays, nanostructured samples are much more refined than those fabricated 40 years ago, when the use of RHEED started to become popular (in combination with molecular beam epitaxy).

It is worth summarizing important works on Kikuchi effects appearing in RHEED patterns described in the literature. Larsen et al. [5] analyzed patterns for ordered and partially disordered GaAs(001) surfaces. Similar surfaces were investigated by Braun et al. [6]; however, they extended their studies to also include AlAs(001). Dudarev et al. demonstrated an approximate theoretical approach in which inelastic collisions were treated kinematically, but the propagation of elastic electron waves was described more precisely, i.e., dynamically [7]. In their book, Ichimiya and Cohen [8] presented fundamental information about Kikuchi features; in particular, they displayed useful analytical formulas for determining the Bragg lines and resonance envelopes. Here, it is worth mentioning that there is also some software on the web for simulating RHEED patterns, including Kikuchi lines [9]. This software was developed by Nakahara for Apple computers. This website currently seems to be inactive; however, from the materials presented there, basic concepts on how simulated RHEED patterns should look like can be learned. Furthermore, the authors of another book [10] thoroughly discussed the fundamentals of the propagation of electron waves in crystals, paying great attention to inelastic effects. Finally, in [11], Hagiwara and Shigeta analyzed RHEED patterns for Si(111) surfaces with different reconstructions, and in [12], Sun et al. presented an investigation for growing surfaces of SrTiO₃(001). The last two papers, containing analyses of Kikuchi effects, are quite recent, so we will discuss them in detail.

Hagiwara and Shigeta interpreted the resonance lines that they observed in experimental patterns for Si(111). Their concept that interpreting whole RHEED patterns for fixed angles of the incident beam may be helpful for obtaining details of the surface reconstructions is interesting and encouraging. However, it seems that further development of numerical software for dynamic calculations is needed to achieve the quantitative level of such analyses. Namely, an explicit inclusion of lattice thermal vibrations and/or other possible sources of incoherent scattering of primary electrons at some stage of the interpretation seems to be important.

Recently, strontium titanate (with the chemical formula SrTiO₃) has started to attract much attention as one of the materials that can potentially be applied to future electronic devices due to its interesting properties. In any case, Sun et al. [12] carried out an analysis of inelastic Bragg lines to support the validity of their description of the growth of an SrTiO₃ thin film with the use of molecular beam epitaxy. The experiments were conducted employing time-controlled shutters, and subsequently, SrO and TiO₂ fluxes were supplied alternately on a TiO₂-terminated SrTiO₃ substrate. According to the authors of [12], the film growth was realized in the layer-by-layer mode, in which single monolayers of SrO and TiO₂ were formed alternately at the crystal top. The periods of the RHEED oscillations observed were sometimes in direct agreement with the description proposed, but sometimes the periods were two times longer than one might expect from a simple phenomenological approach. However, according to the explanation given by Sun et al. [12], the occurrence of double periods is caused by the difference in the mean inner potential for TiO₂- and SrO-terminated surfaces. To support their description, the authors precisely analyzed the variations in the shapes of the Kikuchi lines. Actually, such an explanation of results observed is acceptable; however, the problem still requires further investigation. This is because another explanation is also possible; namely, if the growth was realized by the simultaneous formation of two oxide monolayers, then periods of two types might also be also recognized: the basic ones and periods two times shorter due to the effect of frequency doubling (the occurrence of such an effect has been reported for a number of materials; see [13–15]). In any case, conclusions drawn only from the observation of RHEED oscillations cannot be unambiguous. In a very recent paper, Orvis et al. [16] demonstrated that Auger electron spectroscopy can be properly adjusted to check the

composition of the growing surface termination. Their results also suggest that the alternate formation of single SrO and TiO₂ monolayers is indeed possible. However, further investigation might aid a better understanding of the growth modes of complex oxides and also possibly help in developing useful parametrized models (in practice, growth modes are never perfect, but this can be taken into account in theoretical work; for the concept of parametrized descriptions, for example, see [17]). It needs to be emphasized that the paper of Sun et al. [12] seems to be very important for the nanotechnology of perovskite thin films, and the concept of analyzing Kikuchi patterns to learn additional information about the layers grown is valuable.

The primary goal of our research work was to learn what kind of Kikuchi effects appear for well-prepared perovskite surfaces. We carried out our investigations keeping in mind the question of whether a thorough observation of Kikuchi lines can be of some help in controlling the preparation of substrates that are applied to fabricate nanostructures. More specifically, we were interested in answering the question of whether both Bragg and resonance lines can be recognized in respective experimental patterns. This question seemed to be important in the context of recently published papers [11,12], where only single types of lines were discussed. In our work, we investigated a TiO₂-terminated SrTiO₃ crystal, which is an example of a well-prepared perovskite substrate.

2. Materials and Methodology

2.1. Details of Experimental Work

The RHEED measurements were conducted in a chamber that is typically used for pulsed laser deposition (PLD). The PLD method is currently quite commonly used by researchers dealing with the growth of high-quality thin films (for a review, see [18,19]). This method can be applied to prepare different perovskite films [20,21]. For the preparation of structures with complex stoichiometry, PLD can indeed be competitive with respect to molecular beam epitaxy, which is often used in nanotechnology (for example, see [22]). If PLD systems are equipped with a RHEED apparatus, then in situ examination of surface samples is possible [23,24].

The PLD system used in the current work, with base pressure of about 10⁻⁸ Torr, was built and accessorized by Neocera, Inc. (Beltsville, MD, USA). The high-pressure RHEED apparatus (STAIB Instruments GmbH, Langenbach, Germany) installed in the system is dedicated to monitoring the changes at the sample surface during the material deposition; subsequently, the geometry of the incident beam is fixed. However, samples can be precisely rotated around the axis perpendicular to the surface. Diffraction patterns can be observed with the help of a charge-coupled device camera (k-Space Associates, Inc., Dexter, MI, USA).

In this work, we focused on analyzing RHEED patterns that can be observed for a well-prepared surface. We investigated a TiO₂-terminated SrTiO₃ sample that was prepared as prescribed by Connell et al. [25]. According to their procedure, the sample should be annealed at 1000 °C in air for at least 1 h and cleaned in deionized water. The confirmation that atomically smooth surfaces can indeed be prepared with the help of such a method was shown in the paper of Pawlak et al. [26]. Furthermore, after placing the sample inside the PLD system, a pressure of about 10⁻⁸ Torr was obtained. The RHEED experiments were conducted at room temperature. The energy of the primary beam electrons was set to 20 keV.

It should be noted that SrTiO₃ substrates can be further used for layered nanostructures. In some situations, it is possible to observe RHEED oscillations. However, in the current paper, we focused on discussing the results obtained without the deposition of materials, in order to avoid the appearance of structural imperfections at the surface. For TiO₂-terminated SrTiO₃ samples, fine details can be recognized in RHEED patterns, and thus, a detailed theoretical analysis is possible.

2.2. Theoretical Approach Applied

Interpreting whole RHEED diffraction patterns is not especially simple because, after the crystal is hit by the electrons of an incident beam, multiple scatterings of the electron partial waves occur. Furthermore, the scattering events may be coherent or incoherent (for a thorough discussion, see [10]). In practice, for specific experiments, only selected phenomena can be considered in a theoretical analysis. It seems that for whole RHEED patterns, the most advanced but practically manageable approach was demonstrated by Korte and Meyer-Ehmsen [27]. They treated coherent processes dynamically (i.e., multiple scatterings of elastic waves were included in their approach), but incoherent events were treated kinematically (i.e., perturbatively). The dynamic treatment of the diffraction of elastic waves requires time-demanding computations. In our work, we decided to use another approach. We were interested in reproducing basic geometric features of the patterns, so we employed simplified analytical formulas. To interpret the Kikuchi lines, we followed the prescription given in the book of Ichimiya and Cohen [8]. The Bragg reflection lines were generated with the help of the Bragg law written in quadratic form. The resonance lines were determined using a phenomenological equation developed from the dynamic theory of diffractions for electron waves propagating nearly parallel to the surface. However, we introduced our own modification in the description of the resonance lines in relation to the treatment of Ichimiya and Cohen [8]. The aim of the modification was to make it possible to carry out a joint analysis of Bragg reflection and resonance effects. Additionally, to simulate the whole RHEED patterns, the distributions of the spots that appear at the screen also needed to be determined. We employed formulas from dynamic diffraction theory, which are results of the use of the two-dimensional (2D) Bloch wave approach. In fact, it is convenient to discuss the details of the modelling patterns starting with the explanation of the formulas for the spots. Later on in the paper, it is assumed that the surface of the sample is parallel to the xy -plane (see Figure 1).

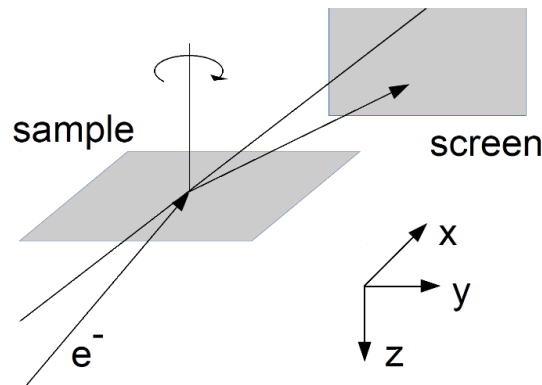


Figure 1. Geometry of the measurements and the system of coordinates applied in theoretical considerations.

2.2.1. Set of Bragg Spots

We have assumed that the appearance of a set of spots at the screen is caused by diffraction electrons scattered elastically. In fact, electrons scattered inelastically may cause similar effects if the direction of the wave propagation remains the same after an inelastic event and the change of the electron energy is of order 1%. In general, such effects may happen due to the electron–plasmon interaction; however, there is no need to consider them separately in the analysis if only the positions of the spots need to be determined.

Precise descriptions of the propagation of electron waves inside a crystal can be achieved if the Schrödinger equation is properly used in the theoretical treatment. Looking for such descriptions constitutes the subject matter of the dynamic diffraction theory for electrons. Let us assume that the surface of a crystal is defined by $z = z_T$ and the crystal

is in a space determined by $z < z_T$. Furthermore, the incident beam is assumed to be a plane wave, described by the wave vector \mathbf{K}_i . If the crystal is periodic in the planes parallel to the surface, then the electron wave function $\Psi(\mathbf{r})$ can be expressed in the following form [8,10,28]:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} \phi_{\mathbf{g}}(z) \exp\left[i(\mathbf{K}_{i\parallel} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}_{\parallel}\right]. \quad (1)$$

In Equation (1), $\mathbf{K}_{i\parallel}$ is the parallel component of \mathbf{K}_i , and similarly, \mathbf{r}_{\parallel} is a parallel component of \mathbf{r} . Due to the 2D periodicity of the crystal, the 2D reciprocal surface lattice can be defined. Respectively, in Equation (1), \mathbf{g} denotes a vector of this lattice. It should be mentioned that Equation (1) can be treated as a starting point of the 2D Bloch wave approach developed to compute intensities of spots observed at the screen (for more details, see [8,10,29,30]). Here, we are interested only in the determination of a set of wave vectors of the beams propagating towards the screen. For $z > z_T$, the part of $\Psi(\mathbf{r})$ resulting from diffraction can be expressed as a sum of partial waves with the form $R_{\mathbf{g}} \exp\left[i(\mathbf{K}_{i\parallel} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}_{\parallel} + i K_{\mathbf{g}z} z\right]$, where $R_{\mathbf{g}}$ is the amplitude of the wave. However, such terms may describe both propagating waves (if $K_{\mathbf{g}z}$ is real) or evanescent waves (if $K_{\mathbf{g}z}$ is imaginary). Only propagating waves cause the appearance of spots at the screen; therefore, we have not considered further evanescent waves.

The procedure to determine the set of wave vectors $\mathbf{K}_{\mathbf{g}}$ allowing one to compute the positions of the spots at the screen is as follows. Initially, for a selected vector \mathbf{g} , we calculate x and y components of $\mathbf{K}_{\mathbf{g}}$ and some auxiliary value h .

$$\begin{cases} K_{\mathbf{g}x} = K_{ix} + g_x, \\ K_{\mathbf{g}y} = K_{iy} + g_y, \\ h = |\mathbf{K}_i|^2 - K_{\mathbf{g}x}^2 - K_{\mathbf{g}y}^2. \end{cases} \quad (2)$$

If $h < 0$, we simply reject the selected vector \mathbf{g} from considerations. If $h > 0$, we can write

$$K_{\mathbf{g}z} = \sqrt{h}, \quad (3)$$

finally having all the required components of $\mathbf{K}_{\mathbf{g}}$. Additionally, we need to specify all the components of \mathbf{K}_i . Assuming that this vector is always fixed in the xz -plane, its components can be expressed as follows:

$$\begin{cases} K_{ix} = |\mathbf{K}_i| \sin \theta, \\ K_{iy} = 0, \\ K_{iz} = -|\mathbf{K}_i| \cos \theta, \end{cases} \quad (4)$$

where θ means the glancing angle.

To derive formulas to find the distribution of spots, we used some concepts from the 2D Bloch wave approach. This means that, in some sense, we employed the framework of dynamic diffraction theory. In principle, it should be possible to only use kinematic arguments and employ the Ewald sphere construction [31,32]. Therefore, we can say that elastically scattered electrons cause the appearance of "Bragg spots" at the screen. The kinematic and dynamic theories indeed give identical results if spot positions are considered (predictions of the theories differ if spot intensities are analyzed). However, to explain the appearance of resonance lines, dynamic theory findings still need to be recalled (see Section 2.2.3).

It is worth noting that the thickness of our sample was equal to about 0.5 mm. However, even for such thick samples, it is necessary to use the concept of reciprocal space rods (rather than points) to describe the part of the diffraction pattern formed by elastically scattered electrons. This part of the pattern is caused by the interference of coherent, partial electron waves coming from very few atomic layers located at the surface. This is because, in RHEED, we consider the electron waves (with the coherence limited by inelastic events)

which move nearly parallel to the surface (due to the application of grazing geometry). A more detailed discussion can be found in the book by Ichimiya and Cohen [8].

Using Formulas (2)–(4), it is possible to predict RHEED patterns resulting from one-stage scattering of electrons by a well-ordered surface, i.e., if inelastic events are ignored. In Sections 2.2.2 and 2.2.3, we discuss how to theoretically predict two-stage scattering effects.

2.2.2. Bragg Reflection Lines

It is assumed that the primary beam of electrons hits the crystal surface; this beam can be described with the help of the wave vector \mathbf{K}_i . Many electrons are scattered incoherently into all directions. After the inelastic collisions, these electrons are diffracted by the periodic crystal potential. We are interested in finding the conditions for the intensity maxima for waves reaching the screen, defined by the wave vector \mathbf{K}_f . We assume that $|\mathbf{K}_f|^2 = |\mathbf{K}_i|^2 = |\mathbf{K}_t|^2$, where \mathbf{K}_t is one of the wave vectors of the electrons scattered incoherently due to thermal vibrations (i.e., we ignore small changes of the electron energies). We apply the following equation to determine those maxima at the screen that can be assigned to the vector \mathbf{G} of the three-dimensional (3D) reciprocal lattice:

$$2K_{fx} G_x + 2K_{fy} G_y + 2 \left(K_{fz}^2 - \tilde{v} \right)^{1/2} G_z = |\mathbf{G}|^2. \quad (5)$$

In Equation (5), K_{fx} , K_{fy} , K_{fz} , G_x , G_y and G_z are the respective components of the vectors \mathbf{K}_f and \mathbf{G} , and \tilde{v} is the reduced mean potential of the crystal.

Some discussion of how to use Equation (5) to plot Kikuchi lines is given in [8]. Here, we briefly show a derivation of Formula (5). It is necessary to start from the Laue equation: $\mathbf{K}_f - \mathbf{K}_i = \mathbf{G}$. Then, we can write $|\mathbf{K}_f - \mathbf{G}|^2 = |\mathbf{K}_i|^2$, followed by $2\mathbf{K}_f \cdot \mathbf{G} = |\mathbf{G}|^2$. The latter equation constitutes some form of the Bragg law. It was employed for determining Kikuchi lines for the case of RHEED by Larsen et al. [5]. However, a very similar equation was mentioned earlier in a book by Kittel [33] in the course of the presentation of X-ray diffraction.

For the case of RHEED, the effect of the refraction also needs to be included in the analysis. This is realized by replacing the wave vector component K_{fz} by $\left(K_{fz}^2 - \tilde{v} \right)^{1/2}$. The values of \tilde{v} can be determined using the following relation (derived from the Schrödinger equation):

$$\tilde{v} = \left(1 + \frac{|q_e|U}{m_0 c^2} \right) \frac{2m_0}{\hbar^2} \tilde{V}. \quad (6)$$

In Equation (6), \tilde{V} is the mean inner potential. Further, the term $\left(1 + (|q_e|U)/(m_0 c^2) \right)$ describes the relativistic correction ($|q_e|$ is the absolute value of the electron charge and U is the accelerating voltage of the electron gun). In general, the values of \tilde{V} can be found experimentally or theoretically. We used the second method, employing parametrized Gaussian functions for electron scattering factors for ions [34] (actually, for ions, extra non-Gaussian terms also exist, but they cancel each other out in neutral crystals [35]). Subsequently, \tilde{V} was determined with the help of the following formula:

$$\tilde{V} = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{4\pi}{c_{latt}^3} \left(3 \sum_i a_i^O + \sum_i a_i^{Ti} + \sum_i a_i^{Sr} \right), \quad (7)$$

where a_i^O , a_i^{Ti} and a_i^{Sr} denote the values of the respective Gaussian parameters for O^{2-} , Ti^{4+} and Sr^{2+} ions [34]. Accordingly, we found that $\tilde{V} = -15.08$ eV. It is worth noting that Equation (7) can be obtained based on the definition of electron scattering factors, using their relations with the electrostatic potentials of atoms and ions (for details, see [8,10,29]).

2.2.3. Resonance Lines

Surface resonance scattering is a dynamic phenomenon; i.e., its full analysis requires solving the Schrödinger equation. Bragg reflections (discussed in Section 2.2.2) have a simpler interpretation—to obtain the basic formulas, only the constructive interference of waves needs to be considered. In fact, Bragg reflection lines were already recognized in the 1920s [1]. The situation was different for resonance lines. There was a long debate in the literature on special effects which might be expected if an electron beam formed due to diffraction moved nearly parallel to the surface (see [36] and references therein). However, it seems that the situation became much clearer when the paper of Ichimiya et al. [37] was published. The authors demonstrated experimental resonance lines and formulated the conditions for their appearance. Namely, sometimes electrons can be channeled inside a crystal because of internal reflection. Ichimiya et al. [37] carried out research using the technique called convergence beam RHEED, but their results can also be generalized for the case of diffuse scattering observed with the standard RHEED apparatus when primary beam electrons move in one direction (for a detailed discussion, see the book of Ichimiya and Cohen [8]). Therefore, in our current work, we used concepts from the aforementioned paper. However, we also introduced some modifications allowing us to discuss a formal connection between Bragg reflection and resonance lines.

We assumed that each resonance line is associated with some vector \mathbf{g} of a 2D surface reciprocal lattice. The following formulas were used to determine the shapes of the lines:

$$\begin{cases} 2K_{fx} g_x + 2K_{fy} g_y + K_{fz}^2 - \alpha \tilde{v} = |\mathbf{g}|^2 \\ \text{and} \\ \alpha \approx 1. \end{cases} \quad (8)$$

To show the derivation of these formulas, we initially recall (as in Section 2.2.1) that due to the diffraction of waves by the periodic potential in the planes parallel to the surface, many coupled beams appear above the surface. If we assume that the beam of electrons moving in the direction defined by \mathbf{K}_f represents the reference beam, then we can consider a beam with the wave vector \mathbf{K}_{-g} . The following relations are satisfied: $\mathbf{K}_{-g\parallel} = \mathbf{K}_{f\parallel} - \mathbf{g}$ and $K_{-gz}^2 = |\mathbf{K}_f|^2 - |\mathbf{K}_{f\parallel} - \mathbf{g}|^2$ (both $\mathbf{K}_{-g\parallel}$ and K_{-gz} are related to \mathbf{K}_{-g} ; specifically, $\mathbf{K}_{-g\parallel}$ is the vector component parallel to the surface and K_{-gz} is the z component). Now, we need to analyze the condition $K_{-gz}^2 = 0$, which describes the change of the form of the electron wave. For $K_{-gz}^2 > 0$, outside the crystal, a propagating wave appears in the formal solution of the diffraction problem. For $K_{-gz}^2 < 0$, the appearance of an evanescent wave can be observed. However, inside the crystal, due to the refraction, for the appearance of an evanescent wave, fulfilling the stronger condition of $K_{-gz}^2 - \tilde{v} < 0$ needs to be considered. Furthermore, according to Ichimiya et al. [37], if the conditions $K_{-gz}^2 < 0$ and $K_{-gz}^2 - \tilde{v} > 0$ are satisfied, the beam determined by \mathbf{K}_{-g} has the propagating wave form inside the crystal, but due to the internal reflection effect, the electrons cannot leave the crystal. Consequently, an increase in the intensity of the basic beam (with the wave vector \mathbf{K}_f) may be expected, and due to this, a Kikuchi envelope may appear at the screen. We slightly modified this approach. First, we formulated the conditions for the envelope as the relation $K_{-gz}^2 - \alpha \tilde{v} = 0$, where the parameter α may take values between 0 and 1. Accordingly, we can write $|\mathbf{K}_f|^2 - |\mathbf{K}_{f\parallel} - \mathbf{g}|^2 - \alpha \tilde{v} = 0$. After a simple manipulation, we obtain $K_{fz}^2 + 2\mathbf{K}_{f\parallel} \cdot \mathbf{g} - |\mathbf{g}|^2 - \alpha \tilde{v} = 0$ and then Equation (8). Second, we considered the results of Marten and Meyer-Ehmsen [38] and of Dudarev and Whelan [39]. In the papers of these authors, the intensity peaks appearing due to resonance scattering are rather narrow. Furthermore, in both papers, theoretical considerations referred to the formation of bound states in the crystal. Subsequently, we assumed that resonance lines can be described with specific values of α , but values greater than 1 are also possible (the scattering potential inside the crystal is not uniform; absolute values of the potential are much larger near

atomic cores than between cores). We also need to acknowledge that sometimes two (or even more) close lines may appear in experimental patterns, and such lines should be described by different, specific values of α . However, it seems reasonable to assume that, initially, $\alpha \approx 1$.

It should be noted that in the derivation given above, we used \mathbf{K}_f and $-\mathbf{g}$ rather than \mathbf{K}_i and $+\mathbf{g}$. The use of the latter pair would be in accordance with the book of Ichimiya and Cohen [8]. However, we were interested in establishing some connection between Bragg reflection lines and resonance lines. Therefore, we adopted the same approach as in Section 2.2.2.

2.2.4. Additional Remarks

It is perhaps also useful to briefly discuss what kind of diffraction patterns can be observed if, e.g., two-dimensional islands exist at the surface. Then, a series of vertical streaks appear at the screen. This happens because the diffraction spots (caused by elastic scattering) significantly change their shapes in the direction perpendicular to the surface. One can employ the Ewald sphere construction to explain this effect.

It is worth mentioning that the methodology developed in Sections 2.2.1–2.2.3 may potentially be used, e.g., for determining the details of surface reconstructions. Analyses of this type are based on the interpretation of rocking curves, i.e., plots of spot intensities recorded as functions of the glancing angle of the incident beam. For advanced analyses, the rocking curves are measured for principal azimuths, where many Kikuchi lines exist (for example, see [40]). Since each line represents a certain diffraction condition, the overlapping of many diffraction conditions occurs for such azimuths. In our opinion, a set of computed Kikuchi lines might be helpful for selecting additional azimuths for carrying out measurements of those rocking curves for which only specific conditions are fulfilled.

Finally, it should be emphasized that, in principle, our methodology can be used for samples with relatively flat surfaces. If samples are rough, then the elastic electron waves are scattered in all directions. Moreover, the respective patterns formed at the screen are strongly dependent on the specific arrangement of atoms at the surface. In such situations, regular Kikuchi lines appearing due to the thermal vibrations cannot be easily identified in the diffraction patterns.

3. Results and Discussion

3.1. Interpretation of Experimental Patterns

We carried out a detailed analysis of the collected data (for the description of the experiments conducted, see Section 2.1). Below, we summarize our main findings (see Figures 2 and 3).

(1) The experimental patterns contained both spots and lines. We determined the distributions of the spots theoretically, assuming that they appear due to simple diffraction of a certain part of the primary beam electrons (i.e., it can be said that spots are the result of the one-stage process). The shapes of the lines were determined assuming that some electrons were first incoherently scattered into all directions and only then diffracted (i.e., in our treatment, the lines appear due to the two-stage process). In this work, we were able to achieve a very good agreement between experiment and theory. In this context, it should be noted that the polar and azimuthal angles defining the direction of the incident beam were determined computationally in a fitting procedure. The values of these angles can be measured only with limited precision, i.e., with errors of some 0.2° . In any case, the final results are very promising. It can be concluded that fine geometric details of RHEED patterns for well-prepared samples can be reproduced with the help of analytical formulas.

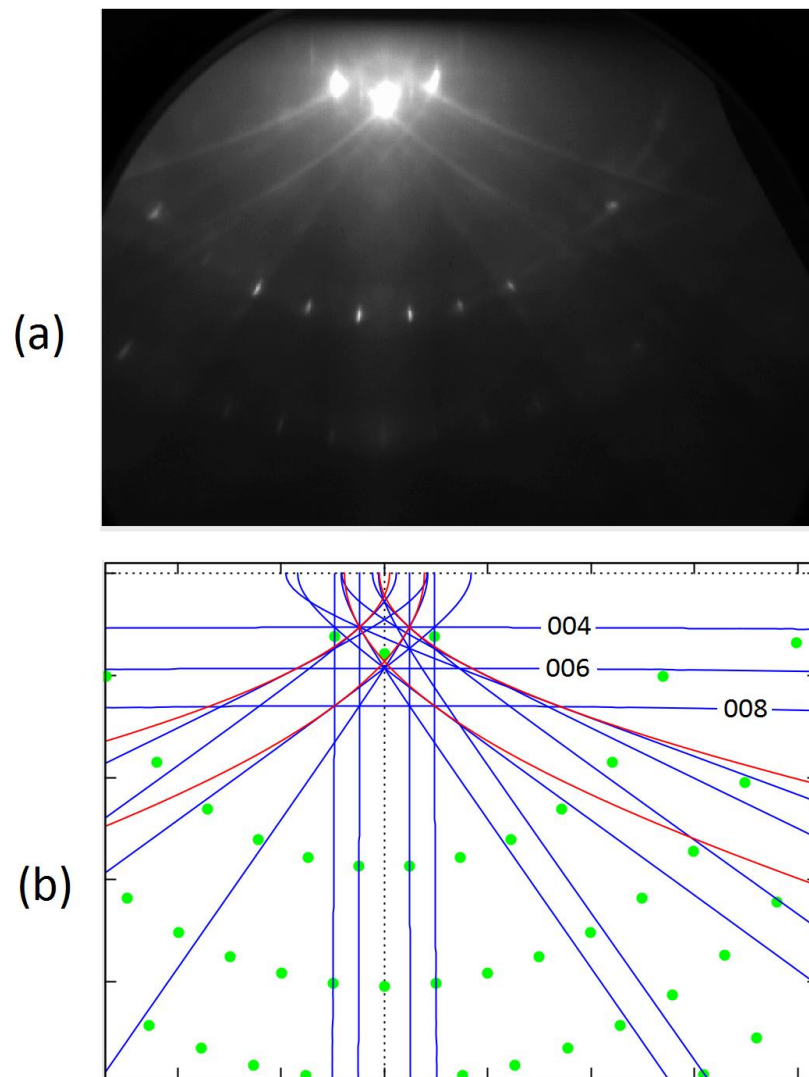


Figure 2. (a) The experimental RHEED patterns for the incident beam azimuth [110]. (b) The corresponding pattern determined computationally for the glancing angle equal to 2.9° . The green spots represent the diffraction of elastic electrons, while the blue and red lines represent electrons scattered inelastically (the Bragg reflection effects are shown in blue and the resonance scattering effects are shown in red).

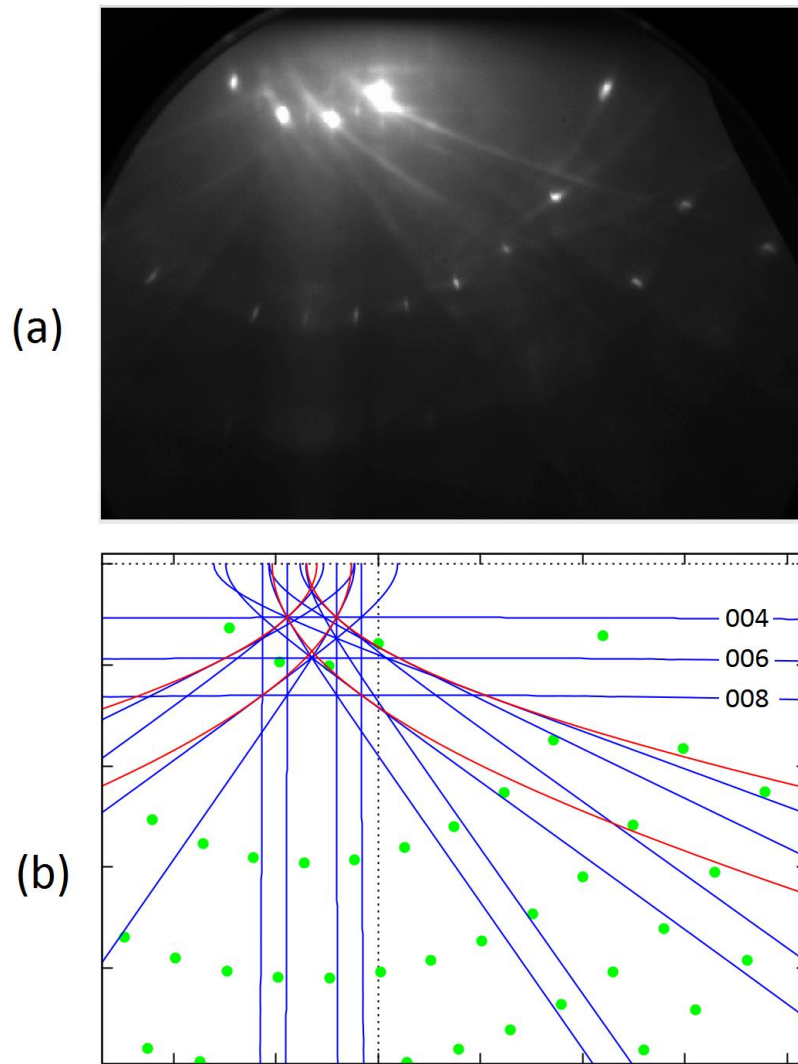


Figure 3. Similar to Figure 2, but an off-symmetry experimental pattern is shown in (a) and the theoretically determined pattern is displayed for the incident beam azimuth $[110] -2.4^\circ$ in (b).

(2) For the SrTiO_3 crystal with the well-prepared TiO_2 surface, we could recognize in the experimental patterns both Bragg reflection lines and resonance lines (caused by inelastic events as described in Sections 2.2.2 and 2.2.3). In fact, the Bragg reflection lines, far away from the shadow edge, can be observed as straight lines; the resonance scattering is responsible for the appearance of parabolic lines. The difference can be clearly recognized while rotating the sample. In any case, we were able to detect the effects of both types.

(3) Here, it seems particularly important to consider the question of what happens to RHEED patterns if the sample is rotated around the axis perpendicular to the surface (i.e., if the azimuth of the incident electron beam is varied with respect to the surface lattice). We observed experimentally (and this was confirmed in the theoretical analysis) that the distribution of the spots at the screen changes dramatically. Surprisingly, the distribution of the lines remained relatively stable—most lines moved slowly to the left- or right-hand side, but their shapes remained similar. However, when the azimuth of the incident beam was taken $1\text{--}7^\circ$ off the symmetry directions of the surface, some lines were easier to recognize. Namely, the horizontal lines due to the Bragg reflections from the planes parallel to the surface appeared in the experimental patterns (compare Figures 2a and 3a). Furthermore,

oblique lines could be observed in a much wider angular range. It seems that precise observations of Kikuchi features may be potentially helpful in controlling the preparation of perovskite substrates and fixing their orientation.

3.2. Formal Connection between Bragg Reflection and Resonance Lines

Additionally, the question of how to theoretically group Kikuchi lines into some families may be considered. There is no clear answer to this question. For example, it seems quite natural to group the lines corresponding to subsets of parallel atomic planes. However, in this paper, we propose another approach. We show that the lines can be grouped into families associated with reciprocal space rods perpendicular to the surface. Both Bragg reflection and resonance lines can be included in such a grouping. This requires some additional explanation. Surface resonances can be directly assigned to rods as discussed in Section 2.2.3. However, Bragg reflections are generally determined via the Laue equation referring to 3D reciprocal lattices. In general, different sets of primitive vectors may be needed to determine the 2D surface lattice and the 3D crystal lattice for the same material. However, for SrTiO₃, with the cubic perovskite structure, the most natural choice is to use the same vectors in the *xy*-plane. Subsequently, if we write the vectors **G** and **g** (these vectors were used in the discussion on Kikuchi lines in Sections 2.2.2 and 2.2.3) as **G** = (G_x, G_y, G_z) and **g** = (g_x, g_y, g_z), then we can put G_x = g_x and G_y = g_y. Accordingly, in our case, we can easily associate a number of the **G** vectors with one **g** vector. Now, we can check the relation between the Bragg reflection line defined by some vector **G** and the resonance line defined by **g**. We need to rewrite Equations (5) and (8). However, it is now also useful to ignore the effects due to the refraction. This is because such effects are not very important in the region far away from the shadow edge of the screen, which makes our analysis become easier. After some mathematical manipulation, we can write:

$$K_{fx}G_x + K_{fy}G_y = (G_x^2 + G_y^2 + G_z^2 - 2K_{fz}G_z)/2, \quad (9)$$

and

$$K_{fx}G_x + K_{fy}G_y = (G_x^2 + G_y^2 - K_{fz}^2)/2. \quad (10)$$

We can recognize that the left-hand sides are now identical, so we can determine common points for both lines by analyzing the right-hand sides. Accordingly, we obtain the following condition:

$$G_z^2 - 2K_{fz}G_z = -K_{fz}^2, \quad (11)$$

One can determine that the lines have a common point if

$$K_{fz} = G_z. \quad (12)$$

In summary, we found that the Bragg reflection line associated with the vector **G** has a common point with the resonance line **g** if the *x* and *y* components of both vectors are identical. Moreover, observing the plots of lines, it can be seen that these lines are actually contiguous (see Figure 4).

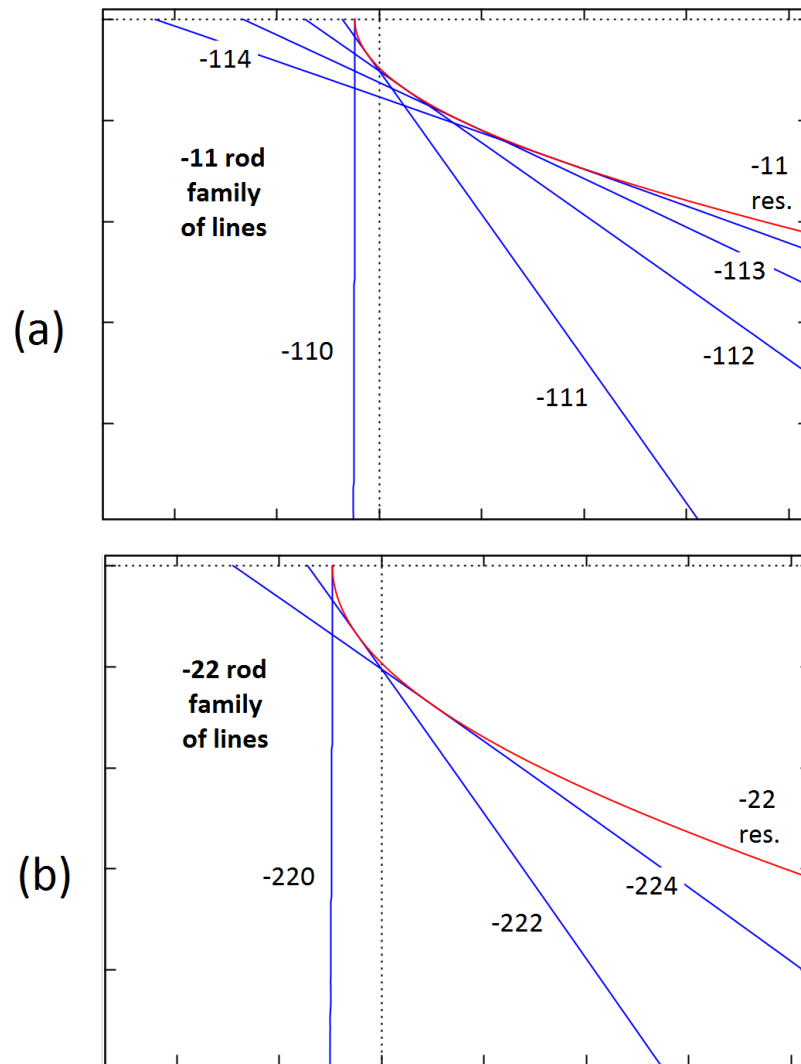


Figure 4. A set of Bragg reflection lines and resonance lines that can theoretically be assigned to a selected reciprocal space rod if the mean potential is ignored. Part (a) is for the -11 rod, while the results for the -22 rod are shown in part (b). The conditions of the pattern formation are assumed to be identical to those in Figure 2.

4. Conclusions

We found that for a carefully prepared SrTiO_3 surface, regular Kikuchi lines of two different kinds appear in experimental diffraction patterns. This allows us to suppose that the observation of Kikuchi effects may be generally useful in controlling the preparation of perovskite samples that can be further used as substrates in nanotechnology. It is worth emphasizing that carrying out observations of the inelastic effects is much easier if samples can be azimuthally rotated and the diffraction patterns, both for the symmetry and off-symmetry azimuths, are recorded.

In our opinion, the observations of Kikuchi lines may be particularly helpful in the case of the use of PLD systems, for which achieving ultra-high vacuum conditions is not always possible. Actually, there are many systems of this type, because the application of such conditions is costly and the operation time demanding. Nevertheless, the preparation of clean, flat surfaces under very low pressures is well understood and can be controlled, for example, by low-energy electron diffraction measurements of electron spot intensities. This

is because in ultra-high vacuum chambers, the time of the self-formation of a monolayer of adatoms at the surface is of the order of a few hours [41]. The situation is less clear if samples are prepared only under high-vacuum conditions. It is known that complex oxide substrates with relatively flat surfaces can still be obtained. However, it is necessary to develop fast methods of structural characterization of such substrates. In our opinion, observations of Kikuchi effects may be helpful in this respect.

Author Contributions: Conceptualization, J.P., M.P. and Z.M.; theoretical analysis and software development, Z.M.; experimental investigation, J.P.; writing—original draft preparation, Z.M.; writing—review and editing, J.P. and M.P.; supervision, M.P. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: The research of J.P. was carried out thanks to the financial support of the National Science Centre, Poland, grant number UMO-2017/27/N/ST5/01635. J.P. was also partly supported by the EU Project POWR.03.02.00-00-I004/16.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Data is contained within the article.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript or in the decision to publish the results.

References

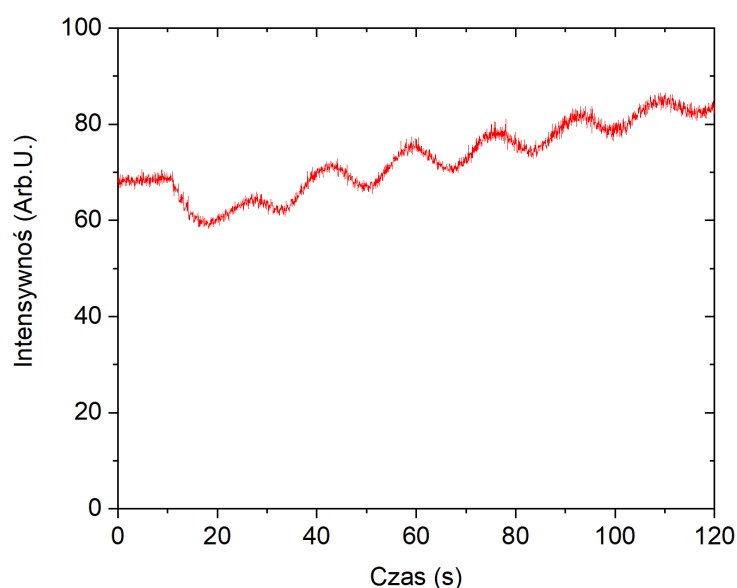
- Nishikawa, S.; Kikuchi, S. Diffraction of cathode rays by calcite. *Nature* **1928**, *122*, 726. [CrossRef]
- Schwarzer, R.A.; Field, D.P.; Adams, B.L.; Kumar, M.; Schwartz, A.J. Present state of electron backscatter diffraction and prospective developments. In *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*, 2nd ed.; Schwartz, A.J., Kumar, M., Adams, B.L., Field, D.P., Eds.; Springer Science + Business Media: New York, NY, USA, 2009; pp. 1–20.
- Schwarzer, R. An introduction to EBSD Backscatter Kikuchi Diffraction in the Scanning Electron Microscope. Available online: <http://www.ebsd.info> (accessed on 31 August 2021).
- Nolze, G.; Jürgens, M.; Olbricht, J.; Winkelmann, A. Improving the precision of orientation measurements from technical materials via EBSD pattern matching. *Acta Mater.* **2018**, *159*, 408–415. [CrossRef]
- Larsen, P.K.; Meyer-Ehmsen, G.; Bölger, B.; Hoeven, A.-J. Surface disorder induced Kikuchi features in reflection high-energy electron diffraction patterns of static and growing GaAs(001) films. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1987**, *5*, 611–614. [CrossRef]
- Braun, W.; Däweritz, L.; Ploog, K.H. New model for reflection high-energy electron diffraction intensity oscillations. *J. Vac. Sci. Technol. B* **1998**, *16*, 2404–2412. [CrossRef]
- Dudarev, S.L.; Peng, L.-M.; Ryazanov, M.I. Dynamical effects of thermal diffuse scattering in RHEED. *Acta Cryst. A* **1991**, *47*, 170–176. [CrossRef]
- Ichimiya, A.; Cohen, P.I. *Reflection High-Energy Electron Diffraction*; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2004.
- Kikuchi Lines and RHEED Pattern Calculator. Available online: <https://www.surf.ap.pse.nagoya-u.ac.jp/~{nakahara/Software/KikuchiLinesX/index-e.html> (accessed on 31 August 2021).
- Peng, L.-M.; Dudarev, S.L.; Whelan, M.J. *High-Energy Electron Diffraction and Microscopy*; Oxford University Press: Oxford, UK, 2004.
- Hagiwara, Y.; Shigeta, Y. Influence of local surface potential on Kikuchi envelope of high-energy electrons within a reconstructed surface layer. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2017**, *86*, 114606:1–114606:6. [CrossRef]
- Sun, H.Y.; Mao, Z.W.; Zhang, T.W.; Han, L.; Zhang, T.T.; Cai, X.B.; Guo, X.; Li, Y.F.; Zang, Y.P.; Guo, W.; et al. Chemically specific termination control of oxide interfaces via layer-by-layer mean inner potential engineering. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 2965:1–2965:8. [CrossRef] [PubMed]
- Zhang, J.; Neave, J.H.; Dobson, P.J.; Joyce, B.A. Effects of diffraction conditions and processes on rheed intensity oscillations during the MBE growth of GaAs. *Appl. Phys. A* **1987**, *42*, 317–326. [CrossRef]
- Mitura, Z.; Stróžak, M.; Jałochowski, M. RHEED intensity oscillations with extra maxima. *Surf. Sci.* **1992**, *276*, L15–L18. [CrossRef]
- Horio, Y.; Ichimiya, A. Phase shift and frequency doubling on intensity oscillations of reflection high-energy electron diffraction: One-beam dynamical calculations for Ge on Ge(111) surface. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1994**, *33*, L377–L379. [CrossRef]
- Orvis, T.; Cao, T.; Surendran, M.; Kumarasubramanian, H.; Thind, A.S.; Cunniff, A.; Mishra, R.; Ravichandran, J. Direct Observation and Control of Surface Termination in Perovskite Oxide Heterostructures. *Nano Lett.* **2021**, *21*, 4160–4166. [CrossRef]
- Daniluk, A. rheed++: A C++ framework to simulation of RHEED intensity oscillations during the growth of thin epitaxial films. *SoftwareX* **2020**, *12*, 100593:1–100593:6. [CrossRef]

18. Eason, R. (Ed.) *Pulsed Laser Deposition of Thin Films. Applications-Led Growth of Functional Materials*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2007.
19. Kusiński, J.; Kopia, A.; Cieniek, Ł.; Kaç, S.; Radziszewska, A. Deposition of oxide and intermetallic thin films by pulsed laser (PLD) and electron beam (PED) methods. *Arch. Metall. Mater.* **2015**, *60*, 2173–2182. [[CrossRef](#)]
20. Bansode, U.; Ogale, S. On-axis pulsed laser deposition of hybrid perovskite films for solar cell and broadband photo-sensor applications. *J. Appl. Phys.* **2017**, *121*, 133107:1–133107:7. [[CrossRef](#)]
21. Cyza, A.; Cieniek, Ł.; Kopia, A. Perovskite La_{1-x}Sr_xFeO₃ thin films deposited by laser ablation process. *Arch. Metall. Mater.* **2016**, *61*, 1063–1067. [[CrossRef](#)]
22. Bauer, U.; Przybylski, M.; Kirschner, J.; Beach, G.S.D. Magnetoelectric charge trap memory. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 1437–1442. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
23. Ingle, N.J.C.; Yuskas, A.; Wicks, R.; Paul, M.; Leung, S. The structural analysis possibilities of reflection high energy electron diffraction. *J. Phys. D Appl. Phys.* **2010**, *43*, 133001:1–133001:14. [[CrossRef](#)]
24. Smink, A.E.M.; Birkhölzer, Y.A.; van Dam, J.; Roesthuis, F.J.G.; Rijnders, G.; Hilgenkamp, H.; Koster, G. Mapping unit-cell thickness variations in thin films by post-deposition reflection high-energy electron diffraction. *Phys. Rev. Mater.* **2020**, *4*, 083806:1–083806:8. [[CrossRef](#)]
25. Connell, J.G.; Isaac, B.J.; Ekanayake, G.B.; Strachan, D.R.; Seo, S.S.A. Preparation of atomically flat SrTiO₃ surfaces using a deionized-water leaching and thermal annealing procedure. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 251607:1–251607:3. [[CrossRef](#)]
26. Pawlak, J.; Żywczak, A.; Szwachta, G.; Kanak, J.; Gajewska, M.; Przybylski, M. Structure and magnetism of LSMO/BTO/MgO/LSMO multilayers. *Acta Phys. Pol. A* **2018**, *133*, 548–551. [[CrossRef](#)]
27. Korte, U.; Meyer-Ehmsen, G. Diffuse reflection high-energy electron diffraction. *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 8345–8355. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
28. Kambe, K. Theory of Electron Diffraction by Crystals. *Z. Naturforsch. Teil A* **1967**, *22*, 422–431. [[CrossRef](#)]
29. Mitura, Z. RHEED from epitaxially grown thin films. *Surf. Rev. Lett.* **1999**, *6*, 497–516. [[CrossRef](#)]
30. Mitura, Z. Comparison of azimuthal plots for reflection high-energy positron diffraction (RHEPD) and reflection high-energy electron diffraction (RHEED) for Si(111) surface. *Acta Cryst. A* **2020**, *76*, 328–333. [[CrossRef](#)]
31. Mahan, J.E.; Geib, K.M.; Robinson, G.Y.; Long, R.G. A review of the geometrical fundamentals of reflection high-energy electron diffraction with application to silicon surfaces. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1990**, *8*, 3692–3700. [[CrossRef](#)]
32. Kokosza, Ł.; Pawlak, J.; Mitura, Z.; Przybylski, M. Simplified determination of RHEED patterns and its explanation shown with the use of 3D computer graphics. *Materials* **2021**, *14*, 3056. [[CrossRef](#)]
33. Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*, 3rd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, NY, USA, 1968.
34. Peng, L.-M. Electron scattering factors of ions and their parameterization. *Acta Cryst. A* **1998**, *54*, 481–485. [[CrossRef](#)]
35. Doyle, P.A.; Turner, P.S. Relativistic Hartree-Fock X-ray and electron scattering factors. *Acta Cryst. A* **1968**, *24*, 390–397. [[CrossRef](#)]
36. Miyake, S.; Hayakawa, K. Resonance effects in low and high energy electron diffraction by crystals. *Acta Cryst. A* **1970**, *26*, 60–70. [[CrossRef](#)]
37. Ichimiya, A.; Kambe, K.; Lehmpfuhl, G. Observation of the surface state resonance effect by the convergent beam RHEED technique. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1980**, *49*, 684–688. [[CrossRef](#)]
38. Marten, H.; Meyer-Ehmsen, G. Resonance effects in RHEED from Pt(111). *Surf. Sci.* **1985**, *151*, 570–584. [[CrossRef](#)]
39. Dudarev, S.L.; Whelan, M.J. Surface resonance scattering of high energy electrons. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*, 1032–1035. [[CrossRef](#)]
40. Ohtake, A.; Ozeki, M.; Yasuda, T.; Hanada, T. Atomic structure of the GaAs(001)–(2 × 4) surface under As flux. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 165315:1–165315:10. [[CrossRef](#)]
41. Prutton, M. *Introduction to Surface Physics*; Oxford University Press: Oxford, UK, 1995.

5.1.2. Technologia wytwarzania warstw a ich struktura krystaliczna

W tym podrozdziale zaprezentowano technologię wytwarzania warstw i badania ich własności strukturalnych ze szczególnym uwzględnieniem cech takich jak: gładkość powierzchni, grubość, struktura krystaliczna.

W toku badań udało się z optymalizować sposób preparatyki atomowo gładkich powierzchni STO, o czym informował poprzedni podrozdział. Następnie przystąpiono do osadzania warstw na tak przygotowanych podłożach. Dobrym wskaźnikiem jakości wzrostu jest obserwacja intensywności plamek dyfrakcyjnych RHEED podczas osadzania warstw. Gdy powierzchnia jest atomowo gładka, a wzrost następuje w modzie Franka-van der Merwe (warstwa po warstwie), napylna warstwa zmienia okresowo stopień swojego wypełnienia (od wypełnionej, częściowo wypełnionej do znowu wypełnionej) [202]. Powoduje to zmianę intensywności plamki dyfrakcyjnej, co można obserwować w czasie osadzania, wyznaczając grubość napylnego materiału, a także umożliwiając zakończenie osadzania w momencie pełnego wypełnienia warstwy. Pomiaru te pozwalają zatem przeprowadzić kalibrację prędkości nanoszenia. Zaobserwowano oscylacje podczas osadzania zarówno warstw LSMO, jak i BTO, co przedstawiono poniżej (Rysunek 37). Świadczy to o ich epitaksjalnym wzroście warstwa-po-warstwie.



Rysunek 37. Oscylacje intensywności plamki dyfrakcyjnej podczas napylnia warstwy BTO na podłożu STO.

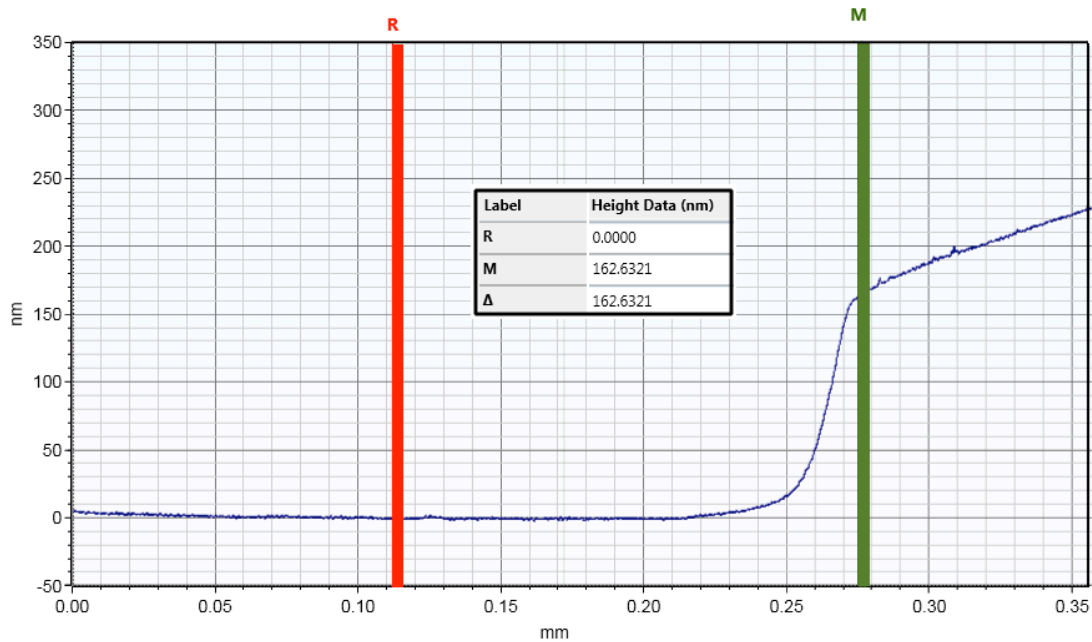
Zoptymalizowane parametry osadzania LSMO i BTO w PLD, podczas którego zaobserwowano wyżej przedstawione oscylacje, to: temperatura 750 °C, częstotliwość impulsów 1 Hz o fluencji 2 J/cm². Wartości te mieszczą się w zakresie tych przedstawianych w literaturze dla podobnych warstw [203]–[205]. Podczas typowego procesu osadzania LSMO i BTO stosowano 10 °C/min tempo grzania i chłodzenia oraz 200 mTorr ciśnienia tlenu w komorze podczas osadzania. Dodatkowo, w celu uniknięcia powstania wakancji tlenowych, stosowano następujący proces chłodzenia: po procesie osadzania zwiększano ciśnienie tlenu do poziomu 1 torr, obniżając temperaturę do

650 °C. W kolejnym kroku stopniowo zwiększano ciśnienie tlenu do 50 torr, zmniejszając temperaturę do 500 °C, w której przez 15 min wygrzewano próbkę. Następnie w tlenie o ciśnieniu 50 torr chłodzono próbkę aż do temperatury pokojowej.

Tak jak zaznaczono wcześniej, obserwacje oscylacji można wykorzystać do pomiaru grubości napyłanych warstw, jednakże metoda ta ma istotną wadę, gdyż wymaga obniżonej ilości tlenu w komorze, to z kolei może wpływać na własności napylanej warstwy. Jest to szczególnie krytyczne dla tak wrażliwych na zaburzenia stechiometrii materiałów jak LSMO czy BTO. Technikę RHEED można stosować w podwyższonej ilości tlenu, jednakże trudne do obserwacji są oscylacje intensywności, szczególnie w przypadku heteroepitaksji. Można także wykorzystać jednorazową kalibrację na podstawie oscylacji do określenia liczby pulsów dla kolejnych procesów napyłania w zwiększonej ilości tlenu. Prosty sposób kalibracji, aczkolwiek obarczony większym błędem pomiarowym, jest zasłonięcie fragmentu próbki podczas procesu osadzania, a następnie wykorzystanie profilometru do pomiaru wysokości krawędzi (Rysunek 38). Można skorzystać z pewnego rodzaju usprawnienia tej metody w przypadku warstw napyłanych w temperaturze pokojowej (np. metaliczne – Au, Ag, Pt, Fe, a także polikrystaliczne MgO). W takim przypadku, zamiast zakrywać próbkę mechanicznie, stosowano maskę litograficzną, na którą napyłano materiał, a następnie stosowano proces *lift-off* (opis tego procesu znajduje się w rozdziale 5.3.1), po czym również mierzono grubość warstwy na profilometrze (Rysunek 38).

Do określania grubości stosowano także inne techniki, takie jak: reflektometrię rentgenowską (ang. *X-ray Reflectivity* – XRR) oraz mikroskopię transmisyjną (ang. *Transmission Electron Microscopy* – TEM), w celu zobrazowania przekroju warstw (Rysunek 39). Pozwalały one na dużą dokładność oszacowania grubości warstw i szybkości osadzania. Oczywiście im cieńsza warstwa, tym dokładność jest mniejsza, dlatego metod tych używano głównie do pojedynczych kalibracji dla grubych warstw. Tym bardziej, że są to metody bardziej czasochłonne, które ponadto wymagały współpracy z odpowiednimi specjalistami.

Wszystkie te metody dawały zgodne oszacowania prędkości nanoszenia z dokładnością do około 10% (najbardziej odbiegające wartości uzyskiwano z wykorzystaniem profilometru). Pomimo pozornej trywialności procesu kalibracji, z powodu często zmieniających się warunków w PLD (starzenie się mieszanki gazowej lasera, targetów, okienka kwarcowego w wiązce lasera etc.), konieczność jej wykonania jest stosunkowo częsta. Poprawna kalibracja szybkości nanoszenia ma szczególne znaczenie dla wytwarzania cienkich warstw tunelowych, których właściwości silnie zależą od grubości.



Rysunek 38. Profil wysokości zmierzony profilometrem próbki BTO/STO, której część została fizycznie przesłonięta. Profil wykorzystano do kalibracji szybkości nanoszenia warstw w systemie PLD. Liniowy wzrost za zieloną linią (krawędzią warstwy) jest efektem aparaturowym związanym z dryfem igły profilometru po napotkaniu wysokiej przeszkody.

O ile można oczekiwać epitaksjalnego wzrostu warstw LSMO i BTO na podłożu STO, o tyle większym wyzwaniem jest zintegrowanie tych materiałów z MgO ze względu na niedopasowanie stałej sieci (Tabela 1). Powody wykorzystywania cienkich warstw MgO do zastosowań w złączach tunelowych opisano w rozdziale 3.6.1. Sprowadzają się one głównie do możliwości zwiększenia wartości parametru TER złącza tunelowego. Są także prace pokazujące podwyższenie temperatury Curie LSMO rosnącego na MgO [142]. Ponadto wzrost warstwy LSMO na buforze o niedopasowanej stałej sieci można wykorzystać do zmiany proporcji jej stałych sieci c/a . Jak pokazano w rozdziale 3.6.2 zmiana proporcji c/a może znacznie wpłynąć na właściwości LSMO.

Tabela 1. Stałe sieci dla wybranych materiałów oraz parametry obliczone przy założeniu, że LSMO rośnie ze stałą a typową dla materiału typu „bulk” bufora, a także zachowuje objętość komórki elementarnej

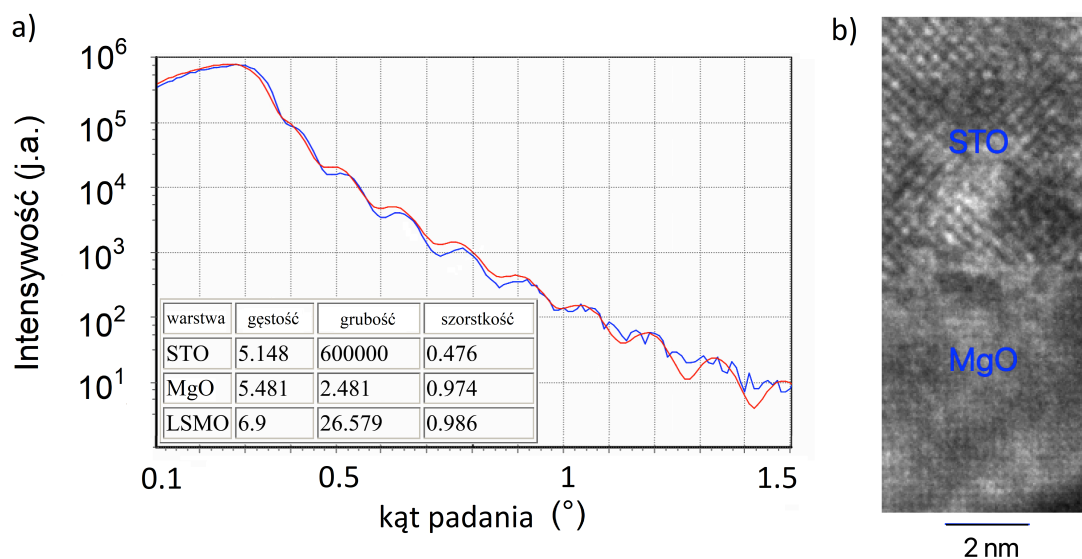
	a	c, LSMO na buforze	c/a , LSMO na buforze	na LSMO-bufor niedopasowanie sieci
LSMO	3,876	3,876 (bulk)	1,000	0 %
STO	3,905	3,847	0,985	0,7 %
BTO	4,033	3,725	0,924	3,9 %
MgO	4,216	3,563	0,845	8,0 %

Interesujące były więc dwa główne zagadnienia: czy uda się osiągnąć epitaksjalny wzrost warstwy MgO oraz jaki może mieć ona wpływ na wzrost i strukturę LSMO. Większość prac

dostępnych w literaturze bada LSMO na grubszych warstwach buforowych MgO. Natomiast wpływ cienkowarstwowych buforów jest istotny w kontekście złącz tunelowych (np. złącz LSMO/BTO/MgO/LSMO), co przedstawiono w rozdziale 5.2.2. Należy zauważyć, że nawet bardzo cienka warstwa buforu MgO może charakteryzować się stałymi sieci zbliżonymi do wartości typu „bulk” ze względu na istnienie mechanizmu DME (ang. *Domain Matching Epitaxy*) w interfejsie MgO/STO [206]. Znane są także prace pokazujące epitaksjalny wzrost LSMO na MgO. Mandal et al. [207] jak i Gong et al. [208] także stwierdzają, że mniejsze naprężenie (niż wynikające z niedopasowania sieci) jest skutkiem dyslokacji w pobliżu interfejsu.

Poniżej zaprezentowano wyniki dla dwóch rodzajów próbek z warstwą MgO na podłożu STO: LSMO na cienkowarstwowym MgO oraz grubszą warstwę MgO, w celu łatwiejszego określenia jej struktury. Warstwy MgO wykonano w warunkach identycznych jak LSMO i BTO, opisanych we wcześniejszym akapicie. Rentgenowskie pomiary reflektometryczne XRR próbki LSMO/MgO/STO (wykonane przez dr. hab. inż. Jarosława Kanaka) ujawniły istnienie oscylacji intensywności sygnału dyfrakcyjnego w zależności od kąta padania (Rysunek 39 a) świadczące o krystalicznym uporządkowaniu i ostrości interfejsów. Dopasowana do danych krzywa teoretyczna pozwala wyznaczyć grubości warstw i szorstkości interfejsów. Wyznaczone wartości grubości zgadzały się z dokładnością około 10% z wartościami szacowanymi na podstawie kalibracji oscylacjami RHEED oraz za pomocą profilometru. Wyznaczona szorstkość interfejsu LSMO/STO wynosi mniej niż 0,5 nm, a więc jest zbliżona do wartości jednej komórki elementarnej materiału. Oznacza to, że podgrzewanie próbki w komorze PLD przed osadzaniem nie powoduje pogorszenia powierzchni. Oszacowane szorstkości interfejsów STO/MgO oraz MgO/LSMO wynoszące mniej niż 1 nm sugerują istnienie stosunkowo ostrych interfejsów. Należy podkreślić, że pomiar XRR jest globalny dla całej próbki, natomiast lokalnie dla rozmiarów mikrometrowych (jak np. wielkość złącz tunelowych) szorstkość ta jest zapewne mniejsza. Rysunek 39 b) przedstawia zdjęcie TEM (wykonane przez dr inż. Martę Gajewską) przekroju poprzecznego interfejsu próbki MgO/STO z widocznym krystalicznym uporządkowaniem obu warstw, świadczącym o epitaksjalnym ich wzroście.

Jako że właściwości LSMO silnie zależą od proporcji c/a (rozdział 3.6.2), wartościowe byłoby wyznaczenie tego parametru w przypadku próbek z cienkowarstwowymi buforami. Niestety ze względu na niewielką grubość warstw, zbliżone stałe sieci i tę samą strukturę w przypadku podłoża STO i warstwy LSMO, a także niewystarczającą dostępną rozdzielczość pomiarową, nie udało się zmierzyć naprężeń bezpośrednio i precyzyjnie w tych warstwach.



Rysunek 39. a) Pomiar XRR próbki LSMO/MgO/STO wraz z dopasowaną krzywą teoretyczną i wynikającymi z niej parametrami grubości i szorstkości. b) Zdjęcie TEM przekroju poprzecznego interfejsu próbki MgO/STO o grubej warstwie MgO.

Podsumowując, przedstawione wyniki badań świadczą, iż stosowana technologia wytwarzania tlenkowych warstw LSMO, BTO, MgO na podłożu STO pozwala na uzyskanie epitaksjalnego wzrostu warstwa po warstwie, odpowiedniej gładkości interfejsów, a ponadto pozwala na precyzyjną kontrolę grubości osadzanych warstw. Wszystkie te strukturalne cechy są konieczne, aby móc kontynuować badania dla bardziej skomplikowanych struktur.

5.1.3. Technologia wytwarzania supersieci

Zdecydowanie większym wyzwaniem niż naniesienie dobrej jakości pojedynczych cienkich warstw, jest osadzenie dobrze uporządkowanych krystalicznie struktur wielowarstwowych – koniecznych m.in. do wytwarzania multiferroicznych złącz tunelowych. Dobrym testem wykonanej optymalizacji procesu przygotowania podłoża i osadzania warstw jest wytworzenie supersieci, które ponadto same w sobie są ciekawym przedmiotem badawczym.

Supersieć to okresowa struktura składająca się z naprzemiennych warstw dwóch (lub więcej) materiałów o grubości rzędu nanometrów. Określenie to może również odnosić się do struktur o niższych wymiarach, takich jak macierz kropek kwantowych etc. Supersieci zostały odkryte na początku 1925 roku przez Johanssona i Linde [209], którzy prowadzili badania nad układami złoto-miedź i pallad-miedź. Zaobserwowali specyficzne wzory dyfrakcji rentgenowskiej, a mianowicie pojawienie się dodatkowych pików dyfrakcyjnych (Rysunek 40). Supersieci mogą wykazywać inne własności niż materiały, z których zostały one zbudowane. Są one z powodzeniem stosowane m.in. w magnetycznych złączach tunelowych, w których ferromagnetyczne metaliczne supersieci wykazują magnetyczną anizotropię prostopadłą. W najnowszych badaniach popularność zyskują tlenkowe perowskitowe supersieci [210]. Supersieci LSMO/BTO wykazują np. podwyższoną temperaturę Curie [211].

Supersieć LSMO/BTO została wytworzona przy zachowaniu opisanych we wcześniejszych rozdziałach metody przygotowania podłoża STO oraz warunków procesu osadzania. Struktura ta składała się z 6-krotnie powtórzonej dwuwarstwy LSMO/BTO o grubościach odpowiednio 12 i 8 komórek elementarnych. Tak wytworzoną próbkę poddano dyfrakcyjnym badaniom rentgenowskim (ang. *X-Ray Diffraction* – XRD) wykonanym przez dr inż. Mariannę Marciszko-Wiąckowską (Rysunek 40). W celu głębszej analizy danych pomiary porównano z symulacją komputerową dyfraktogramu supersieci (LSMO/BTO)₆/STO udostępnioną przez prof. Zbigniewa Miturę oraz mgr. inż. Łukasza Kokoszę.

Przedstawiona symulacja dyfraktogramu zakładała następujące struktury warstw: STO – kubiczna, LSMO – pseudoregularna i BTO – tetragonalna, a także stałą odległość międzypłaszczyznową wewnątrz poszczególnych warstw. Założono stałą objętość komórki elementarnej między warstwami oraz zachowanie stałych sieci *a* i *b*. Poniżej podano parametry symulacji struktury:

STO: $a = b = c = 3,9 \text{ \AA}$

LSMO: $a = b = c = 3,88 \text{ \AA}$

BTO: $a = b = 3,99 \text{ \AA}, c = 4,03 \text{ \AA}$

W symulacjach dyfraktogramu supersieci odległości międzypłaszczyznowe "*dz*" wzdłuż osi „*z*” trzeba oszacować. Założono, że BTO i LSMO w płaszczyznach równoległych do

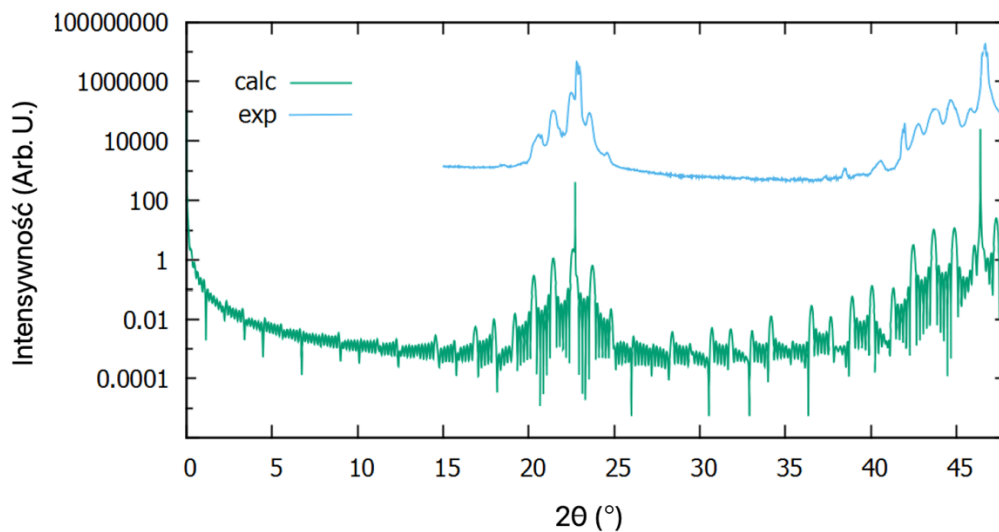
powierzchni próbują się wzajemnie dopasować, dlatego odległości międzypłaszczyznowe przyjęto jak poniżej:

$$\text{STO: } dz = 3,91/2 \text{ \AA}$$

$$\text{LSMO: } dz = (3,88 \times 3,88 \times 3,88)/(2 \times 3,92 \times 3,92) \text{ \AA}$$

$$\text{BTO: } dz = (4,03 \times 3,99 \times 3,99)/(2 \times 3,94 \times 3,94) \text{ \AA}$$

Więcej szczegółów technicznych dotyczących symulacji można znaleźć w artykułach [212], [213] oraz w artykule [214] przedstawiającym jej adaptację do symulacji warstw perowskitowych.

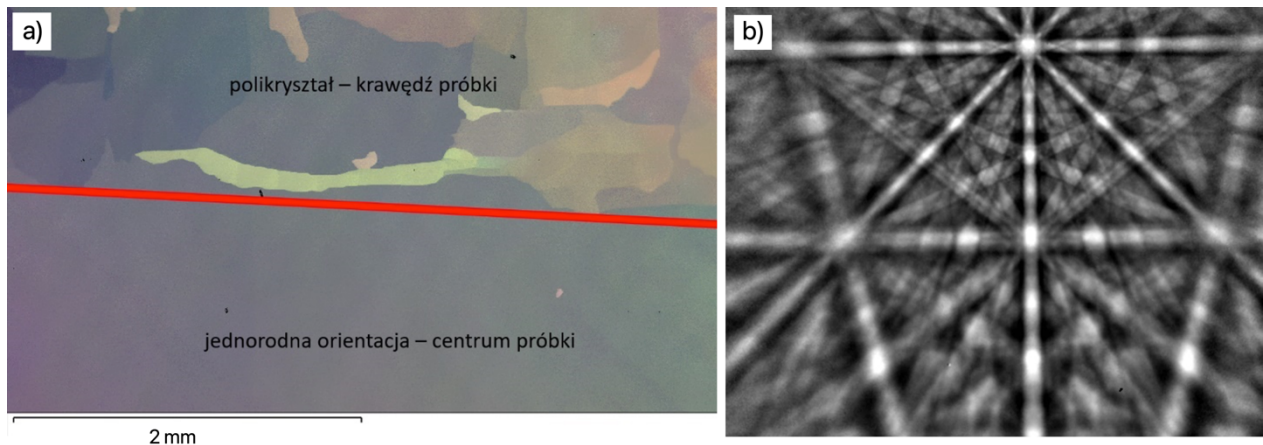


Rysunek 40. Pomiar XRD próbki supersieci $(\text{LSMO}/\text{BTO})_6/\text{STO}$ (niebieska linia) porównany z symulacją komputerową dyfraktogramu (zielona linia).

Zebrane wyniki dotyczące próbki $(\text{LSMO}/\text{BTO})_6/\text{STO}$ pozwoliły stwierdzić zgodność uzyskanych rentgenogramów z ich komputerową symulacją (Rysunek 40), a zatem że wykonana próbka jest w istocie zakładaną supersiecią. Obserwacja dodatkowych pików, szczególnie refleksów wyższego rzędu, nie byłaby możliwa bez dobrego uporządkowania warstw i istnienia ostrych interfejsów. Stosowany proces przygotowania podłoża STO i osadzania warstw BTO i LSMO jest więc wystarczający do wytworzenia dobrze uporządkowanych wielowarstwowych struktur. Jest to istotne dla multiferroicznych złącz tunelowych, w których ostrość interfejsów i ciągłość warstw, szczególnie dla bariery tunelowej, ma duże znaczenie.

Badania XRD uzupełniono pomiarami dyfrakcyjnymi elektronów rozproszonych wstecznie (ang. *Forward Scatter Detector/ Electron Backscatter Diffraction* – FSD/EBSD). Jest to metoda umożliwiająca szybkie zobrazowanie ziaren na powierzchni próbki, jej jakości i czystości. Pomiar EBSD, podobnie jak RHEED, dotyczy dyfrakcji elektronów w materiale, a obserwacje m.in. linii Kikuchiego pozwalają na określenie struktury, orientacji etc. Pomiar ten można wykonać punktowo, a następnie stworzyć mapę obrazującą orientacje ziaren na powierzchni. Wykonane przez dr. inż. Grzegorza Ciosa pomiary FSD/EBSD dla wytworzonej supersieci (Rysunek 41) wskazują na monokrystaliczny wzrost warstw w centrum próbki oraz jej polikrystaliczny charakter na

krawędziach próbki. Pomiar EBSD zawiera sygnał pochodzący od podłoża, jak i supersieci, niemniej wystarcza do stwierdzenia krystaliczności warstw.



Rysunek 41. a) Zdjęcie FSD próbki supersieci $(\text{LSMO}/\text{BTO})_6/\text{STO}$. b) Pomiar EBSD próbki supersieci $(\text{LSMO}/\text{BTO})_6/\text{STO}$ z widocznymi liniami Kikuchiego.

Należy dodać, że supersieci (LSMO/BTO), o których tu wspomniano, nie są głównym przedmiotem tej pracy. Wyniki te przytoczono w celu zademonstrowania jakości otrzymywanych struktur wielowarstwowych. Zebrane doświadczenie wykorzystano także w celu wytworzenia pokrewnych wielowarstwowych struktur dedykowanych złączom tunelowym, takim jak LSMO/BTO/LSMO.

5.2. Właściwości magnetyczne i transportowe cienkich warstw LSMO

Rozwój technik osadzania cienkich warstw tlenkowych w ostatnich latach, a szczególnie techniki PLD wyposażonej w aparaturę RHEED, umożliwił uzyskiwanie epitaksjalnych warstw o atomowo gładkich interfejsach, co przedstawiono w poprzednim rozdziale 5.1. Postępy te umożliwiły manipulację właściwościami osadzanych warstw, m.in. za pomocą inżynierii interfejsów czy buforów. Liczne publikacje naukowe dotyczące badań wzrostu cienkowarstwowego LSMO stwierdzają znaczny wpływ warunków osadzania (temperatury, ciśnienia tlenu, fluencji lasera), warunków wygrzewania, buforów etc. [186]–[197] na jego właściwości. W związku z tym, badania LSMO o charakterze materiałowym stanowią niezbędny pośredni etap przed przystąpieniem do wytwarzania złącz.

5.2.1. Właściwości magnetyczne LSMO a podłoże STO

Naturalnym kolejnym krokiem po opisanych w poprzednim rozdziale 5.1 badaniach właściwości strukturalnych warstw było zbadanie wpływu metod przygotowania podłoża oraz warunków osadzania (głównie wpływu tlenu) na właściwości magnetyczne warstw LSMO, a w szczególności na anizotropię magnetyczną.

Magnetyzm w LSMO pojawia się na skutek oddziaływania podwójnej wymiany, co opisano szczegółowo w rozdziale 3.6.2. Materiał ten jest magnetycznie miękki z koercją zwykle rzędu paru Oerstedów i anizotropią magnetyczną w płaszczyźnie próbki. Dostępne w literaturze wyniki badań wskazują na różnego typu dominujące źródła anizotropii w zależności od stechiometrii czy sposobu preparatyki. Do najczęściej występujących należą anizotropia magnetokrystaliczna oraz anizotropia wynikająca z obecności tarasów na podłożu [190], [191] (anizotropia magnetyczna została opisana w rozdziale 3.2.1). Silna zależność właściwości LSMO od podłoża, na którym jest osadzana, została opisana w pracach [189], [196].

Powierzchnia podłoża STO może posiadać tarasy o różnej szerokości bądź wysokości (np. wysokość jednej komórki elementarnej albo jej połowy etc.), różnić się może także szorstkością czy też warstwą będącą na powierzchni podłoża (w przypadku STO może to być SrO lub TiO₂ [200], [201]). Ponadto znane są zdecydowanie różniące się metody przygotowania atomowo gładkiego podłoża STO [198], [199].

Efektom badań wpływu podłoża i warunków osadzania na właściwości LSMO są wyniki zamieszczone w artykule [A2]. Pokazano, iż sposób przygotowania podłoża może mieć wpływ na anizotropię magnetyczną warstwy związanej z tarasami podłoża. Zaadaptowano model wyjaśniający źródło tej anizotropii. Stwierdzono ponadto, że w powstaniu anizotropii kluczową rolę ogrywa ilość tlenu podczas osadzania oraz w

trakcie schładzania próbki. Próbki wykazujące anizotropię były przygotowane w warunkach ograniczonej ilości tlenu i wykazywały niższe namagnesowanie nasycenia niż próbki wytwarzane w warunkach dużej ilości tlenu – nie wykazujące anizotropii pomimo istnienia tarasów.

Uzyskanie anizotropii magnetycznej może mieć pewne zastosowanie w złączach tunelowych, np. umożliwiając uzyskanie wielostanowego złącza MTJ, o czym napisano w rozdziale 3.2.1. Jednakże, jak wykazano w artykule [A2], anizotropia wynikająca z tarasów w przypadku LSMO wiąże się z wakancjami tlenowymi i ogólnym pogorszeniem własności magnetycznych złącza (blisko dwukrotnie niższe namagnesowanie nasycenia w RT). Przy temperaturze Curie wynoszącej około 330 K, stanowi to kompromis nie do przyjęcia, gdyż celem jest zastosowanie warstw LSMO do złącz mających działać w temperaturze pokojowej.

W związku z tym w dalszych badaniach w ramach doktoratu stosowano próbki wytwarzane z dużą ilością tlenu, niewykazujące anizotropii powodowanej tarasami. Stwierdzono, że metoda przygotowania podłoża wykorzystująca dejonizowaną wodę oraz wygrzewanie, mimo że daje nieco większą szorstkość, nie powoduje pogorszenia własności LSMO, jeśli warstwy zostaną osadzone w wysokiej temperaturze z dużą ilością tlenu. Ponadto jest prostsza, szybsza i bezpieczniejsza, dlatego stosowano ją w dalszych badaniach.

Technikę osadzania warstw LSMO i BTO przedstawiono w rozdziale 4.1. Technika VSM wykorzystana do pomiarów magnetycznych została opisana w rozdziale 4.3. Dodatkowe informacje na temat przygotowania podłoża oraz warunków osadzania zaprezentowano w rozdziale 5.1.

Udział autora w przytoczonych w tym rozdziale badaniach polegał na przygotowaniu podłoża, osadzeniu warstw LSMO i BTO oraz ich wygrzewania, a także na wykonaniu pomiarów magnetycznych.

Udział autora w stworzeniu publikacji [A2] polegał na dostarczeniu eksperymentalnych danych z pomiarów magnetycznych, a także wykonaniu rysunków i stworzeniu pierwszej wersji manuskryptu.

Artykuł [A2]: J. Pawlak, A. Żywczak, J. Kanak, M. Przybylski, *Surface-Step-Induced Magnetic Anisotropy in Epitaxial LSMO Deposited on Engineered STO Surfaces*, *Materials* 13 (18), 4148 (2020)

Article

Surface-Step-Induced Magnetic Anisotropy in Epitaxial LSMO Deposited on Engineered STO Surfaces

Jakub Pawlak ^{1,2,*} , Antoni Żywczak ² , Jarosław Kanak ³ and Marek Przybylski ^{1,2}

¹ Faculty of Physics and Applied Computer Science, AGH University of Science and Technology, 30-059 Kraków, Poland; marprzyb@agh.edu.pl

² Academic Centre for Materials and Nanotechnology, AGH University of Science and Technology, 30-059 Kraków, Poland; zywczak@agh.edu.pl

³ Department of Electronics, Faculty of Informatics, Electronics and Telecommunications, AGH University of Science and Technology, 30-059 Kraków, Poland; kanak@agh.edu.pl

* Correspondence: jakub.pawlak@agh.edu.pl

Received: 17 July 2020; Accepted: 11 September 2020; Published: 17 September 2020



Abstract: Changes in stoichiometry, temperature, strain and other parameters dramatically alter properties of LSMO perovskite. Thus, the sensitivity of LSMO may enable control of the magnetic properties of the film. This work demonstrates the capabilities of interface engineering to achieve the desired effects. Three methods of preparing STO substrates were conducted, i.e., using acid, buffer solution, and deionized water. The occurrence of terraces and their morphology depend on the preparation treatment. Terraces propagate on deposited layers and influence LSMO properties. The measurements show that anisotropy depends on the roughness of the substrate, the method of preparing the substrate, and oxygen treatment. The collected results suggest that the dipolar mechanism may be the source of LSMO anisotropy.

Keywords: magnetic anisotropy; interface engineering; perovskite; LSMO; STO

1. Introduction

The latest spintronics research heavily exploits oxide materials [1–7], in which perovskites play a unique role due to their special properties [8–10]. One of the widely used materials is $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO) [11–16], which is characterized by a Curie temperature above room temperature (RT) and nearly 100% spin polarization of electrons at the Fermi level [17]. For this reason, LSMO is often used as a ferromagnetic electrode in a multiferroic tunnel junction. Depending on strain, temperature and the ratio of lanthanum to strontium atoms, LSMO can be a conductive ferromagnetic, antiferromagnetic, or a paramagnetic isolator [18–20].

An ideal substrate for the LSMO layer is monocrystalline perovskite SrTiO_3 (STO). Its structural complementarity with LSMO (the same structure, i.e., perovskite, and similar lattice constant) allows epitaxial growth of a multilayer when the pulsed laser deposition (PLD) method is applied [12,13]. Therefore, perovskite materials, such as LSMO, BaTiO_3 [21–23] and STO [24,25], have recently been extensively tested for tunnel junction applications [26–30].

Currently, there are several unresolved problems of a fundamental nature that at least hinder the formation of multiferroic junctions with parameters allowing for their practical applications. One of these problems is too low magnetocrystalline anisotropy of LSMO layers, resulting in a lack of two distinctly different magnetization configurations/settings in one of the electrodes. There are also other sources of anisotropy, e.g., magnetoelastic [31–33]. Currently, efforts are being made to induce an additional direction of easy magnetization in magnetic layers using nanostructuring as a source of a

change in shape anisotropy [34,35]. Magnetic layers could exhibit magnetic anisotropy because of the introduction of disturbance sources of the atomic arrangement symmetry, which can lead to additional contribution to the anisotropy energies, like steps on the STO substrate (step anisotropy) [36].

The aim of this article is to show how to control the magnetic anisotropy of LSMO. It can be done by introducing disturbance sources of the atomic arrangement symmetry, such as steps on the STO substrate and thus on the deposited LSMO layer. Different STO substrate preparation methods lead to different roughnesses of the surface, and thus different magnetic anisotropies. Magnetic anisotropy also depends on the amount of oxygen during and after deposition.

2. Materials and Methods

Three preparation methods of a single-crystal STO (100) substrate were conducted. The selected substrates showed a similar miscut effect (measured using the XRD measurement). The miscut is the effect of a slight mismatch between the polishing direction and the atomic plane. It results in a stepped surface with a random terrace direction and the width of the terraces corresponding to the miscut angle. The first method involves successive ultrasonic rinses in HCl-HNO₃ (3:1), deionized water, acetone and methanol, followed by annealing at 1000 °C in an oxygen atmosphere for an hour [37]. For simplicity, let us call this method “acid”. The second method involves successive rinses in buffer solution NH₄F: HF (7:1), acetone, methanol and deionized water, followed by annealing at 1000 °C in an oxygen atmosphere for an hour [38], hereafter referred to as the “buffer” method. The third one is based only on ultrasonic bath in deionized water and annealing in an oxygen atmosphere at 1000 °C for 1 h [39], called the “DIW” (deionized water) method.

Thin LSMO films were grown onto the prepared STO by the pulsed laser deposition (PLD) technique, using a 248 nm excimer laser system (Coherent COMPex Pro 110F, Santa Clara, CA, USA) operated at an energy density of ~2 J·cm⁻², with the distance between the sample and the target equal to 6.5 cm, pulse width of 20 ns, repetition rate of 10 Hz, and 1200 as the number of pulses. The aim was to obtain stoichiometric LSMO. Laser deposition was performed under 200 mTorr partial oxygen pressure and a substrate temperature of 750 °C. The thicknesses of the deposited LSMO layers are about 20 nm.

The surface morphology and the grain size dependence on the buffer were examined with an atomic force microscope (AFM) using the NTEGRA Aura—NT-MDT system (Amsterdam, The Netherlands). The crystallographic structure of the samples was investigated by x-ray diffraction (XRD) measurements, using an X’Pert MPD diffractometer (Malvern, UK). The hysteresis loops were measured by a vibrating sample magnetometer (VSM) LakeShore 7407 (Westerville, OH, USA) at room temperature in an external magnetic field applied at different angles in the plane of the sample.

3. Results and Discussion

3.1. Preparation and Roughness

The proper preparation of the STO substrate is crucial for obtaining high quality magnetic properties of the deposited layers. The substrate must have sufficient smoothness to allow epitaxial growth. Three different substrate preparation methods were tested, followed by atomic force microscopy (AFM) measurements. Table 1 shows the roughness of the differently prepared samples.

Table 1. The roughness of the differently prepared samples measured by AFM.

Method	STO	STO/LSMO
Acid	0.8 Å	0.9 Å
Buffer	1.3 Å	1.3 Å
DIW	1.8 Å	1.8 Å

Figure 1 shows the surface of the STO samples examined with AFM after appropriate chemical treatment, i.e., acid, buffer and DIW method. Visible terraces are the result of the existence of the miscut and the appropriate treatment that affects the nature of the terraces. Figure 1b shows that the buffer method results in a more wavy surface than the acid method (darker and lighter regions). As can be seen in Figure 1c, the preparation process itself reveals additional grooves, visible as darker stripes. This is one of the effects that cause increased roughness.

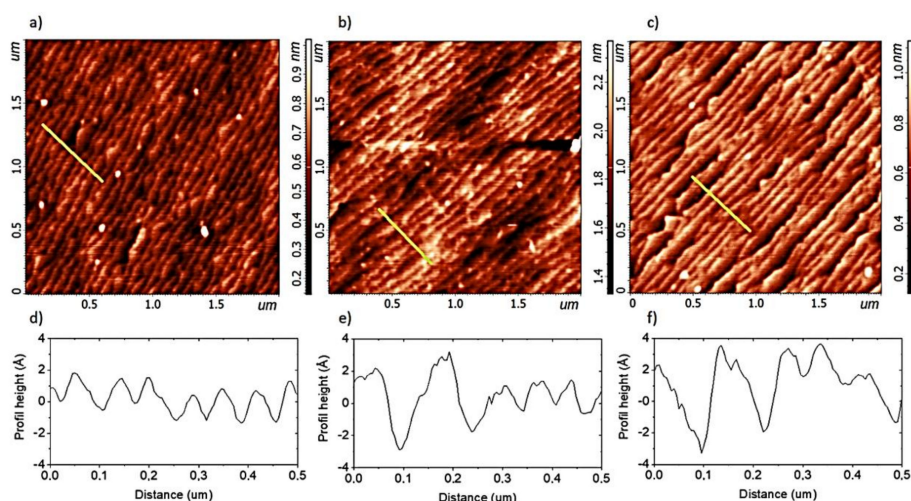


Figure 1. The AFM measurements of the surfaces of the STO samples prepared with different methods (a) acid, (b) buffer, (c) DIW, with the corresponding height profiles measured perpendicular to the terraces (d–f) marked as the yellow line on the AFM graph.

The roughness is calculated from the height profile of the samples measured perpendicular to the terraces. It is calculated as the average absolute value of the height. In the ideal case, the maximum value would be half the unit cell (STO 3.89 Å, LSMO 3.87 Å), and the roughness would be a quarter, i.e., 0.97 Å. The measured roughness for all samples is less than half of the height of the unit cell, which means that they all have an atomically smooth surface. However, the roughness at this level should be understood as a higher number of defects, which will directly affect the deposited layers on such a substrate. In the real case, it is often difficult to distinguish where the terrace ends and where it begins, and the model terrace rarely takes place.

Figure 1 shows the differences between the height profiles of the STO samples prepared with the “acid”, “buffer” and “DIW” methods. The “acid” method results in a mostly uniform and smooth surface, but often with a half unit-cell height of terraces. The “DIW” method often results in terraces with one and a half height of the unit-cell steps (areas with SrO and TiO₂ termination), whereas the “buffer” method results in a surface rougher than that obtained with the “acid” one but smoother than in the case of the “DIW” method. Sometimes even larger defects appear. Generally, a good measure of these effects is roughness, which even for clearly stepped surfaces may have different values (Table 1). The smoothest surface is the result of the most invasive preparation, such as the use of acids and buffer solutions. A rougher substrate can be obtained by only annealing and ultrasonic bath in deionized water.

3.2. Preparation and Roughness

The existence of terraces on the deposited layers can be observed. They have the same width and direction, i.e., the surface of the deposited LSMO reproduces terraces of the STO surface.

This effect is visible even in the case of several dozen nm of the sputtered layers. The AFM measurements of the STO sample before and after the deposition of LSMO (prepared using the “buffer

method”) are shown in Figure 2. A similar effect was also observed for the other samples. Terrace propagation suggests layer-by-layer growth, and every layer of the deposited material has a terraced surface. This effect can be exploited to obtain a terraced surface with a certain roughness on different materials deposited on STO in a multilayer structure.

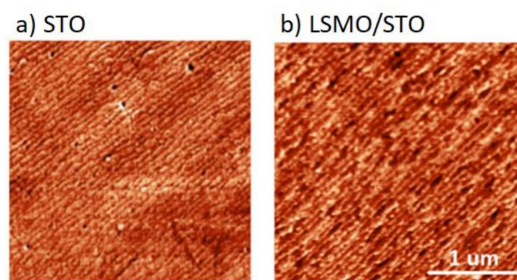


Figure 2. AFM measurement of (a) the prepared substrate (using the “buffer” method), and (b) after the deposition of LSMO using the PLD technique.

3.3. Step-Induced Anisotropy

Figure 3a shows the offset angle of the LSMO/STO measured for different directions in the sample plane. The offset is the angle between crystalline planes and the sample plane. The orientation of the crystalline planes was determined using rocking curve measurements at STO (002) peak. The exact orientation of the sample plane was checked by tilting of the sample at incidence beam parallel to the sample plane and detector placed in front of an x-ray source. The zero offset occurs for the direction along the terrace (no inclination). The maximum value of the offset is the miscut angle. Figure 3b shows the correlation between the steps and the magnetic easy and hard axes. The hysteresis loops of the LSMO/STO samples were measured by VSM for the field in the plane of the sample. The LSMO samples show the existence of magnetic anisotropy in the plane of the sample (Figure 3c). There is a correlation between the direction of the terraces (resulting from the miscut) and the easy and hard axes. The magnetic hard axis occurs in the direction perpendicular to the terraces, whereas the easy axis is along the terraces (Figure 3b). Please note that the easy axis from the VSM measurement corresponds to the zero point of the offset (obtained from the XRD measurement) and the direction along the terraces obtained from the AFM measurements. Similar results and relationships were obtained for the other samples, as well. All measured samples have similar terrace widths; thus, the effect of the terraces density on anisotropy was not observed in our samples. No correlation was observed between the anisotropies and the crystallographic directions as well.

Thin ferromagnetic films grown on stepped surfaces show complex magnetic anisotropy due to their reduced symmetry [40,41]. The easy direction of magnetization is usually along the step edges, but it may switch to the plane perpendicular to the steps for films of a few monolayers in thickness. Such a magnetization orientation has been found experimentally using the magneto-optical Kerr effect for stepped Fe and Co ultrathin films with well-defined structures, grown epitaxially on Ag and Cu vicinal substrates and optionally covered by Au and Cu [42,43]. The observed orientation and canting of magnetization have been explained within a theoretical model by an interplay of the shape anisotropy due to magnetic dipolar interaction and three magnetocrystalline anisotropy terms arising from the spin–orbit interaction for films with stepped surfaces. The magnetic anisotropy energy has been found to include both a surface term and a volume contribution, which presumably results from the structural distortion of the film structure above the step edges of the underlying substrate due to the lattice mismatch between the film and the substrate.

Figure 4 shows the XRD measurement of the STO substrate prepared by the “buffer” method and the same substrate after LSMO deposition. It shows crystalline growth of the LSMO layer. The presented XRD pattern shows not only high crystallinity of the sample, but also demonstrates high

quality of interfaces—one can note the appearance of Laue oscillations in Figure 4b. Similar results were obtained for the other samples.

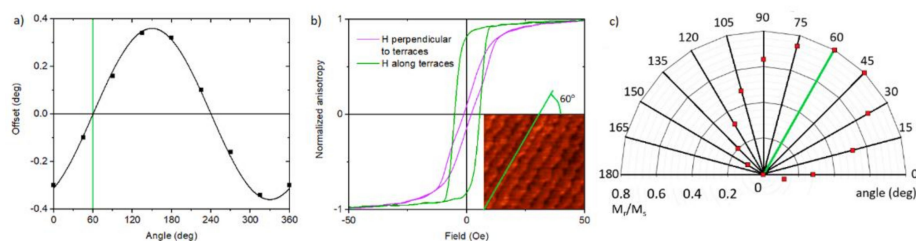


Figure 3. The measurements of the LSMO/STO sample prepared with the “buffer” method showing the correlation between (a) the STO (002) offset values as a function of the different directions in the sample plane (b) the magnetic hysteresis loop measured along the easy (green) and hard (pink) axes. In the inset the AFM measurement of the sample surface, (c) the proportion of remanence to the magnetic saturation for different angles between the external magnetic field H and the [100] direction.

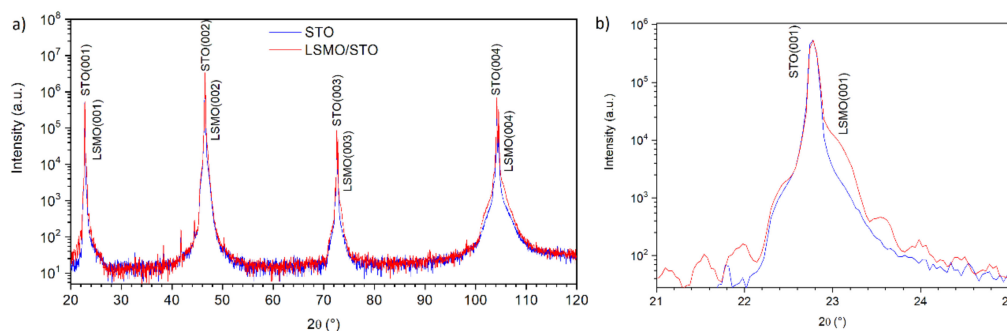


Figure 4. (a) The XRD measurement of the STO substrate prepared by “buffer” method (blue) and the same sample after LSMO deposition (red). (b) Close-up on (100) reflex details.

3.4. Roughness and Anisotropy

Figure 5a shows the hysteresis loops measured perpendicular to the terraces (along the hard axis) for substrates prepared using various methods. As it turns out, different methods of substrate preparation have an impact on the anisotropy field. The reason for these differences is the roughness of the substrates, which induces a relationship between roughness and anisotropy field (Figure 5b). In this article, we use the anisotropy field as a measure of anisotropy, i.e., the magnetic field that must be applied along the hard axis to drag the direction of magnetization of the sample along the external field. It was measured using VSM at room temperature. It should be added that the hysteresis loops measured along the easy axis are rectangular for all samples. The dependence of the anisotropy field on roughness can be explained by the dipolar mechanism proposed by Arias and Mills [44]. It occurs when roughness has a uniaxial character.

In the lowest order of the perturbation theory, we have a simple formula for approximation [44]:

$$\frac{\Delta E}{\Delta E^{(0)}} \approx \frac{2\alpha}{\alpha + Q} \quad (1)$$

where Q —reciprocal width of the Neel-type domain wall, α —miscut angle, $\Delta E^{(0)}$ —total energy of the system. Using the expression for the effective magnetic field $\Delta E = MDH_A$, where M —magnetization, D —thickness of the layer, H_A —anisotropy field, we can formulate the following relation [44]:

$$H_A \sim \frac{\alpha}{\alpha + Q} \quad (2)$$

In their model, Arias and Mills assumed the ideal form of terraces. As shown in Figure 1, this is not always the case. Instead of an angle, we use roughness as a measure of the source of the dipolar mechanism. In our case, due to the same width of the terraces of all samples, it will be a good approximation as $\alpha \approx \sigma/L$, where σ is the roughness and L is the average width of the terrace.

Thus, we get:

$$H_A \sim \frac{\sigma}{\sigma + Q} \quad (3)$$

For our sample, we are in the regime of low roughness, so we should see a simple linear dependence of magnetic anisotropy as a function of roughness

$$H_A \sim \frac{\sigma}{Q} \sim \sigma \quad (4)$$

Figure 5b shows the measured anisotropy versus the roughness for the LSMO/STO samples as a clearly linear dependence. It can also be concluded that the use of a specific method of STO preparation makes it possible to control the roughness of the substrate. Thus, it leads to different anisotropy fields of the deposited layers.

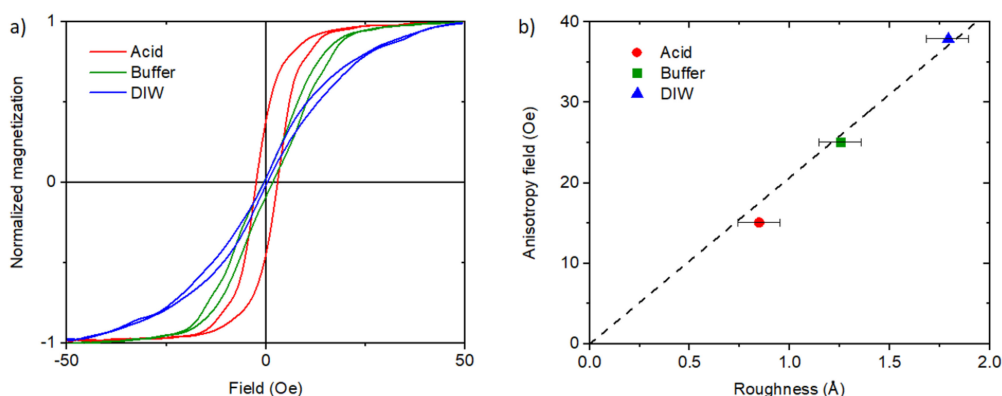


Figure 5. (a) The hysteresis loops measured by VSM with the magnetic field perpendicular to the terraces (hard axis) for the samples prepared using various methods. (b) The dependence of the anisotropy field (measured for the hard axis) on the roughness with the linear fit to the Arias and Mills dipolar mechanism model. The methods of sample preparation mentioned in the Experimental section are marked as red circle—“acid”, green square—“buffer”, and blue triangle—“DIW”.

3.5. Anisotropy and Oxygen

All the previously shown results concerned quickly cooled (after deposition) LSMO samples without adding additional oxygen after deposition. Figure 6a presents the hysteresis loops of three different LSMO/STO samples measured along the hard axis: (1) “Low oxygen”: a quickly cooled sample after deposition at 200 mTorr oxygen pressure, (2) “Annealed”: the same sample after additional annealing in an oxygen atmosphere and at 800 °C for 1 h, and (3) “High oxygen”: an LSMO sample slowly cooled after deposition with continuous addition of oxygen up to the value of 50 Torr. The measurement shows that anisotropy depends not only on the roughness and method of substrate preparation but also on oxygen treatment. LSMO is very sensitive to various types of influences and particularly to oxygen treatment due to its rich phase diagram and a Curie temperature close to room temperature. Figure 6b shows the saturation magnetization for different types of oxygen treatment during and after deposition. This phenomenon is related to oxygen vacancies, which are known to affect magnetic properties in manganite films [45]. The oxygen treatment leads to an increase in the concentration of Mn^{3+} ions because of missing O-Mn bonds. The oxygen vacancy thus leads to the destruction of Mn^{3+} - Mn^{4+} chains, in which hopping electrons in the double exchange mechanism lead

to ferromagnetic ordering. In turn, the $\text{Mn}^{3+}\text{--Mn}^{3+}$ ion chains in the superexchange mechanism may lead to segregation into a form of larger antiferromagnetic clusters [46]. This results in a degradation of the ferromagnetic properties. Oxygen deficiency also leads to point defects that become centers of the pinning domain wall in LSMO. Both these mechanisms cause an increase in the magnetic anisotropy (anisotropy field—Figure 6c) [45]. Oxygen depletion can be particularly strong in interface areas, where by nature most defects occur. It may cause the dipolar mechanism due to changes in the effective surface charge density.

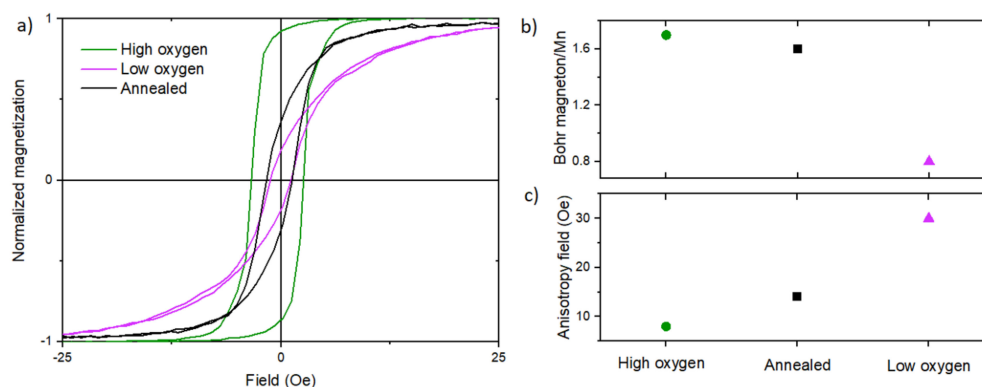


Figure 6. (a) The magnetic hysteresis loops measured by VSM along the hard axis of: a rapidly cooled LSMO/STO sample after sputtering (pink), the same sample after 1 h oxygen annealing at 800 °C (black), and a slowly cooled LSMO/STO sample with simultaneous continuous addition of oxygen up to the value of 50 Torr (green). (b) The saturation magnetization of LSMO per manganese atom and the anisotropy field of a rapidly cooled LSMO/STO sample after sputtering (pink triangle), the same sample after 1 h oxygen annealing at 800 °C (black square), and a slowly cooled LSMO/STO sample with simultaneous continuous addition of oxygen up to the value of 50 Torr (green circle). (c) The anisotropy field of abovementioned samples.

4. Conclusions

Three methods of STO substrate preparation were tested to obtain atomically flat surfaces. All these methods resulted in visible surface terraces with heights of about a unit cell and a roughness of less than 2 Å. LSMO layers were deposited on engineered STO substrates using PLD method. The propagation of the terraces on the deposited layers, with the same width and direction as those on the substrate, was confirmed even in the case of several dozen nm of LSMO. The use of appropriate deposition conditions (oxygen treatments and annealing) and the existence of terraces causes defects and oxygen vacancies, and thus magnetic anisotropy. The existing correlations between terraces and magnetic anisotropy have been confirmed in the samples by VSM, XRD and AFM measurements. The magnetic hard axis is perpendicular to the terraces and the magnetic easy axis is along the terraces. The correlation between the preparation of the substrate and its roughness as well as between its roughness and magnetic anisotropy has been shown. The most invasive methods, such as the use of acids and buffers, give the smoothest surface and lowest magnetic anisotropy. The highest anisotropy occurs for rougher surfaces obtained, for example, by only annealing and ultrasonic bath in deionized water. The dependence of the anisotropy field on roughness can be explained by the dipolar mechanism proposed by Arias and Mills [44]. It occurs when roughness has a uniaxial character. In this case, the magnetic energy per volume is proportional to the roughness measured perpendicular to the terraces.

Author Contributions: Conceptualization, J.P.; data collection and analysis, J.P., M.P. and A.Ž.; XRD and AFM measurements, J.K.; writing—original draft preparation, J.P.; writing—review and editing, M.P., J.K. and A.Ž.; supervision, M.P.; funding acquisition, J.P. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: The research was carried out thanks to the financial support of the National Science Centre, Poland (grant No. 2017/27/N/ST5/01635). Jakub Pawlak was partly supported by the EU Project POWR.03.02.00-00-I004/16.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript, or in the decision to publish the results.

References

- García, V.; Bibes, M. Ferroelectric tunnel junctions for information storage and processing. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4289. [[CrossRef](#)]
- Cuellar, F.A.; Liu, Y.; Salafranca, J.; Nemes, N.; Iborra, E.; Sánchez-Santolino, G.; Varela, M.; Hernández, M.G.; Freeland, J.W.; Zhernenkov, M.; et al. Reversible electric-field control of magnetization at oxide interfaces. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4215. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Varignon, J.; Vila, L.; Barthélemy, A.; Bibes, M. A new spin for oxide interfaces. *Nat. Phys.* **2018**, *14*, 322–325. [[CrossRef](#)]
- Oreshonkov, A.S.; Roginskii, E.M.; Shestakov, N.P.; Gudim, I.; Temerov, V.L.; Nemtsev, I.V.; Molokeev, M.S.; Adichtchev, S.V.; Pugachev, A.M.; Denisenko, Y.G. Structural, Electronic and Vibrational Properties of $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$. *Materials* **2020**, *13*, 545. [[CrossRef](#)]
- Yao, X.; Duan, Q.; Tong, J.; Chang, Y.; Zhou, L.; Qin, G.; Zhang, X. Magnetoresistance Effect and the Applications for Organic Spin Valves Using Molecular Spacers. *Materials* **2018**, *11*, 721. [[CrossRef](#)]
- Lesne, E.; Fu, Y.; Oyarzun, S.; Rojas-Sanchez, J.C.; Vaz, D.C.; Naganuma, H.; Sicoli, G.; Attané, J.-P.; Jamet, M.; Jacquet, E.; et al. Highly efficient and tunable spin-to-charge conversion through Rashba coupling at oxide interfaces. *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 1261–1266. [[CrossRef](#)]
- Pang, B.; Zhang, L.; Chen, Y.B.; Zhou, J.; Yao, S.; Zhang, S.; Chen, Y. Spin-glass-like behavior and topological Hall effect in $\text{SrRuO}_3/\text{SrIrO}_3$ superlattices for oxide spintronics applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 3201–3207. [[CrossRef](#)]
- Kepenekian, M.; Even, J. Rashba and Dresselhaus Couplings in Halide Perovskites: Accomplishments and Opportunities for Spintronics and Spin–Orbitronics. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 3362–3370. [[CrossRef](#)]
- Li, J.; Haney, P.M. Optical Spintronics in Organic-Inorganic Perovskite Photovoltaics. *Phys. Rev. B* **2016**, *93*, 155432. [[CrossRef](#)]
- Ascienzo, D.; Yuan, H.; Greenbaum, S.; Bayer, T.J.M.; Maier, R.; Wang, J.-J.; Randall, C.A.; Dickey, E.C.; Zhao, H.; Ren, Y.-H. Investigation of Electric Field-Induced Structural Changes at Fe-Doped SrTiO_3 Anode Interfaces by Second Harmonic Generation. *Materials* **2016**, *9*, 883. [[CrossRef](#)]
- García, V.; Fusil, S.; Bouzouane, K.; Enouz-Vedrenne, S.; Mathur, N.D.; Barthélemy, A.; Bibes, M. Giant tunnel electroresistance for non-destructive readout of ferroelectric states. *Nature* **2009**, *460*, 81–84. [[CrossRef](#)]
- Yin, Y.; Burton, J.D.; Kim, Y.M.; Borisevich, A.Y.; Pennycook, S.J.; Yang, S.M.; Noh, T.W.; Gruverman, A.; Li, X.G.; Tsybal, E.Y.; et al. Enhanced tunnelling electroresistance effect due to a ferroelectrically induced phase transition at a magnetic complex oxide interface. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 397–402. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- Majumdar, S.; Van Dijken, S. Pulsed laser deposition of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$: Thin-film properties and spintronic applications. *J. Phys. D Appl. Phys.* **2013**, *47*, 34010. [[CrossRef](#)]
- Sukkurji, P.A.; Molinari, A.; Reitz, C.; Witte, R.; Kübel, C.; Chakravadhanula, V.S.K.; Kruk, R.; Clemens, O. Anion Doping of Ferromagnetic Thin Films of $\text{La}_{0.74}\text{Sr}_{0.26}\text{MnO}_{3-\delta}$ via Topochemical Fluorination. *Materials* **2018**, *11*, 1204. [[CrossRef](#)]
- Pawlak, J.; Żywczak, A.; Szwachta, G.; Kanak, J.; Gajewska, M.; Przybylski, M. Structure and Magnetism of LSMO/BTO/MgO/LSMO Multilayers. *Acta Phys. Pol. A* **2018**, *133*, 548–551. [[CrossRef](#)]
- Bowen, M.; Bibes, M. Nearly total spin polarization in $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ from tunneling experiments. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 233–235. [[CrossRef](#)]
- Kim, E.J.; Watts, J.L.R.; Harteneck, B.; Scholl, A.; Young, A.; Doran, A.; Suzuki, Y. Magnetic domain structure of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanoislands: Experiment and simulation. *J. Appl. Phys.* **2011**, *109*, 07D712. [[CrossRef](#)]
- Radaelli, G.; Gutierrez, D.; Qian, M.; Fina, I.; Sánchez, F.; Baldrati, L.; Heidler, J.; Piamonteze, C.; Bertacco, R.; Fontcuberta, J.; et al. Strain-Controlled Responsiveness of Slave Half-Doped Manganite $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ Layers Inserted in BaTiO_3 Ferroelectric Tunnel Junctions. *Adv. Electron. Mater.* **2016**, *2*, 1600368. [[CrossRef](#)]

19. Liao, Z.; Li, F. Origin of the metal-insulator transition in ultrathin films of La₂/3Sr₁/3MnO₃. *Phys. Rev. B* **2015**, *92*, 125123.
20. Velev, J.P.; Burton, J.D.; Zhuravlev, M.; Tsymbal, E.Y. Predictive modelling of ferroelectric tunnel junctions. *npj Comput. Mater.* **2016**, *2*, 16009. [[CrossRef](#)]
21. Wen, Z.; Li, C. Ferroelectric-field-effect-enhanced electroresistance in metal/ferroelectric/semiconductor tunnel junctions. *Nat. Mater.* **2018**, *12*, 617–621. [[CrossRef](#)]
22. Wang, X.; Song, B.; Tao, L.L.; Wen, J.; Zhang, L.; Zhang, Y.; Lv, Z.; Tang, J.; Sui, Y.; Song, B.; et al. Effect of a semiconductor electrode on the tunneling electroresistance in ferroelectric tunneling junction. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *109*, 163501. [[CrossRef](#)]
23. Pantel, D.; Alexe, M. Electroresistance effects in ferroelectric tunnel barriers. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 134105. [[CrossRef](#)]
24. Ruan, J.; Qiu, X.; Yuan, Z.; Ji, D.; Wang, P.; Li, A.; Wu, D. Improved memory functions in multiferroic tunnel junctions with a dielectric/ferroelectric composite barrier. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *107*, 232902. [[CrossRef](#)]
25. Burton, J.D.; Tsymbal, E.Y. Prediction of electrically induced magnetic reconstruction at the manganite/ferroelectric interface. *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 174406. [[CrossRef](#)]
26. Wang, Z.H.; Zhao, W.S.; Kang, W.; Bouchenak-Khelladi, A.; Zhang, Y.; Klein, J.-O.; Ravelosona, D.; Chappert, C. Write operation study of Co/BTO/LSMO ferroelectric tunnel junction. *J. Appl. Phys.* **2013**, *114*, 044108. [[CrossRef](#)]
27. García, V.; Bibes, M.; Bocher, L.; Valencia, S.; Kronast, F.; Crassous, A.; Moya, X.; Enouz-Vedrenne, S.; Gloter, A.; Imhoff, D.; et al. Ferroelectric Control of Spin Polarization. *Science* **2010**, *327*, 1106–1110. [[CrossRef](#)]
28. Valencia, S.; Crassous, A.; Bocher, L.; García, V.; Moya, X.; Cherifi, R.O.; Deranlot, C.; Bouzehouane, K.; Fusil, S.; Zobel, A.; et al. Interface-induced room-temperature multiferroicity in BaTiO₃. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 753–758. [[CrossRef](#)]
29. García, V.; Bibes, M.; Barthélémy, A. Artificial multiferroic heterostructures for an electric control of magnetic properties. *Comptes Rendus Phys.* **2015**, *16*, 168–181. [[CrossRef](#)]
30. Lepadatu, S.; Vopson, M.M. Heat-Assisted Multiferroic Solid-State Memory. *Materials* **2017**, *10*, 991. [[CrossRef](#)]
31. Suzuki, Y.; Hwang, H.Y.; Cheong, S.-W.; Dover, R.B.V. The role of strain in magnetic anisotropy of manganite thin films. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 140–142. [[CrossRef](#)]
32. Suzuki, Y.; Hwang, H.Y.; Cheong, S.-W.; Siegrist, T.; Van Dover, R.B.; Asamitsu, A.; Tokura, Y. Magnetic anisotropy of doped manganite thin films and crystals. *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 7064–7066. [[CrossRef](#)]
33. Berndt, L.M.; Balbarin, V.; Suzuki, Y. Magnetic anisotropy and strain states of (001) and (110) colossal magnetoresistance thin films. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 2903–2905. [[CrossRef](#)]
34. Rajapitamahuni, A.; Zhang, L.; Kote, M.A.; Singh, V.R.; Burton, J.D.; Tsymbal, E.Y.; Shield, J.E.; Hong, X. Giant Enhancement of Magnetic Anisotropy in Ultrathin Manganite Films via Nanoscale 1D Periodic Depth Modulation. *Phys. Rev. Lett.* **2016**, *116*, 187201. [[CrossRef](#)]
35. Telepinsky, Y.; Mor, V.; Schultz, M.; Hung, Y.-M.; Kent, A.D.; Klein, L. Towards a six-state magnetic memory element. *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *108*, 182401. [[CrossRef](#)]
36. Dabrowski, M.; Peixoto, T.R.F. Oscillations of the orbital magnetic moment due to d-band quantum well states. *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *113*, 067203. [[CrossRef](#)]
37. Kareev, M.; Prosandeev, S.; Liu, J.; Gan, C.; Kareev, A.; Freeland, J.W.; Xiao, M.; Chakhalian, J. Atomic control and characterization of surface defect states of TiO₂ terminated SrTiO₃ single crystals. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 61909. [[CrossRef](#)]
38. Kawasaki, M.; Takahashi, K.; Maeda, T.; Tsuchiya, R.; Shinohara, M.; Ishiyama, O.; Yonezawa, T.; Yoshimoto, M.; Koinuma, H. Atomic Control of the SrTiO₃ Crystal Surface. *Science* **1994**, *266*, 1540–1542. [[CrossRef](#)]
39. Connell, J.G.; Isaac, B.J.; Ekanayake, G.B.; Strachan, D.R.; Seo, A. Preparation of atomically flat SrTiO₃ surfaces using a deionized-water leaching and thermal annealing procedure. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 251607. [[CrossRef](#)]
40. Mathews, M.; Postma, F.M. Step-induced uniaxial magnetic anisotropy of La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ thin films. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 242507. [[CrossRef](#)]
41. Wang, Z.-H.; Cristiani, G.; Habermeier, H.-U. Uniaxial magnetic anisotropy and magnetic switching in La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ thin films grown on vicinal SrTiO₃ (100). *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 3731. [[CrossRef](#)]

42. Dąbrowski, M.; Cinal, M.; Schmid, A.K.; Kirschner, J.; Przybylski, M. Fine-tuning of canted magnetization in stepped Fe films through thickness variation, Au capping, and quantum confinement. *Phys. Rev. B* **2019**, *99*, 184420. [[CrossRef](#)]
43. Ye, J.; He, W.; Wu, Q.; Liu, H.; Zhang, X.-Q.; Chen, Z.-Y.; Cheng, Z.-H. Determination of magnetic anisotropy constants in Fe ultrathin film on vicinal Si (111) by anisotropic magnetoresistance. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2148. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
44. Arias, R.; Mills, D.L. Theory of roughness-induced anisotropy in ferromagnetic films: The dipolar mechanism. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 11871–11881. [[CrossRef](#)]
45. Sirena, M.; Haberkorn, N. Oxygen and disorder effect in the magnetic properties of manganite films. *J. Magn. Mater.* **2004**, *272*, 1171–1173. [[CrossRef](#)]
46. Guo, H.; Wang, J. The Origin of Oxygen Vacancies Controlling La₂/3Sr₁/3MnO₃ Electronic and Magnetic Properties. *Adv. Mater. Interfaces* **2016**, *3*, 1500753. [[CrossRef](#)]



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

5.2.2. Właściwości magnetyczne cienkich warstw LSMO w strukturach wielowarstwowych

W poprzednim rozdziale 5.2.1 pokazano, że nawet sposób przygotowania atomowo gładkiego podłoża STO ma wpływ na właściwości LSMO. Tym bardziej spodziewano się różnic we własnościach pomiędzy górną i dolną elektrodą LSMO (np. w złączu typu LSMO/MgO/BTO/LSMO), jako że jedna rośnie bezpośrednio na podłożu, a druga na warstwie tunelowej.

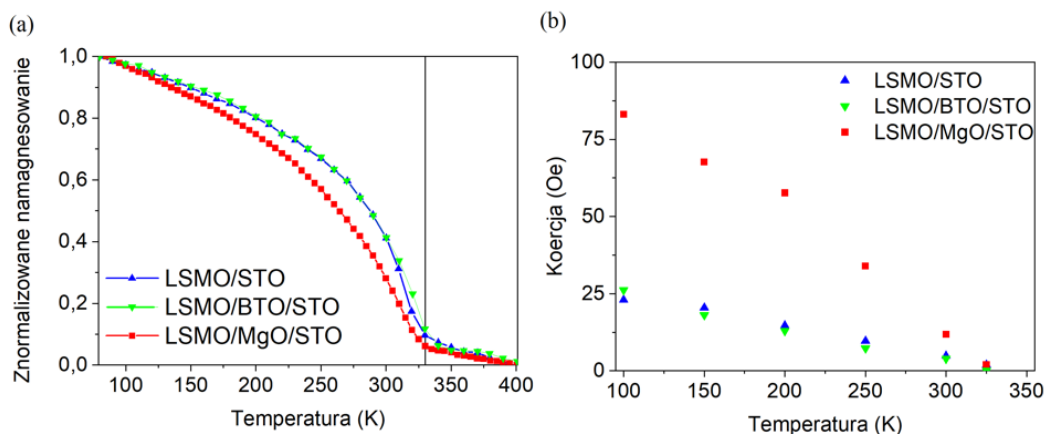
Podjęto badania wpływu cienkich warstw buforowych na właściwości LSMO, ze szczególnym uwzględnieniem parametrów istotnych dla złącz tunelowych, takich jak: magnetyzacja, koercja czy stała tłumienia, a także opór i magnetoopór, których dotyczy kolejny podrozdział 5.2.3. Tak zaplanowane badania stanowiły nie tylko etap optymalizacji wytwarzania złącz, ale także pozwalały na odkrycie sposobów manipulacji właściwościami LSMO oraz lepsze zrozumienie nie w pełni wyjaśnionych zjawisk w LSMO. Należy podkreślić niewielką ilość danych w literaturze dotyczącą wpływu cienkich warstw buforowych (rzędu grubości warstwy tunelowej).

Na bufora wybrano dwa materiały: BTO oraz MgO ze względu na ich planowane zastosowanie w złączach LSMO/BTO/LSMO oraz LSMO/BTO/MgO/LSMO, czego powody opisano w rozdziale 3.6.1. Wytworzono trzy rodzaje próbek: LSMO/STO, LSMO/BTO/STO oraz LSMO/MgO/STO, o grubości LSMO około 25 nm, a grubości warstw buforowych około 3 nm.

Badania LSMO w strukturach wielowarstwowych rozpoczęto od pomiarów kluczowych parametrów magnetycznych próbek, takich jak namagnesowanie, temperatura Curie oraz koercja. Temperaturową zależność magnetyzacji przedstawia Rysunek 42 a). Magnetyzacja wszystkich próbek była zbliżona, jedynie dla próbki na buforze MgO była ona nieco mniejsza. Zmierzone wartości temperatury Curie dla wszystkich próbek były zbliżone (z minimalnie niższą wartością dla LSMO/MgO/STO) i miały wartość około 330 K, co jest wartością typową dla LSMO. Widocznie niższa była wartość namagnesowania próbki LSMO/MgO/STO w temperaturze pokojowej.

Zahradnik et al. wiąże pogorszenie własności magnetycznych z naprężeniami [215]. Gong et al. wskazuje na możliwe obniżenie temperatury Curie na skutek naprężeń [208]. Spankova et al. (prezentująca LSMO z temperaturą Curie powyżej 400 K) wskazuje jednak, iż w jej przypadku LSMO rośnie bez naprężeń na MgO mimo wysokiego niedopasowania sieci, ale także stwierdza, że naprężenia obniżają temperaturę Curie poprzez zmniejszenie sprzężenia elektron-fonon [142]. W kontekście temperatury Curie i namagnesowania dla próbek LSMO/MgO pokazano, że kluczowy i silny wpływ mają na nią warunki osadzania oraz defekty [216]. Jak wskazuje Thiele et al., wpływ naprężeń na namagnesowanie silnie zależy od grubości warstwy LSMO [217].

Temperaturowe pomiary magnetyczne VSM pętli histerezy pozwoliły stwierdzić dużą rozbieżność wartości koercji między próbkami (Rysunek 42 b). Koercja dla próbki LSMO/STO i LSMO/BTO jest zgodna z wartościami literaturowymi dla epitaksjalnego LSMO/STO (około 5 Oe w RT). Wielokrotnie wyższą wartość zmierzono dla próbki z warstwą buforową MgO (Rysunek 42). Jak podaje Panchal et al., naprężenia wywołane dystorsją sieci powodują zmianę energii anizotropii magnetycznej, co z kolei przekłada się także na koercję [218]. Znaczenie może mieć też opisana w poprzednim rozdziale zależność między szorstkością interfejsu, wraz z rozkładem ładunków w interfejsie, a anizotropią [A2]. Szorstki interfejs może być źródłem „pinowania” ścian domenowych [219].



Rysunek 42. a) Namagnesowanie (magnetyzacja) próbek LSMO/STO, LSMO/BTO/STO oraz LSMO/MgO/STO zmierzone za pomocą VSM, w polu magnetycznym 1 T w płaszczyźnie próbki oraz b) koercja w zależności od temperatury.

Oprócz prowadzonych badań eksperymentalnych zdecydowano się wykorzystać także metody obliczeniowe chemii kwantowej. Przemawiały za tym dwa główne powody. Po pierwsze, do ułatwienia analizy i interpretacji wyników eksperymentalnych. Po drugie, mogły pozwolić teoretycznie przewidzieć parametry LSMO (stechiometrię, naprężenia), dla których warstwa wykazuje pożądane własności. W poniższych akapitach szerzej opisano te powody.

Badania eksperymentalne LSMO niosą za sobą ograniczenia dotyczące analizy porównawczej. Powodem takiego stanu rzeczy są jego właściwości zależne od wielu czynników: od podłoża [189], jego orientacji [190], tarasów na powierzchni [191], temperatury [192], ilości tlenu [193], struktury krystalicznej [194], stochiometrii [195], buforów [196], naprężeń [197], grubości [186] etc. Problemem jest nie tylko ilość parametrów, ale ich współzależność. Przykładem może być poprzedni rozdział wraz z załączonym artykułem [A2], który przedstawiał istotny wpływ sposobu przygotowania podłoża na anizotropię magnetyczną, ale tylko w przypadku ograniczonej ilości tlenu. Przykładem literaturowym jest praca [188] pokazująca, że warunki tlenowe mają duży wpływ na LSMO/STO, ale już nikły na LSMO/MgO. Ponadto można napotkać w literaturze wiele niespójnych informacji wynikających zapewne z nieco odmiennego procesu preparatyki próbek. Ekstrapolacja tego typu wyników i przedstawianych hipotez

do własnego procesu technologicznego niesie duże ryzyko. Czyni to dane literaturowe trudnymi do porównania, interpretacji czy reprodukcji.

LSMO jako elektroda złącza tunelowego powinna charakteryzować się jednocześnie niskimi wartościami współczynnika tłumienia i niską koercją pozwalającą na łatwą zmianę kierunku magnesowania, z anizotropią magnetyczną gwarantującą stabilność kierunku magnesowania, wysoką magnetyzacją nasycenia oraz wysoką polaryzacją spinową. Zwiększenie temperatury Curie może pozwolić podnieść parametr TMR. Zaś cienka przekłada LSMO o przejściu fazowym metal-izolator w RT może zwiększyć parametr TER (co wyjaśniono w rozdziale 3.5). Ze względu na przestrzeń parametrów (domieszkowanie, naprężenia, warunki tlenowe osadzani), w praktyce, nie jest możliwe eksperymentalne znalezienie optymalnych ich wartości. W literaturze prezentowane wyniki eksperymentalne dotyczą wybiórczych materiałów o konkretnej stechiometrii bądź niebadające wszystkich własności (magnetyzacji, stałej tłumienia, temperatury Curie, oporu, koercji etc.). Ekstrapolowanie wyników, tak jak wspomniano poprzednio, niesie za sobą pewne ryzyko. Ponadto brakuje także teoretycznych przewidywań dotyczących własności magnetotransportowych LSMO w zależności od wielu parametrów jednocześnie (naprężeń, stechiometrii, temperatury). Jedynym realizowalnym podejściem wydają się więc analiza teoretyczna, a następnie porównanie z częściowymi wynikami eksperymentalnymi.

W ramach współpracy naukowej z drugim promotorem tej pracy – prof. Piskorzem przeprowadzono teoretyczne badania wpływu parametrów jak c/a (proporcje stałych sieci) i x (domieszkowanie strontem) na własności magnetyczne (oraz transportowe – czego dotyczy kolejny rozdział 5.2.3). Teoretyczne podstawy obliczeń DFT przedstawiono w rozdziale 3.2.2, natomiast techniczny opis stosowanych metod obliczeniowych znajduje się w rozdziale 4.7.

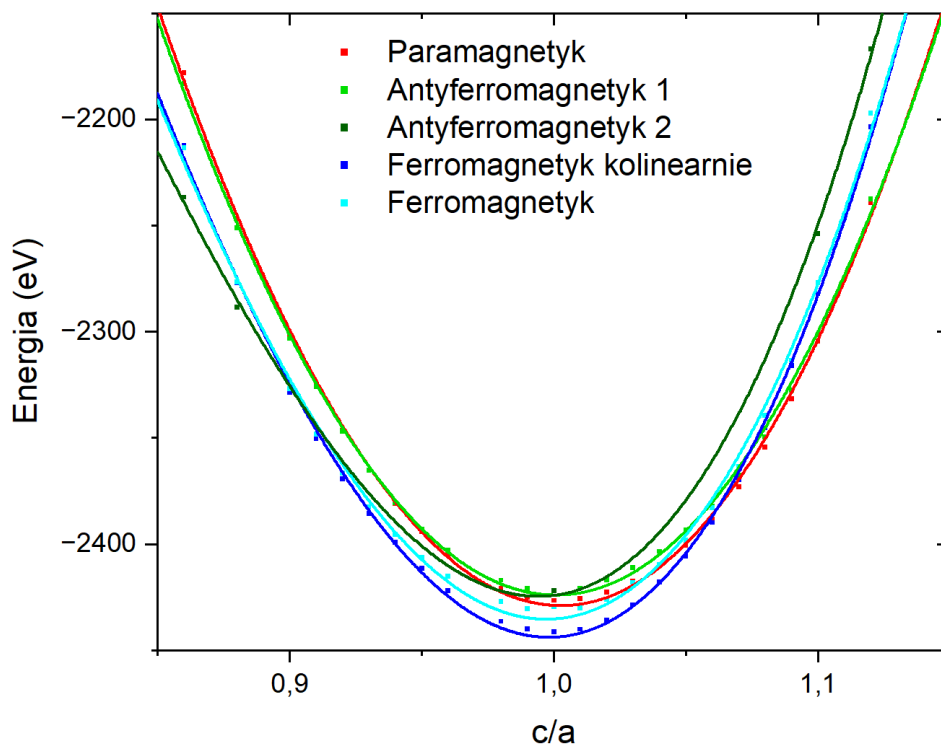
Na podstawie obliczeń DFT dla superkomórki $2 \times 2 \times 2$ wyznaczono różnice pomiędzy energią stanu paramagnetycznego (PM) a ferromagnetycznego (FM) oraz antyferromagnetycznego (AFM) a ferromagnetycznego dla trzech różnych stechiometrii (Tabela 2).

Tabela 2. Różnice pomiędzy energią (w przeliczeniu na pojedynczą komórkę o podanej stechiometrii) stanu paramagnetycznego (PM) a ferromagnetycznego (FM) oraz antyferromagnetycznego (AFM) a ferromagnetycznego, dla trzech różnych stechiometrii LSMO.

x	Stechiometria	$E(\text{PM}) - E(\text{FM})$ (eV)	$E(\text{AFM}) - E(\text{FM})$ (eV)
0.375	$\text{La}_5\text{Sr}_3\text{Mn}_8\text{O}_{24}$	1.86	2.40
0.5	$\text{La}_4\text{Sr}_4\text{Mn}_8\text{O}_{24}$	1.69	2.36
0.75	$\text{La}_2\text{Sr}_6\text{Mn}_8\text{O}_{24}$	1.00	1.45

Wyznaczone energie stanów o różnym uporządkowaniu magnetycznym potwierdzają, że najkorzystniejsze jest uporządkowanie ferromagnetyczne. Biorąc pod uwagę ogólnie niewielką wartość różnic tych energii, $E(\text{PM}) - E(\text{FM})$, nie dziwi temperatura Curie bliska temperatury pokojowej i najwyższa temperatura Curie dla $x=0.375$, na co wskazuje wyznaczona największa różnica energii. Jest to wynik zgodny z danymi literaturowymi, pokazanymi na diagramem fazowym (Rysunek 28) w rozdziale 3.6.2.

Dla wybranej stechiometrii $x=0.375$ wyznaczono zależność energii elektronowej od uporządkowania magnetycznego i stosunku c/a (Rysunek 43). Obliczenia dla wszystkich uporządkowań wykonano w trybie niekolinearnym, koniecznym do opisu nieporządku orientacyjnego momentów magnetycznych paramagnetyka. W przypadku uporządkowania ferromagnetycznego, wykonano obliczenia także w trybie kolinearnym w celu oszacowania wielkości różnicy energii elektronowej dla tych dwóch podejść.

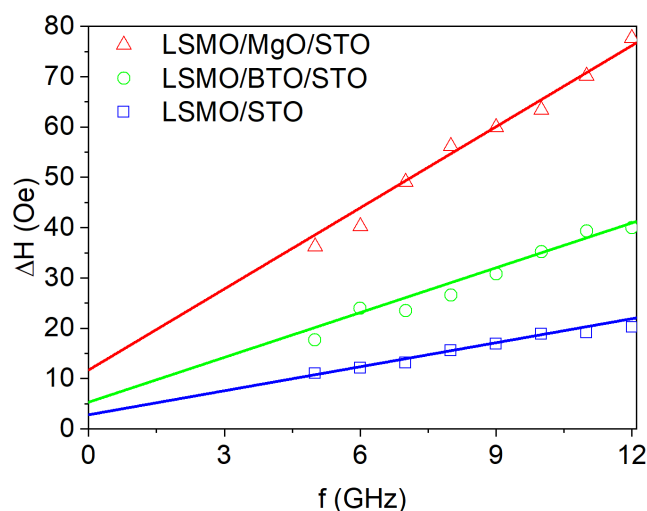


Rysunek 43. Energie elektronowe LSMO (nadkomórka $2 \times 2 \times 2$) w zależności od uporządkowania magnetycznego obliczone w funkcji stosunku c/a . Do punktów pochodzących z obliczeń DFT dopasowane zostały wielomiany trzeciego stopnia.

Jak przedstawia Rysunek 43, stan ferromagnetyczny ma najniższą energię jedynie dla pewnego zakresu c/a , co jest zgodne z wieloma doniesieniami literaturowymi [108], [152], [195], [220]. Dla c/a poniżej (około) 0,9 dominuje stan antyferromagnetyczny, a dla c/a powyżej 1,05 – stan paramagnetyczny. Warto zwrócić uwagę na zgodność tych wyników z diagramem fazowym, który przedstawia Rysunek 28 zamieszczony w rozdziale 3.6.2. Mimo że wyniki eksperymentalne nie pokazują znacznej różnicy temperatury Curie między próbkami, to zmierzone obniżenie wartości namagnesowania dla próbki LSMO/MgO/STO tuż przed osiągnięciem temperatury Curie może wskazywać

na mniejszą różnicę energii między stanem ferromagnetycznym a antyferromagnetycznym. Byłoby to zgodne z przewidywaniem najmniejszego parametru c/a dla tej próbki z powodu dużego niedopasowania stałej sieciowej (*Tabela 1* w rozdziale 5.2.2) oraz z zaprezentowaną na powyższym rysunku zależnością.

Przeprowadzono także eksperymentalne pomiary dynamiki magnetyzacji w celu zbadania tłumienia w wytworzonych próbkach. Wykorzystano technikę rezonansu ferromagnetycznego (VNA-FMR) opisaną w rozdziale 4.5.1. Pomiary przeprowadzono przy stałej częstotliwości (do 12 GHz), zmieniając natężenie zewnętrznego pola magnetycznego, które przykładano w płaszczyźnie próbki. Do analizy danych wykorzystano model bazujący na podatności wyprowadzonej z równania Landaua-Lifszycza opisany w rozdziale 3.3.1. Współczynnik tłumienia Gilberta α wyznaczono ze standardowych pomiarów szerokości połówkowej ΔH , dopasowując do danych liniową zależność. Wyznaczona na ich podstawie stała tłumienia α wynosi odpowiednio około 0,003, 0,004 i 0,009 (Rysunek 44). Wartość stałej tłumienia dla próbki LSMO/STO jest zbliżona do wartości literaturowych dla epitaksjalnej warstwy, a zmiana tej wartości dla różnych buforów jest wiązana w literaturze z naprężeniem, które z kolei wpływa na anizotropię magnetyczną, a także na gęstość stanów na poziomie Fermiego [221], [222]. Związek z anizotropią poprzez zniekształcenie oktaedru tlenu podaje także teoretyczna praca [223].



Rysunek 44. Pomiary VNA-FMR szerokości połówkowej piku rezonansu w zależności od częstotliwości próbek LSMO/STO, LSMO/BTO/STO oraz LSMO/MgO/STO wraz z dopasowanymi liniami prostymi, na podstawie których wyznaczono stałe tłumienia.

Po badaniach dotyczących właściwości magnetycznych LSMO na buforach przeprowadzono pomiary wielowarstwowych próbek dedykowanych bezpośrednio do nanostrukturyzacji (wytworzenia złącz).

Pierwotnie rozważano dwa typy wielowarstw przeznaczonych do zastosowań w złączach, co opisano w rozdziale 3.6.1. Wielowarstwy LSMO/BTO/LSMO mogą być podstawą dla złącz o znacznym TMR oraz niewielkim TER, natomiast wielowarstwy LSMO/BTO/MgO/LSMO dla złącz o dużym TER, a jednocześnie mniejszym TMR.

W przypadku warstw LSMO/BTO/LSMO przeprowadzone badania supersieci przedstawione w rozdziale 5.1.3 udowodniły możliwość uzyskania dobrej jakości struktury krystalicznej i ostrych interfejsów dla analogicznych struktur. Ponadto wyniki zaprezentowane w tym rozdziale pokazały, iż LSMO rosnące na cienkowarstwowym BTO nie wykazuje znacznych różnic względem LSMO rosnącego na podłożu STO. Inaczej jest w przypadku buforu MgO, gdzie badania pokazały istotny wpływ buforu na własności magnetotransportowe i dynamiki magnetyzacji.

Złącze LSMO/BTO/MgO/LSMO nie zostało dotąd zrealizowane eksperymentalnie mimo obiecujących przewidywanych własności. Powodem tego mogły być problemy technologiczne z uzyskaniem odpowiedniej jakości warstw. Mając to wszystko na uwadze, przeprowadzono szczegółowe badania warstw LSMO/BTO/MgO/LSMO, których efektem była publikacja [A3].

Znajdujące się w artykule [A3] zdjęcie TEM przedstawione na Fig.2 (artykułu [A3]) przedstawia dobrze uporządkowaną krystaliczną strukturę próbki LSMO/BTO/MgO/LSMO świadczącą o epitaksjalnym wzroście. Badania magnetyczne próbki wykazały, że temperatura Curie obu warstw LSMO jest wyższa od RT, co ma kluczowe znaczenie w kontekście zastosowań. Podkreślić należy także przełączanie namagnesowania warstw w niskich polach magnetycznych, co sugeruje stosunkowo łatwe sterowanie stanem złącz wytworzonych na bazie tych wielowarstw. Bardziej szczegółową charakterystykę można znaleźć w załączonym artykule [A3].

Technikę VSM wykorzystaną do pomiarów magnetycznych opisano w rozdziale 4.3. Technikę osadzania warstw LSMO i BTO przedstawiono w rozdziale 4.1. Dodatkowe informacje na temat przygotowania podłoża oraz warunków osadzania przedstawiono w rozdziale 5.1.

Udział autora w zaprezentowanych w tym rozdziale badaniach polegał na przygotowaniu podłoża, osadzenia warstw, a także na wykonaniu pomiarów magnetycznych.

Udział autora w stworzeniu publikacji [A3] polegał na dostarczeniu eksperymentalnych danych z pomiarów magnetycznych, a także wykonaniu rysunków i stworzeniu pierwszej wersji manuskryptu.

Artykuł [A3]: J. Pawlak, A. Żywczak, G. Szwachta, J. Kanak, M. Gajewska, M. Przybylski, *Structure and magnetism of LSMO/BTO/MgO/LSMO multilayers*, Acta Phys. Pol. a 133, 548-551 (2018).

Structure and Magnetism of LSMO/BTO/MgO/LSMO Multilayers

[A3]J. PAWLAK^{a,*}, A. ŻYWCZAK^b, G. SZWACHTA^c, J. KANAK^d, M. GAJEWSKA^b
AND M. PRZYBYLSKI^{a,b}^aFaculty of Physics and Applied Computer Science,^bAcademic Centre for Materials and Nanotechnology,^cFaculty of Metals Engineering and Industrial Computer Science,^dDepartment of Electronics, Faculty of Informatics, Electronics and Telecommunications,
AGH University of Science and Technology, Kraków, Poland

A multiferroic tunnel junction (MFTJ) is a promising device for future memory systems with discrete and different logic states which are controlled by a combination of electric and magnetic fields. The goal of ongoing research is to present ferroelectric and ferromagnetic properties, especially at room temperature (RT), represented as high values of tunnel electroresistance (TER) and tunnel magnetoresistance (TMR). A key aspect is the appropriate preparation of a sample allowing epitaxial growth. The thin layers were prepared by pulsed laser deposition on atomically smooth monocrystalline SrTiO₃ (STO) substrates. The ferromagnetic metal layers La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ (LSMO) are separated by a layer of a ferroelectric insulator - BaTiO₃ (BTO). The same structure of LSMO, BTO and STO (perovskite) and a similar lattice constant make it possible to obtain high-quality heterostructures. Magnetic measurements confirm differences in the magnetic coercivity of the top and bottom LSMO layer, which allows to obtain their parallel and antiparallel magnetization orientation. A modification of the interfaces of BTO by thin MgO layer enables an increase in the value of the TER effect.

DOI: [10.12693/APhysPolA.133.548](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.548)

PACS/topics: 75.60.Ej

1. Introduction

Nowadays, Si-based electronics reaches its physical limits (the mobility of electric charge carriers, the speed and size of a gate in a transistor of about a few atoms predicted to be achieved in 2020, the density of information storage, etc.). Therefore, many efforts are focused on the ongoing research towards next-generation computation and data storage based on new kinds of physical phenomena. One of the most promising approaches is spintronics, which utilizes not only the charge of the electron, but also its spin. Two milestones of this research, which affect everyday life, are: (1) the giant magnetoresistance (GMR) [1] and the tunnel magnetoresistance (TMR) [2] effect (currently, they are applied in hard disks) and (2) spin transfer torque (STT) [3], which is successfully used for magnetization switching in magnetic random access memory (MRAM) cells [4]. Nowadays, research is focused, among many others, on multiferroic tunnel junctions (MFTJ), which combine ferroelectric tunnel junctions (FTJ) with ferromagnetic tunnel junctions (MTJ). This kind of device shows four different resistance values for different polarizations of the ferroelectric tunneling barrier (FE) and for different magnetization orientations of the ferromagnetic electrodes (FM). The existence of four logic states distinguishable at room temperature is

a practical requirement for MRAM applications. The parameters describing the difference in resistance for different electric polarizations and different magnetization orientations are tunnel electroresistance (TER) and TMR, respectively. A TER value of the order of 10000% is obtained at low temperature in case of LSMO/BTO/Co junction [5]. However, high values of TER usually occur in combination with a small TMR effect and with no upper electrode, which is replaced by a tip in scanning tunneling microscopy (STM) experiments. The use of half-metals for electrodes (100% spin polarization at the Fermi level) allows obtain a reasonable TMR [6].

One of the best candidates for the FM electrodes of the MFTJ, used in our experiment, is La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ (LSMO), which is ferromagnetic at RT and has nearly 100% spin polarization at the Fermi level [6]. In turn, BaTiO₃ (BTO) is used as the FE barrier in our MFTJs because of its structural properties which are complementary to LSMO. Hence, an MFTJ can be built as an LSMO/BTO/LSMO trilayer structure. However, using the same material for both the FM electrodes, and separating them by the FE barrier only, results in some disadvantages. In particular, the reversed electric polarization does not sufficiently affect the TER, because of the same screening length in both the FM/FE interfaces. An idea of enhancement of the TER effect proposed by Zhuravlev et al. [7], relates to a dielectric layer placed at one of the FM/FE interfaces: the dielectric layer changes potential across the barrier and creates two different resistance values for the two different electric

*corresponding author; e-mail: pvlqba@gmail.com

polarizations of the FE barrier. A theoretical calculation predicts an increase of the TER by using STO or MgO in the composite barrier [7]. This prediction is experimentally confirmed for STO by Ruan et al. [8]. However, the use of an MgO-FE composite barrier should result in a higher TER. The effect of MgO has not been proved experimentally as yet, probably because of the lattice mismatch ($a_{\text{STO}} = 3.905$, $a_{\text{LSMO}} = 3.88$, $a_{\text{BTO}} = 4.033$, $a_{\text{MgO}} = 4.216$). In this paper, we report on structural and magnetic measurements of a high-quality multilayer with the insulating barrier of MgO in upper of the FM/FE interfaces (adjacent in bottom interface could affect BTO growth and therefore its ferroelectric properties), i.e. of the STO/LSMO/BTO/MgO/LSMO structure.

2. Experimental

Thin films of LSMO, BTO and MgO were grown by means of the pulsed laser deposition (PLD) technique onto the single-crystal STO (100), using the 248 nm excimer laser system (Coherent COMPexPro 110F) operated at an energy density of $\sim 2 \text{ J/cm}^2$, a pulse width of 20 ns, and a repetition rate of 10 Hz. The targets were stoichiometric LSMO, MgO and BTO. Laser deposition was performed under 200 mTorr partial oxygen pressure and a substrate temperature of 750 °C for all thin films building up the LSMO/BTO/MgO/LSMO multilayer. After deposition the samples were cooled down with oxygen pressure increasing up to the value of 50 Torr.

The structural quality and morphology were tested by transmission electron microscopy (TEM). A thin foil of the STO/LSMO/BTO/MgO/LSMO sample was measured in HR mode.

The samples were measured in a vibrating sample magnetometer (VSM). Firstly, we explored the temperature dependence of magnetization for a single layer of LSMO grown on STO in the temperature range from 80 K to 350 K at 1000 Oe. The magnetic hysteresis loops of the LSMO/BTO/MgO/LSMO sample were measured at 80 K in an external magnetic field applied in the sample plane along the [100] crystallographic direction in both cases.

3. Results and discussion

3.1 Structure and morphology

A single-crystalline STO substrate and a lack of structural defects ensure epitaxial growth. The first step towards the production of an MFTJ is to properly prepare an atomically smooth substrate. Connell et al. [9] showed a simple method for such a preparation, based on annealing in air at 1000 °C for at least one hour and deionized water treatment. We applied a similar method to obtain the TiO₂-terminated STO substrate, which is preferred for LSMO deposition.

The results of such a preparation procedure were verified via atomic force microscopy (AFM). The obtained

images of the surface of the TiO₂-terminated STO substrate confirm the existence of regular terraces about 1 u.c ($\sim 0.4 \text{ nm}$) high and about 100 nm wide (Fig. 1a). They result from polishing the STO crystal not precisely along the (001) surface (the miscut effect). The LSMO layer grown on the STO substrate of a bit larger miscut angle and a different miscut orientation is shown in the right image (Fig. 1b). Terraces on the STO substrate surface may cause stress in the LSMO layer, which introduces the so called step-anisotropy contributing to the total magnetic anisotropy energy.

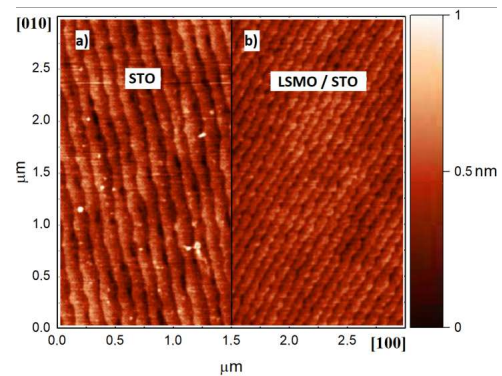


Fig. 1. AFM image of an atomically smooth surface: a) the STO substrate and b) an LSMO/STO sample.

Actually, it is still challenging to engineer high-quality and atomically sharp interfaces of the LSMO/BTO/MgO/LSMO multilayer grown on TiO₂-terminated STO substrates. Figure 2 shows a cross-sectional bright field TEM image of such a multilayer structure, which confirms high quality of our samples: the epitaxial growth of LSMO, MgO and BTO thin films along the [001] direction were obtained. Moreover, the TEM images allow to count the atomic planes, i.e. to measure precisely the thickness of each thin film building up the final structure. In a real junction the barrier thickness will be reduced down to 4 nm.

3.2 Magnetic properties

The electrical and magnetic properties determine the utility of the STO/LSMO/BTO/MgO/LSMO structure for MFTJ applications. Even a single-crystalline structure does not guarantee the expected stoichiometry and the expected values of conductance and saturation magnetization.

The results of the magnetic measurements performed on our samples are in perfect agreement with the values reported so far in the literature [10,11]. The measured Curie temperature of a single LSMO-layer is about 25 K above RT. The magnetization at 80 K is close to the value for bulk LSMO, which is $3.7 \mu_B/\text{Mn}$. The saturation magnetization at 1000 Oe measured RT is still nearly

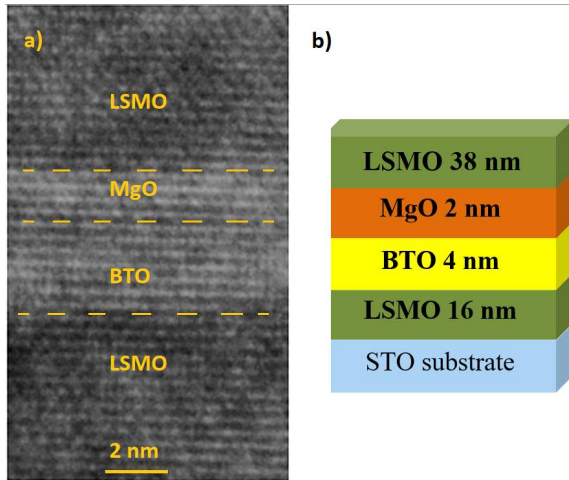


Fig. 2. a) HR-TEM image of the cross-section of the epitaxial multilayers of the tunnel barrier. b) The structure of the sample is STO/LSMO/BTO/MgO/LSMO.

1/3 of the value obtained at low temperature. It gives a hope for constructing a MFTJ operational at RT.

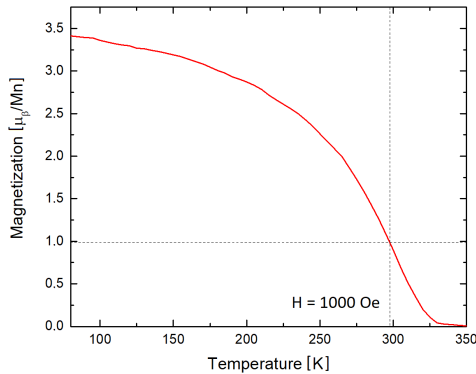


Fig. 3. Temperature dependence of the magnetic moment of the LSMO/STO sample measured in the 1 kOe in plane magnetic field.

The next step was to measure the magnetic hysteresis loops for the STO/LSMO/BTO/MgO/LSMO samples. The magnetically decoupled upper and bottom LSMO electrodes of different coercivity allow to switch the magnetization in each layer independently and set them in a parallel or antiparallel magnetization orientation.

The magnetic hysteresis loop measured at 80 K along the easy magnetization axis (i.e. along the terraces steps) (Fig. 4). The FM electrodes show different coercivity and magnetization proportional to their thickness, therefore there is a field range of antiparallel alignment. In real junction one of the electrodes will be doped with ruthenium in order to enlarge coercivity [12]. From the TEM

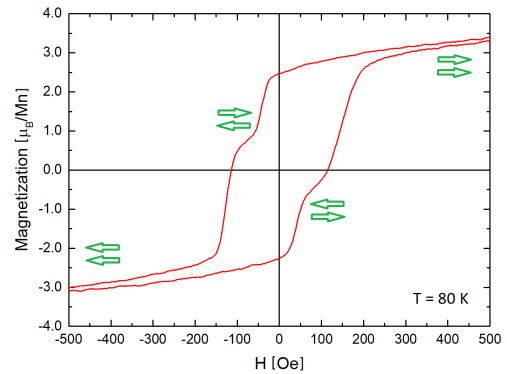


Fig. 4. Magnetic hysteresis loop of the LSMO/BTO/MgO/LSMO multilayer structure. Two different coercivities for the upper and bottom electrode allow us to independently switch each of them.

images we know that the upper layer is 38 nm and the bottom one 16 nm thick (Fig. 2). Thus, the signal from the upper layer should be much larger than from the bottom one, as confirmed by Fig. 4 (the magnetization of thinner layer switches first showing that coercivity is proportional to the thickness). We gain the same shape of the hysteresis at higher temperatures up to RT with the expected decrease in magnetization and coercivity.

The first results of magnetic measurements are promising for growing an operational MFTJ at RT. We also expect a reasonable TER due to the insertion of an MgO layer at the FE/FM interface.

4. Summary

We have grown a high-quality multilayer of STO/LSMO/BTO/MgO/LSMO as a base for an MFTJ. MgO was inserted in one of the LSMO/BTO interfaces in order to increase TER. However, such junctions have not been produced and characterized yet. We have demonstrated that the growth of such a multilayer on an atomically smooth surface of the TiO_2 -terminated STO substrate is possible. Epitaxial growth and sharp interfaces were confirmed using AFM and TEM imaging. The magnetic measurements showed the expected saturation magnetization and the value of the Curie temperature above RT. The magnetic hysteresis loops showed the existence of two different coercivities for the magnetically decoupled upper and bottom electrodes, which allowed to switch their magnetization independently (and set their parallel and antiparallel orientations).

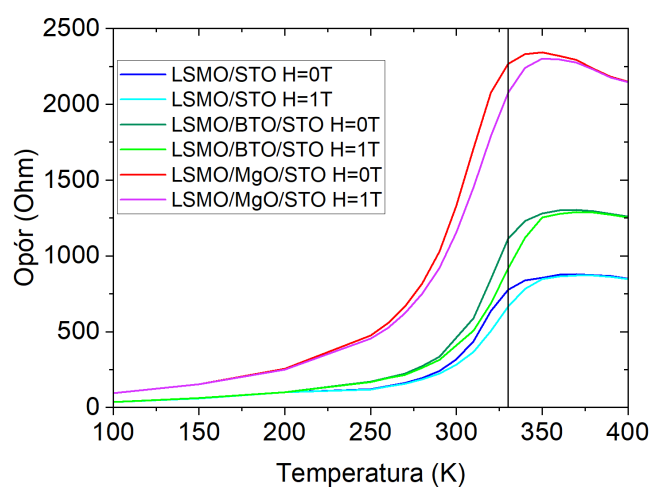
References

- [1] M.N. Baibich et al., *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
- [2] J.S. Moodera et al., *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3273 (1995).
- [3] M.D. Stiles et al., *Phys. Rev. B* **66**, 014407 (2002).

- [4] M. Frankowski et al., *J. Appl. Phys.* **117**, 223908 (2015).
- [5] H. J. Mao et al., *J. Appl. Phys.* **116**, 053703 (2014).
- [6] M. Bowen et al., *Appl. Phys. Lett.* **82**, 233 (2003).
- [7] M. Ye. Zhuravlev et al., *Appl. Phys. Lett.* **95**, 052902 (2009).
- [8] J. Ruan et al., *Appl. Phys. Lett.* **107**, 232902 (2015).
- [9] J.G. Connell et al., *Appl. Phys. Lett.* **101**, 251607 (2012).
- [10] Z. Liao et al., *Phys. Rev B* **92**, 125123 (2015).
- [11] L. Monsen et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **369**, 197-204 (2014).
- [12] H. Yamada et al., *Appl. Phys. Lett.* **86**, 192505 (2005).

5.2.3. Magnetoopór cienkich warstw LSMO

Kolejny etap badań LSMO na warstwach buforowych dotyczył jego własności transportowych. Zmierzone zależności oporu od temperatury dla próbek LSMO na różnych buforach przedstawia Rysunek 45. Dodatkowo przedstawiono na nim opór w polu magnetycznym, co będzie przedmiotem dyskusji w dalszej części tego rozdziału. Obserwowana kilkukrotna różnica w oporze między próbką z buforem MgO a bez niego nie jest zaskakująca w świetle dostępnej literatury. Jak pokazuje Zheng et al. w pracy opisującej zmiany oporu LSMO na podłożu piezoelektrycznym, już niewielka zmiana naprężeń rzędu 0,08% może doprowadzić do zmian oporu o 5% [224]. Jak pokazuje literatura opór przypadku próbki LSMO/MgO/STO, silnie zależy od warunków osadzania warstw [207], [216], a także grubości [225]. Boschker et al. wiąże naprężenia ze zmianą dominującego mechanizmu z podwójnej wymiany do nadwymiany [226]. Wiele prac pokazuje silną zależność oporności od takich parametrów jak kierunek krystalograficzny [227] czy struktura krystaliczna [228]. Gong et al. wskazuje, że próbki LSMO/MgO posiadają mniejsze naprężenie, niż wynika z niedopasowania sieci z powodu dyslokacji w pobliżu interfejsu, ale istniejące pomimo to naprężenie powoduje dystorsje oktaedru MnO_6 , skutkując lokalizacją elektronów e_g . Charakter zmierzonych krzywej jest typowy dla LSMO [208].



Rysunek 45. Opór próbek LSMO/STO, LSMO/BTO/STO oraz LSMO/MgO/STO w zależności od temperatury zmierzony bez pola i w polu magnetycznym 1 T o kierunku w płaszczyźnie próbki i równoległe do prądu. Linia pionową zaznaczono temperaturę Curie.

Obserwowana korelacja pomiędzy temperaturą przejścia metal-izolator T_{MI} i temperaturą Curie T_C nie jest przypadkowa. Podstawowym wyjaśnieniem tej współzależności jest mechanizm podwójnej wymiany, który odpowiada jednocześnie za uporządkowanie ferromagnetyczne i wysokie przewodnictwo LSMO [229]. Powyżej temperatury Curie oddziaływanie podwójnej wymiany zanika, natomiast pojawiają się polarony, które wiążą elektrony z siecią, przyczyniając się do wzrostu oporu. W związku z tym, w temperaturze Curie następuje przejście ze stanu o niskim oporze do stanu o

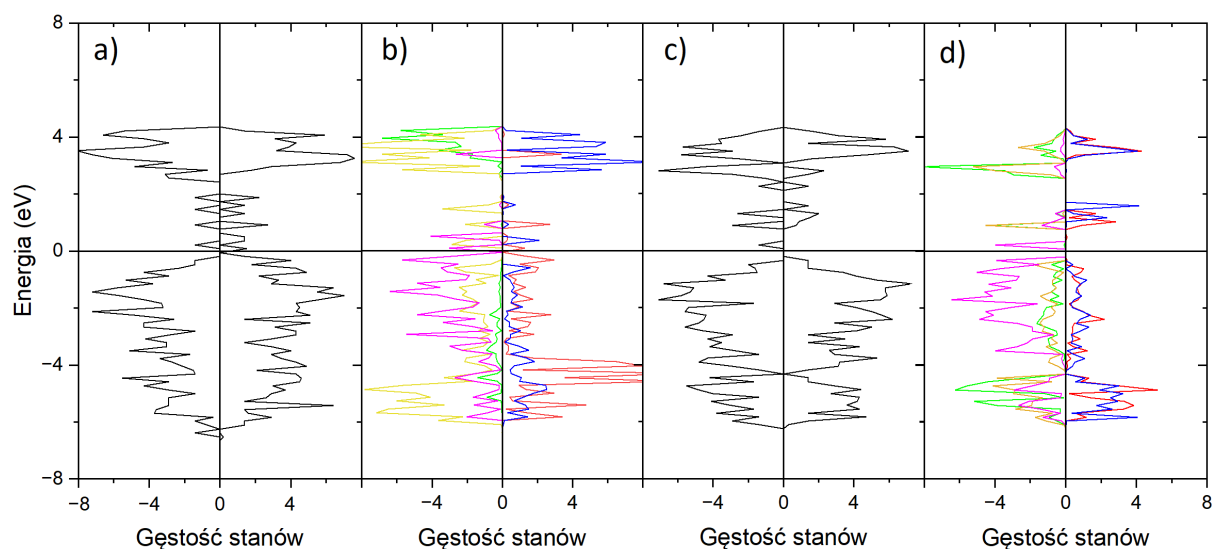
wysokim oporze. Bardziej szczegółowy opis tych mechanizmów znajduje się w rozdziale 3.6.2 dotyczącym właściwości LSMO. Podwyższoną wartość oporu dla próbki LSMO/MgO/STO, która charakteryzuje się także nieco niższym namagnesowaniem względem pozostałych próbek (Rysunek 42), można częściowo wyjaśnić jako efekt słabszego w tej próbce oddziaływania podwójnej wymiany.

W niskich temperaturach, gdy dominującym efektem jest mechanizm podwójnej wymiany, źródłem oporu jest rozpraszanie elektron-elektron i elektron-fonon. Powyżej temperatury Curie LSMO jest paramagnetycznym izolatorem, choć niektórzy autorzy opisują LSMO w wysokiej temperaturze jako półprzewodnik [230], [231]. Mechanizm przewodzenia w wysokiej temperaturze wiązany jest z przeskokami polaronów [232]. Pomiędzy zakresami obowiązywania tych modeli może znajdować się zakres, w którym zgodnie z teorią separacji faz i zjawiskiem perkolacyjnym, współistnieją obie fazy: ferromagnetyczna przewodząca oraz paramagnetyczna o niższym przewodnictwie (izolator bądź półprzewodnik). Pojawianie się oraz znikanie ścieżek przewodnictwa pod wpływem temperatury może także mieć wpływ na charakter krzywej $R(T)$ [151].

Tak jak wspomniano już w poprzednim podrozdziale, wyniki eksperymentalne dotyczące LSMO są trudne do porównania ze względu na różne sposoby preparatyki próbek. Zasadniczo cechą wspólną wielu prac jest widoczny wpływ naprężeń na własności LSMO, a charakter zależności oporu od temperatury. Aczkolwiek, raportowane wartościami, mogą różnić się znacznie Orgiani et al. [233], Chmaissem [234], Urushibara et al. [195], Konishi et al. [220], a także Hemberger et al. [231]. Istnieją także liczne prace teoretyczne dotyczące LSMO, które przedstawiają obliczenia DFT m.in.: Maezzono et al. [235], stosunkowo nowa praca Pilo et al. [189], Tokura et al. [236], Fang et al. [108], Liao et al. [225], Zahradnik et al. [215]. Jednakże brakuje w literaturze teoretycznych rozważań wpływu naprężeń oraz stechiometrii na temperaturowe zależności transportowe.

Mając na uwadze powyższe trudności wyniki pomiarów porównano z wynikami obliczeniami DFT. Wyniki obliczeń gęstości stanów elektronowych LSMO dla różnych uporządkowań magnetycznych przedstawia Rysunek 46. W obliczeniach założono: $x = 0,375$, model cienkiej warstwy (slab, tj. warstwa materii $d = 14 \text{ \AA}$ oraz próżnia o grubości $d = 15 \text{ \AA}$). Oznaczenia AFM-1, AFM-2, FM-1, FM-2 pokazują różne podstawienia atomowe dla danego uporządkowania magnetycznego. Względne energie przeliczone na 1 komórkę elementarną wynoszą odpowiednio:

- AFM-1: 0,50 eV,
- AFM-2: 0,97 eV,
- FM-1: 0 eV (odniesienie),
- FM-2: 0,23 eV.



Rysunek 46. Gęstość stanów elektronowych (arb. u.) LSMO dla stechiometrii $x=0,375$ dla uporządkowania: a) ferromagnetycznego FM1 oraz b) widma pochodzące od poszczególnych jonów: Mn powierzchniowe – czerwony i zielony, Mn wnętrza – żółty i niebieski, powierzchniowe jony tlenkowe – różowy. c) i d) analogiczne wykresy dla uporządkowania antyferromagnetycznego AFM1. Gęstość stanów w jednostkach umownych.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że zarówno uporządkowanie ferromagnetyczne FM1, jak i FM2 wykazuje metaliczny charakter, a struktury o antyferromagnetycznym uporządkowaniu, AFM1 i AFM2, są półprzewodnikami o wąskiej przerwie energetycznej. Ponadto można stwierdzić, że jony powierzchniowe Mn dają wkład do stanów w przerwie wzbronionej, określonej dla litej fazy. Należy dodać, że w przypadku LSMO stan AFM jest dobrym przybliżeniem znacznie bardziej obliczeniowo wymagającego stanu PM [237]. Dodatkowo, w stanie PM, ze względu na różne kierunki ustawienia spinów stan AFM może symulować sytuację w podwyższonej temperaturze. Byłoby to potwierdzeniem istnienia korelacji pomiędzy temperaturą Curie i wzrostem oporu warstwy. Podobne obliczenia DOS wykonano dla różnych wartości c/a . Wynikające z nich własności transportowe warstw przedstawiono w poniższej tabeli:

Tabela 3. Wynikający z obliczeń DOS charakter przewodnictwa LSMO w zależności od uporządkowania oraz parametru c/a (stechiometria odpowiadająca $x=0,375$). Pogrubieniem zaznaczono preferowane uporządkowanie (o najniższej energii).

Uporządkowanie	$c/a=0,86$	$c/a=1$	$c/a=1,12$
FM	metal	metal	półprzewodnik
AFM1	półprzewodnik	półprzewodnik	półprzewodnik
AFM2	półprzewodnik	półprzewodnik	półprzewodnik

Otrzymane wyniki są zgodne z dostępnymi doniesieniami literaturowymi dotyczącymi zarówno obliczeń DFT, jak i badań eksperymentalnych [108], [195], [220], [231].

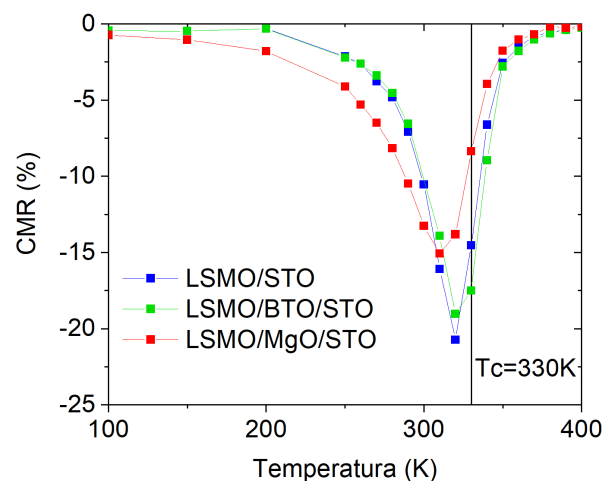
Podwyższony opór dla próbki LSMO/MgO/STO można powiązać z niewielką różnicą energii pomiędzy półprzewodnikowym stanem antyferromagnetycznym a metalicznym stanem ferromagnetycznym. Różnica tych energii jest niższa dla parametru $c/a=0,86$ niż w przypadku $c/a=1$ (Rysunek 43).

Kolejny etap badań dotyczył wpływu pola magnetycznego na własności transportowe warstw LSMO. Zauważalne obniżenie oporu pod wpływem pola magnetycznego, które przedstawia wspomniany wcześniej Rysunek 45, można wyjaśnić w następujący sposób: zewnętrzne pole magnetyczne porządkuje spiny i przyczynia się do wzmocnienia efektu podwójnej wymiany, które z kolei odpowiada za metaliczny charakter przewodnictwa. Najsilniejszy wpływ można zaobserwować w pobliżu temperatury Curie, gdy kierunki spinów są najbardziej rozporządkowane, w przypadku braku zewnętrznego pola magnetycznego, szerzej na temat tych mechanizmów napisano w rozdziale 3.6.2.

Kolosalny magnetoopór CMR jest jedną z kluczowych cech manganianów, do których należy LSMO. Wartość parametru CMR można wyznaczyć z następującego wzoru:

$$CMR(H) = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)} \quad (5.1)$$

Zależność temperaturową tego parametru dla pola magnetycznego $H=1$ T można wyznaczyć na podstawie zmierzonych zależności $R(T)$ w polu i bez pola, które przedstawia Rysunek 45. Tę zależność temperaturową parametru CMR dla próbek LSMO/STO i LSMO/MgO/STO w funkcji temperatury dla pola magnetycznego $H=1$ T w płaszczyźnie próbki i równoległego do prądu przedstawiono poniżej (Rysunek 47).



Rysunek 47. Wartość parametru CMR dla pola $H=1$ T próbek LSMO/STO, LSMO/BTO oraz LSMO/MgO/STO w zależności od temperatury.

Widoczna zależność CMR od temperatury dla warstw LSMO charakteryzuje się wyraźnym pikiem w pobliżu temperatury Curie. Analogicznie do wyjaśnienia wpływu pola magnetycznego na krzywą $R(T)$ – ujemny CMR w LSMO wynika z tłumienia fluktuacji spinowych za pomocą pola magnetycznego, co jest typowe dla ferromagnetyków z mechanizmem podwójnej wymiany. Dominującym mechanizmem CMR w próbce polikrystalicznej jest zaś (szczególnie w bardzo niskim polu) tunelowanie elektronów

spolaryzowanych spinowo pomiędzy ziarnami [193]. Istnienie efektu CMR powyżej temperatury Curie można rozumieć jako wynik indukowanego polem wzbudzenia efektu podwójnej wymiany [195]. Na wielkość parametru CMR może mieć także wpływ separacja faz i związany z nią efekt perkolacyjny [143].

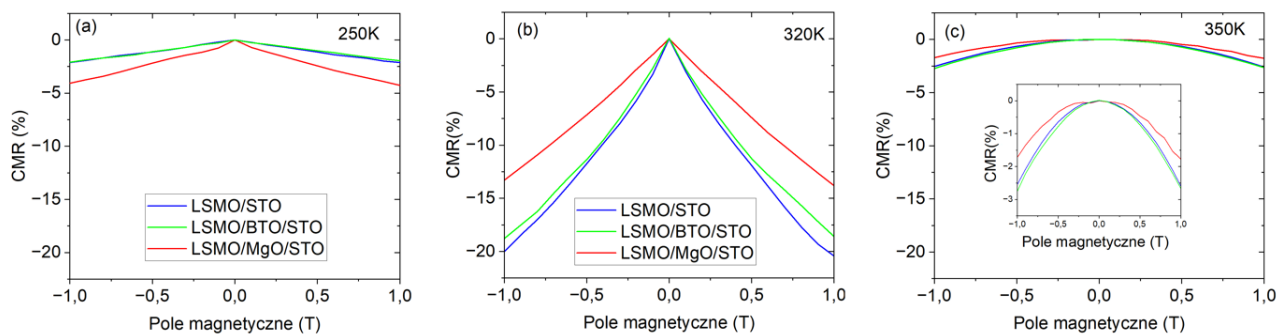
W niskim zakresie temperatur (do 250 K) próbka LSMO/STO i LSMO/BTO/STO wykazuje relatywnie niski magnetoopór w stosunku do nawet kilkukrotnie wyższego ujemnego CMR dla próbki na buforze MgO. Fakt ten może być związany najmniejszą różnicą energii między uporządkowaniem AFM a FM dla parametru $c/a=0,86$ (Rysunek 43), a co za tym idzie możliwym większym wpływem zewnętrznego pola magnetycznego na preferowane uporządkowanie magnetyczne próbki LSMO/MgO/STO. Powyżej 250 K sytuacja jest inna. Widać przesunięcie minimum CMR w kierunku niższych temperatur dla próbki z buforem MgO, a więc wyższym magnetooporem próbki LSMO/STO powyżej temperatury pokojowej. Może to być związane z niższym namagnesowaniem próbki LSMO/MgO/STO w temperaturze bliskiej temperatury Curie (Rysunek 42), co oznacza, że pole magnetyczne porządkuje mniejszą liczbę spinów, a zatem jego wpływ jest słabszy.

Liczne prace naukowe wiążą wartość magnetooporu z naprężeniami. Wyjaśnienie jest analogiczne jak w przypadku właściwości magnetycznych i transportowych z kluczową rolą deformacji oktaedru tlenu. Tebano twierdzi, że naprężenia powodujące deformację oktaedru MnO_6 , powodują zarówno zmianę długości, jak i kąta wiązań Mn-O-Mn, co skutkuje wzrostem oporu, a ponadto temperatura przejścia fazowego zależy od parametru c/a [197]. Konishi et al. sugeruje, że za zwiększenie magnetooporu oraz oporu dla próbek z dużym naprężeniem odpowiada wywołane nim uporządkowanie orbitali [238]. Reasumując, ujemny magnetoopór w przypadku wszystkich próbek silnie wzrasta w pobliżu temperatury Curie na skutek rosnących fluktuacji termicznych spinów, porządkowanych zewnętrznym polem magnetycznym. Silniejszy efekt dla próbki LSMO/MgO/STO w niskich temperaturach może być związany z mniejszą różnicą energii (na skutek naprężeń – deformacji oktaedru tlenu) pomiędzy antyferromagnetycznym stanem półprzewodnikowym a ferromagnetycznym stanem metalicznym. Zaś słabszy efekt w wyższych temperaturach dla tej próbki może być związany z pogorszeniem właściwości magnetycznych próbki na skutek naprężeń.

Opisane dotąd wyniki badań dotyczyły jedynie zależności temperaturowych parametru CMR dla pola $H=1$ T. Zbadano także zależności $CMR(H)$ dla różnych temperatur. Co przedstawia Rysunek 48 dla trzech wybranych temperatur: 250 K, 320 K, 350 K. W zakresie temperatur poniżej temperatury Curie zmiany oporu względem pola mają charakter liniowy i mogą być interpretowane, tak jak wspomniano poprzednio, głównie poprzez mechanizm podwójnej wymiany, w którym zewnętrzne pole magnetyczne porządkujące spin wpływa na zmniejszenie oporu. Powyżej temperatury Curie zmiany oporności mają charakter paraboliczny. Zmiana charakteru nie dziwi, jako że zmienia się także interpretacja zjawiska, które w zakresie wysokich temperatur może być związane z pojawieniem się polaronów. Charakter krzywych dla wszystkich próbek jest identyczny,

a różnica w wartościach została zinterpretowana uprzednio w kontekście zależności temperaturowej CMR (Rysunek 47).

Co do pełnego wyjaśnienia zjawiska efektu CMR, istnieją w literaturze pewne rozbieżności i z pewnością dalsze badania są konieczne do jego zrozumienia. Hundley et al. sugeruje, że za własności magnetotransportowe w niskich temperaturach odpowiadają przeskoki kwazicząstek [239]. Cesaria et al. tłumaczy CMR klasycznym efektem podwójnej wymiany połączonym z efektem Jahna-Tellera, także Alexandrov et al. wiąże efekt CMR z obniżeniem gęstości stanów nośników przez pojawienie się polaronów [240]. Tao et al. opisuje eksperymentalne obserwacje klastrów uporządkowania ładunkowego w manganianach i sugeruje ich związek z efektem CMR [241]. Część autorów sugeruje, że znaczna ilość konkurujących efektów bierze udział jednocześnie oraz jest konieczna do jakościowego i przede wszystkim ilościowego wyjaśnienia zjawiska CMR. W takim przypadku mamy do czynienia z konkurującymi fazami: tą z podwójną wymianą skutkującą ferromagnetyzmem i metalicznością oraz klastrami uporządkowania ładunkowego preferującymi antyferromagnetyzm i będącymi izolatorami na skutek zlokalizowania ładunków przez tworzenie polaronów Jahna-Tellera [143], [149].

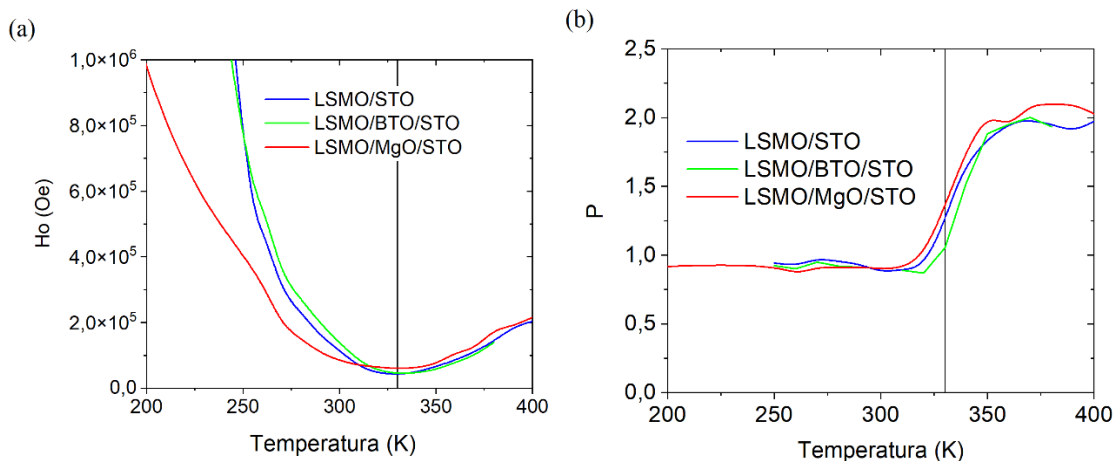


Rysunek 48. Zależność oporu od pola magnetycznego przyłożonego w płaszczyźnie próbki równoległe do prądu dla próbek LSMO/STO, LSMO/BTO/STO oraz LSMO/MgO/STO w temperaturze a) 250 K b) 320 K c) 350 K, wstawka przedstawia tę samą zależność w innej skali osi y.

Aby kompleksowo przeanalizować zgromadzone dane w zależności od pola, jak i temperatury, postanowiono zastosować model fenomenologiczny CMR. Istnieje wiele formuł i modeli opisujących zależność oporu i magnetooporu [195], [242]–[245]. Problemem jest to, że zjawisko nie jest do końca teoretycznie wyjaśnione, a prezentowane modele nie działają w pełnym zakresie temperatur, pola magnetycznego bądź też pasują jedynie do wąskiej grupy próbek. Zaprezentowana przez Kirchene matematyczna formuła pasuje do eksperymentalnych danych wielu związków chemicznych oraz w szerokim zakresie temperatur i pól magnetycznych [246]. Problematyczny pozostaje brak wyjaśnienia źródła tej zależności. Wzór zaproponowany przez Kirchene wygląda następująco:

$$R(H) = \frac{R(0)}{1 + (H/H_0)^P} \quad (5.2)$$

Model ten dopasowano do krzywych magnetooporu $R(H)$ (m.in. tych, które przedstawia Rysunek 48) dla wszystkich próbek w zakresie temperatur od 200 K do 400 K. Fenomenologiczna formuła dobrze pasuje do danych pomiarowych. Wartości dopasowanych parametrów w funkcji temperatury przedstawia Rysunek 49. Widać wyraźną różnicę wartości parametru H_0 , która dla próbki z buforem MgO jest znacznie wyższa. Można zaobserwować istniejącą korelację między parametrem H_0 i koercją LSMO – im wyższa koercja, tym mniejsze H_0 . Wyznaczona zależność parametru P od temperatury przedstawia gwałtowną zmianę wartości z bliskiej jeden do bliskiej dwa dla wszystkich próbek. Następuje to w podobnej temperaturze, aczkolwiek nieco niższej dla próbki LSMO/MgO/STO i nieco wyższej dla LSMO/BTO/STO. Widać wyraźną korelację pomiędzy temperaturą, w której następuje zmiana wartości parametru P , a temperaturą Curie. Podobnie jak w pracy Kirchene, zależność $H_0(T)$ ma charakter paraboliczny, choć nieznane jest źródło takiej zależności. W niskim zakresie temperatur dominujący wpływ na CMR ma parametr H_0 . W wysokim zakresie temperatur (w okolicach temperatury Curie) kluczową rolę odgrywa parametr P (zmiana wykładnika we wzorze).



Rysunek 49. Temperaturowa zależność dopasowanych parametrów fitu: a) parametru H_0 , b) parametru P , dla próbek LSMO/STO, LSMO/BTO/STO oraz LSMO/MgO/STO.

Jak widać także interpretacja modelu fenomenologicznego pozwala sugerować istnienie dwóch efektów, które wpływają na magnetoopór. W niższych temperaturach powiązany z koercją warstw, a wyższych z temperaturą Curie. Wyjaśnienie tych zjawisk wymaga jednak dalszych badań.

Zaprezentowane badania pokazują, że nawet cienkie bufory mogą wpływać na magnetoopór, oporność, stałą tłumienia, a także na koercję, co z pewnością należy uwzględnić przy tworzeniu złączy z elektrodą LSMO. Zebrane wyniki eksperymentalne oraz obliczenia DFT mogą pozwolić lepiej kontrolować właściwości oraz zrozumieć zjawiska występujące w LSMO.

5.3. Właściwości multiferroicznych złącz tunelowych opartych na BTO/LSMO

Po przeprowadzonych badaniach strukturalnych oraz magnetotransportowych, zaprezentowanych we wcześniejszych rozdziałach, przystąpiono do procesu litografii, który pozwala z wielowarstwowych próbek stworzyć złącza tunelowe o mikrometrowych rozmiarach. Proces nanostrukturyzacji perowskitów wymaga równie wielkiej dbałości jak faza przygotowania podłoża czy osadzania warstw. W pierwszym podrozdziale przedstawiono stosowany proces litograficzny oraz związane z nim problemy w wytwarzaniu złącz tlenkowych. W kolejnych dwóch podrozdziałach zamieszczono artykuły opisujące badania złącz tunelowych sterowanych prądem, jak i z wykorzystaniem efektów STT i SOT.

5.3.1. Multiferroiczne złącza tunelowe LSMO/BTO/LSMO oraz LSMO/BTO/MgO/LSMO

Początkowe dwa typy struktur uznawano za najbardziej obiecujące: LSMO/BTO/LSMO oraz LSMO/BTO/MgO/LSMO. Zgodnie z wyjaśnieniami zawartymi w rozdziałach 3.2, 3.5, a także 5.2.2 za ich wyborem przemawiała oczekiwana wysoka wartość TMR w przypadku złącz LSMO/BTO/LSMO oraz wysoki TER w przypadku złącz LSMO/BTO/MgO/LSMO.

Proces litografii i nanostrukturyzacji został wykonany w *cleanroomie* centrum ACMiN, którego opis znajduje się w rozdziale 4.2. Do naświetlania małych elementów wykorzystano litografię elektronową, a od rozmiaru 1 μm litografię optyczną, stosując rezyst (emulsję czułą na naświetlanie) zarówno pozytywową, jak i negatywową. Do trawienia wielowarstw tlenkowych wykorzystano działło jonowe. Odpowiedni moment zakończenia trawienia wyznaczano z kalibracji bądź za pomocą detektora masowego, który jest w stanie wykryć jaką warstwa podlega aktualnie trawieniu (jakie jony są wybijane z materiału). Litografia warstwy izolującej oraz metalicznych kontaktów bazowała na procesie *lift-off* (naniesienie warstwy na maskę rezystu, a następnie spłukanie rezystu). Jako warstwę izolującą stosowano głównie Al_2O_3 (alternatywę w przypadku innych próbek stanowiło także MgO napyłane w PLD) nanoszone za pomocą magnetronu. Kontakty złote napyłano na cienkiej warstwie tytanu w celu polepszenia adhezji za pomocą magnetronu (testowano także kontakty wykonane z innych metali, napyłane w PLD).

Opis typowej procedury nanostrukturyzacji wielowarstw przedstawiono poniżej, natomiast jej schematyczną wizualizację przedstawia Rysunek 50.

- (1) Nałożenie odpowiedniej maski, czyli: nałożenie rezystu i jego naświetlenie, utwardzające go w wybranych miejscach, a następnie zmycie nieutwardzonego rezystu. Typowo w pierwszym kroku maska ma kształt prostokątnego paska

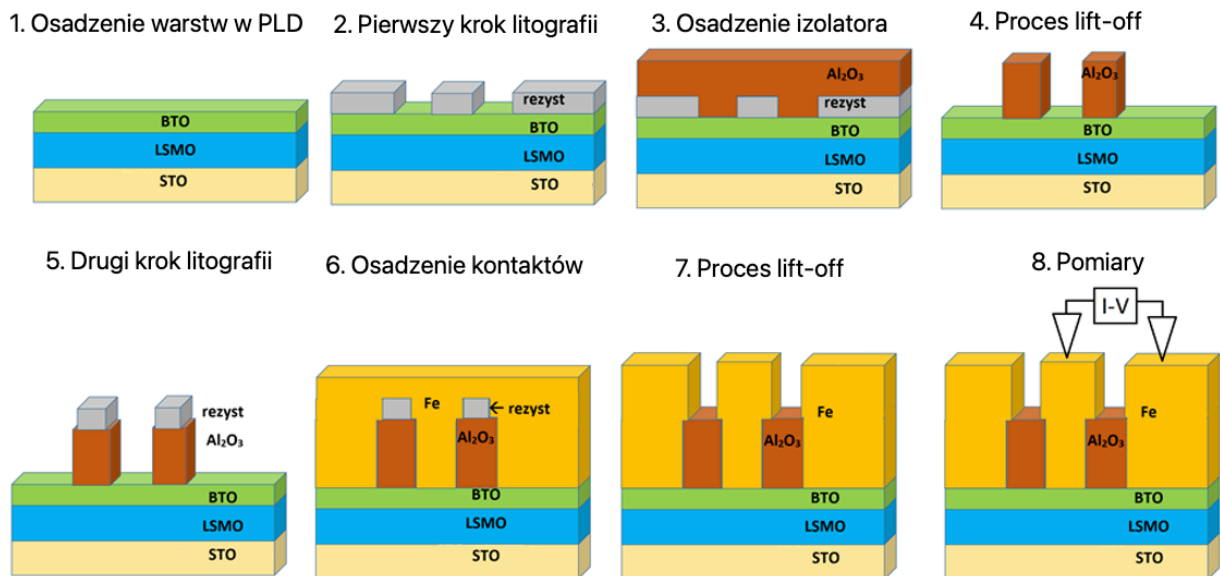
(Rysunek 51), który będzie stanowił elementy dolnej jak i górnej elektrody. Następnie próbka poddawana jest trawieniu, które usuwa materiał aż do podłoża wszędzie poza paskami. Po trawieniu resztki rezystu są zmywane. W niektórych przypadkach krok ten można pominąć, zostawiając dolną elektrodę pod całą próbką. W takim przypadku ważna jest gruba warstwa izolująca zapobiegająca przebiciom.

- (2) Maską w tym kroku ma najczęściej kształt mniejszego kwadratu, który będzie stanowił pilar warstwy tunelowej i górnej elektrody, znajdujący się na środku paska (złącze tunelowe). Próbka następnie jest trawiona aż do dolnej elektrody (na pasku, wszędzie indziej jest już podłożo). Ważne jest, by nie strawić za dużo elektrody. Możliwa jest także odwrotna kolejność kroków, tj. najpierw (2) potem (1), wówczas większa ilość trawionego materiału górnej warstwy i warstwy tunelowej (nie tylko z paska, ale z całej próbki) daje mocniejszy sygnał w detektorze masowym, pozwalając precyzyjnie zakończyć trawienie.
- (3) W tym kroku maskę stanowią typowo prostokątne fragmenty rezystu na pilarach oraz dodatkowe większe elementy na pasku, które stanowią będą dziury w izolującej warstwie. Dziury w tlenku tworzone są w celu podłączenia kontaktów do obu elektrod. Na naniesiony rezyst napyłana jest parudziesięcionanometrowa warstwa izolująca, np. Al_2O_3 . Następnie próbka jest zmywana i warstwa izolująca na rezyście wraz samym rezystem jest usuwana z próbki – tzw. proces *lift-off*. Dla dużych elementów naniesienie tej maski może stanowić osobny krok, jednakże przy bardzo małych złączach (pilarach) problemem może być precyzyjne dopasowanie położenia dziury w tlenku wokół pilaru. W takim przypadku nie zmywa się rezystu z kroku (2) po trawieniu, ale od razu napyła się izolujący tlenek, jako że maskę także stanowi rezyst na pilarze. Problematyczne może być wówczas utwardzenie rezystu, dlatego najlepiej w takim przypadku zastosować rezyst pozytywny (naświetlone elementy są łatwiej usuwane).
- (4) W ostatnim kroku maskę stanowią dziury w rezyście o kształcie elektrod, sięgające od dolnej elektrody na pasku (typowo dwie) oraz od pilaru do kontaktów o stosunkowo dużym rozmiarze (parudziesięciu mikrometrów). Na maskę napyłana jest cienka warstwa tytanu, a następnie złota. Taka próbka ponownie poddawana jest procesowi *lift-off*. Do kontaktów za pomocą igieł można połączyć aparaturę pomiarową.

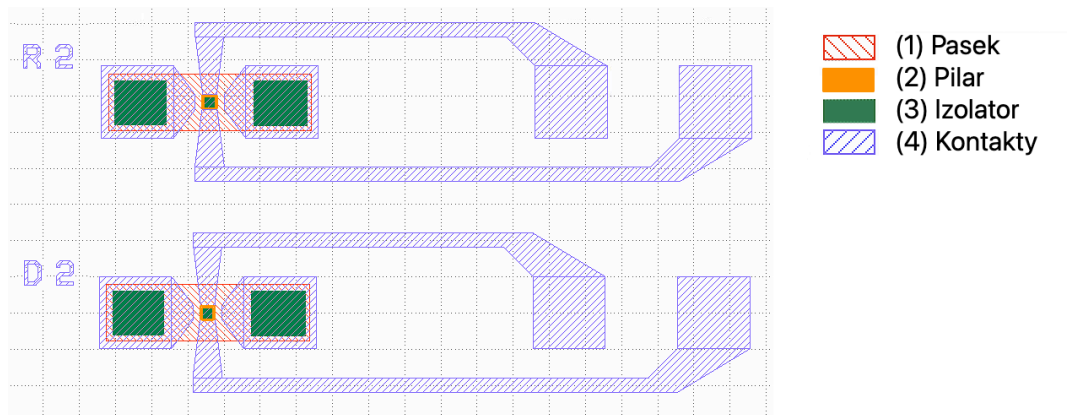
Za pomocą takiej procedury przeprowadzono litografię próbek LSMO/BTO/LSMO oraz LSMO/BTO/MgO/LSMO (dokładny opis tej wielowarstwowej struktury oraz jej charakterystyka znajduje się w artykule [A3] zamieszczonym w rozdziale 5.2.2). Opis ten daje ogólny typowy proces wytwarzania złącza tunelowego. Zaznaczone możliwe modyfikacje kolejności czy łączenia kroku nie odpowiadają oczywiście wszystkim możliwym procedurom nanostrukturyzacji, które zależą od kontentnych założeń, używanych materiałów czy architektury nanourządzeń.

Wytworzenie znanonstrukturyzowanej warstwy o zaprojektowanym kształcie, wykorzystując proces litografii, można generalnie uzyskać na dwa sposoby:

- wykorzystując trawienie. W takim przypadku najpierw nanosi się warstwę ciągłą (PLD, MBE, sputtering etc.), następnie nakłada maskę (nakładanie rezystu, naświetlanie, wywoływanie) i trawi (zasłonięte rezystem elementy nie zostaną strawione). Na koniec niepotrzebny rezyst jest splukiwany. Ten proces wiąże się z możliwością zaburzenia właściwości trawionych warstw perowskitowych.
- wykorzystując proces *lift-off*. Tutaj kolejność jest odwrotna. Najpierw nakłada się maskę, a następnie nanosi warstwę. W kolejnym kroku próbka jest zmywana. Elementy osadzonej warstwy znajdujące się na rezyście zostaną usunięte, a pozostaną te bezpośrednio na podłożu. Także ten proces ma swoje wady. Ze względu na stabilność termiczną rezystu ograniczeniem tego procesu jest temperatura, w jakiej może być osadzana warstwa na próbce z maską (zazwyczaj bliska pokojowej). W przypadku perowskitów do uzyskania dobrej jakości warstw konieczna jest wysoka temperatura.



Rysunek 50. Schematyczne przedstawienie procesu nanostrukturyzacji złącz bazującego jedynie na procesie lift-off oraz zachowującego ciągłą warstwę bariery tunelowej i dolnej elektrody.



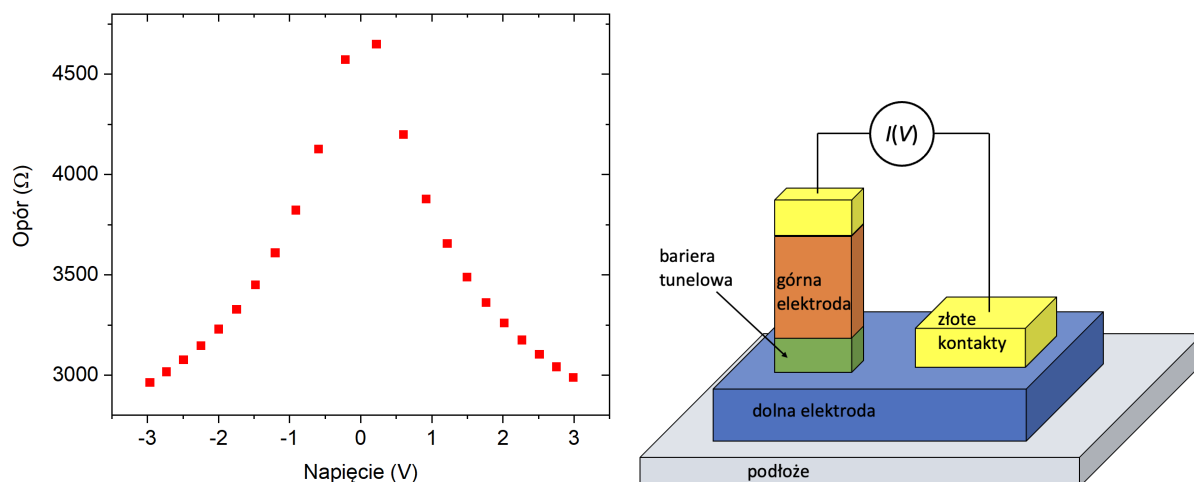
Rysunek 51. Fragment przykładowej maski litograficznej złącza tunelowego. Zielone kwadraty oznaczają dziury w warstwie izolatora.

Przystępując do badań złącz, w pierwszej kolejności postanowiono wytworzyć próbki LSMO/BTO/LSMO. Szczególny nacisk położono na uzyskanie dobrej jakości warstw. Rezultatem tych prac były wielowarstwowe próbki LSMO/BTO/LSMO o grubościach odpowiednio 10 nm/4 nm/20 nm. Bazowano na metodach przygotowania podłoża oraz warunków osadzania opisanych w rozdziale 5.1. Przykładową maskę litograficzną złącza przedstawia Rysunek 51. Zaletą architektury LSMO/BTO/LSMO jest jej względna prostota, co jest szczególnie istotne, jako że były to pierwsze próby wielokrokowej nanostrukturyzacji perowskitowych wielowarstw w centrum ACMiN.

Pomiary transportowe prądowo-napięciowe znanostrukturyzowanych złącz wykonano w temperaturze pokojowej za pomocą złotych igieł zamocowanych na mikromanipulatorach. Pomiary TMR wykonano w polu magnetycznym w płaszczyźnie próbki. Dokładniejszy opis używanej do pomiarów złącz aparatury znajduje się w rozdziale 4.4.

Pomiary transportowe wytworzonego złącza LSMO/BTO/LSMO ujawniły typową charakterystykę tunelową, jednak bez obserwowanego efektu TMR w temperaturze pokojowej (Rysunek 52). Jak przewidywano, symetria złącza spowodowała symetryczną charakterystykę $R(V)$ i brak efektu TER. Niestety złącza wykazywały znaczną niestabilność pracy i wiele przebić. Efekty te częściowo przypisano do niezoptymalizowanej jeszcze technologii nanostrukturyzacji.

Problem niskiej wartości TMR w RT dla złącz z elektroda LSMO można dostrzec w literaturze. Praca Yin et al. pokazuje niewielkie wartości TMR=0,4% oraz TER=1% w RT dla złącza LSMO/BSTO/LSMO [127], a praca Ogimoto et al. wartość TMR=1% dla złącza LSMO/STO/LSMO i brak TER [247]. Istnieją jednak prace pokazujące bardzo wysoki efekt TER, gdy w sąsiedztwie warstwy BTO po jednej stronie jest LSMO, a po drugiej inny materiał (np. Co, LCMO czy MgO) [94], [104].

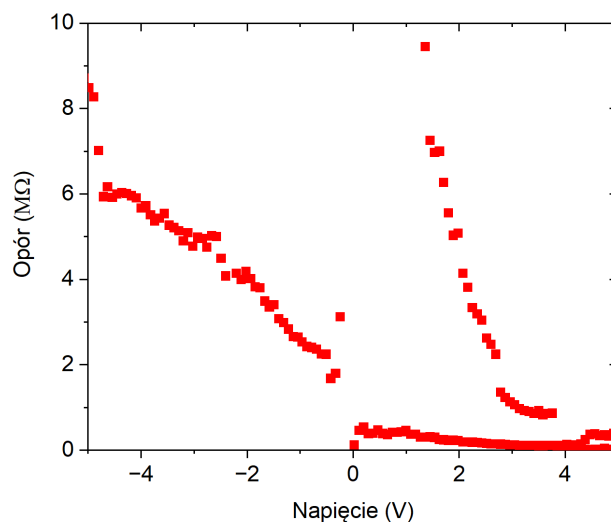


Rysunek 52. Charakterystyka $R(V)$ złącza tunelowego LSMO(10 nm)/BTO(4 nm)/LSMO (20 nm) o wymiarach $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ oraz schemat układu pomiarowego złącza.

W kolejnym kroku skupiono się więc na próbie zwiększenia TER. Naturalnym rozwiązaniem jest modyfikacja jednego z interfejsów złącza. Postanowiono wytworzyć złącze o architekturze LSMO/BTO/MgO/LSMO o teoretycznie przewidywanym dużym TER. Podkreślić należy, że złącza o takiej strukturze nie zostały zbadane eksperymentalnie, prawdopodobnie ze względu na trudną do uzyskania odpowiednią jakość warstw złącza. Wytworzono wielowarstwy LSMO/BTO/MgO/LSMO, opisane w artykule [A3] zamieszczonym w rozdziale 5.2.2, o grubościach elektrod LSMO odpowiednio 16 nm i 38 nm. Warstwa tunelowa BTO była tej samej grubości, czyli niecałe 4 nm, a przekładka MgO niecałe 2 nm. Wprawdzie warstwa tunelowa była znacznej grubości, jednakże zmniejszanie jej dla BTO mogłoby doprowadzić do utraty własności ferroelektrycznych. Chciano także uniknąć przebieć.

Pomiary transportowe złącza LSMO/BTO/MgO/LSMO przeprowadzono w sposób analogiczny jak w przypadku próbki LSMO/BTO/LSMO (układ pomiarowy schematycznie przedstawia Rysunek 52). Udało się uzyskać wysoce asymetryczny profil krzywej $I(V)$ i parametr TER sięgający około 1000% (Rysunek 53), aczkolwiek złącze wykazywało poważne wady, jak choćby brak efektu TMR. Ponadto konieczność użycia podwójnej warstwy tunelowej skutkowało jej relatywnie dużą grubością, a co za tym idzie bardzo wysokim oporem złącza. Niestety pomiary złącza ujawniły, tak jak w złączu LSMO/BTO/LSMO, przebiecia, niestabilność działania i brak powtarzalności. Przedstawione poniżej charakterystyki $I(V)$ oraz $R(V)$ próbki LSMO/BTO/MgO/LSMO (Rysunek 53) obarczone są więc dużą niepewnością pomiarową. Jednakże widoczna jest pętla histerezy, świadcząca o istnieniu efektu TER. Po przeprowadzeniu dodatkowych badań zidentyfikowano przyczynę problematycznego działania złącz. Trawienie warstw tlenkowych powodowało wzrost oporu LSMO i spadek oporu podłoża STO, które w normalnych warunkach jest izolatorem. W związku z czym pojawiały się dodatkowe prądy, które skutecznie uniemożliwiały określenie poprawnej charakterystyki złącza. Znaczenie mogły mieć także używane do trawienia holdery, które były pokryte różnymi materiałami w wyniku innych procesów nanoszenia przeprowadzanych w tej samej

aparaturze. Od tamtej pory stosowano osobne holdery dla warstw przewodzących i izolujących.

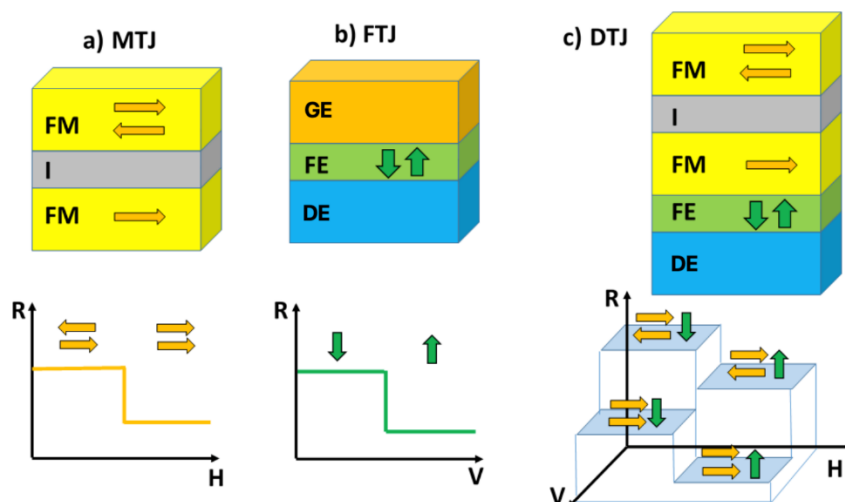


Rysunek 53. Charakterystyka $R(V)$ złącza tunelowego LSMO/BTO/MgO/LSMO o wymiarach $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ zmierzona w temperaturze pokojowej.

Oprócz badań nad złączami o stosunkowo prostej architekturze, które opisano wcześniej, podjęto także badania nad tzw. podwójnymi złączami tunelowymi w ramach grantu Preludium, którego autor był kierownikiem. Ideą projektu było rozwiązanie problemu braku złącza wykazującego jednocześnie wysoki TER oraz TMR. Znane są jednak prace wykazujące efekt o wartości TER wynoszący $10^5\%$ [103] oraz złącza MTJ z parametrami TMR około 600% [41]. Stworzenie złącza o wysokim TER i TMR w temperaturze pokojowej pozostaje wyzwaniem, m.in. dlatego iż ferroelektryczna warstwa tunelowa nie jest optymalna z punktu widzenia efektu TMR, a ferromagnetyczne elektrody (z tego samego materiału) nie są optymalne dla efektu TER. Istnienie obu efektów (TER i TMR) w jednym urządzeniu jest o tyle istotne w zastosowaniu jako komórka pamięci, że zwiększa ono liczbę stanów logicznych. Pomysłem autora było zastosowanie podwójnej warstwy tunelowej (DTJ). Planowano umieszczenie warstw złącza MTJ na złączu FTJ. Złącza byłyby zatem połączone szeregowo, a ich opór byłby sumą poszczególnych oporów. Ze względu na możliwość uzyskania różnej powierzchni złącz MTJ i FTJ możliwe byłoby odpowiednie dopasowanie wartości oporów obu tych złącz. Zaproponowano architekturę złącza DTJ w postaci: ferromagnetyk / bariera / ferromagnetyk / ferroelektryk / elektroda (Rysunek 54).

Tego typu złącze nie zostało zaprezentowane do tej pory w literaturze. Istnieją natomiast prace układów o podobnej strukturze, w których wykorzystuje się ferroelektryk do sterowania właściwościami magnetycznymi elektrody MTJ [132], [133], [248], [249].

Typowym materiałem elektrody złącza MTJ są Fe, Co oraz CoFeB. MTJ o architekturze Fe/MgO/Fe charakteryzuje się wartościami TMR do 400% [39]. Materiały te pozwalają także uzyskać wysoki TER w złączach FTJ, przykładowo Co/BTO/LSMO osiąga wartości TER na poziomie $10^4\%$ w RT [97].



Rysunek 54. Różne rodzaje złącz wraz ze schematycznie przedstawionymi zależnościami ich oporu. Oznaczenie skrótów: FM – ferromagnetyk, i – izolator, DE – dolna elektroda, GE – górna elektroda, FE – ferroelektryk, R – opór, V – napięcie, żółte strzałki – kierunki namagnesowania warstw, zielone strzałki – kierunki polaryzacji elektrycznej ferroelektryka. a) Magnetyczne złącze tunelowe, b) ferroelektryczne złącze tunelowe, c) proponowana przez autora architektura złącza DTJ z jedną wspólną elektrodą MTJ i FTJ.

W kolejnym kroku planowano wykorzystanie pomysłu przedstawionego przez Burtona et al. (opisany bardziej szczegółowo w rozdziale 3.5) – zastosowanie materiału, w którym można wywołać przejście fazowe metal-izolator za pomocą zmiany kierunku polaryzacji ferroelektryka [227]. Tego typu materiałem jest LCMO, a podobne właściwości występują w odpowiednio domieszkowanym LSMO. Polaryzacja powoduje przepływ lub odpływ elektronów z LCMO, zmieniając proporcje ilości jonów Mn^{3+} i Mn^{4+} , wpływając na efekty podwójnej wymiany i nadwymiany, a w konsekwencji czego powodując przejście metal-izolator. Pomysł autora polegał na wykorzystaniu odpowiednio domieszkowanego LSMO jako elektrody w złączu DTJ między dwiema warstwami tunelowymi. Umożliwia to konwersję podwójnej warstwy tunelowej o grubości około 4 nm (każda przedzielona przewodnikiem) w jedną barierę o grubości około 12 nm (np. MgO + LCMO + BTO) za pomocą zmiany polaryzacji ferroelektryka. Ze względu na eksponencjalną zależność oporu warstwy tunelowej od grubości skutkowałoby to ogromnym zwiększeniem parametru TER.

Także w przypadku złącz DTJ, używane materiały tlenkowe i stosowany skomplikowany proces litografii spowodował trudności tożsame z omówionymi poprzednio. Dodatkowo problematyczne okazało się uzyskiwanie odpowiednio gładkich interfejsów dla warstw metalicznych napylonych na perowskitach.

Chcąc zachować najwyższą jakość warstw, starano się zastąpić proces trawienia procesem *lift-off*. Niestety proces *lift-off* jest nie możliwy w przypadku perowskitów ze względu na wymaganą wysoką temperaturę podczas osadzania do uzyskania dobrych własności.

Rozwiązaniem problemu zmian właściwości warstw tlenkowych pod wpływem trawienia jest pomysł wytworzenia złącza o uproszczonej architekturze: metal/BTO/LSMO, w którym perowskitową elektrodę oraz barierę tunelową napyla się w wysokiej temperaturze w PLD i nie poddaje się jej trawieniu. Natomiast górna elektroda jest metaliczna i nie wymagająca wysokich temperatur osadzania w PLD, podobnie magnetronowo napylane kontakty i izolujący tlenek aluminium wykonano w RT. W ich przypadku wykorzystuje się jedynie proces *lift-off*. Schematycznie proces ten przedstawia Rysunek 50. Dolna elektroda złącza łączy się z kontaktem poprzez warstwę BTO (analogicznie jak samo złącze), jednakże znacznie większa powierzchnia tego połączenia w stosunku do powierzchni złącza, powoduje, iż związane z tym efekty tunelowe są znikome, także ze względu na możliwe pojawiające się defekty na dużej powierzchni lub intencjonalne jej przebicie. Opisany powyżej zoptymalizowany proces nanostrukturyzacji pozwala uzyskać złącza multiferroiczne, zachowujące właściwości warstw. Badania tak wytworzonych złącz przedstawiono w kolejnych podrozdziałach.

5.3.2. Multiferroiczne złącza tunelowe Fe/BTO/LSMO wykazujące Spin-Transfer Torque (STT)

Opierając się na doświadczeniach opisanych w poprzednim podrozdziale, postanowiono wytworzyć złącza tunelowe o architekturze Fe/BTO/LSMO. Jednym z powodów wyboru metalicznej górnej elektrody była możliwość wykorzystania techniki *lift-off* z pominięciem trawienia w procesie litografii. Proces nanostrukturyzacji, niewymagający ingerencji w tlenkowe warstwy LSMO i BTO, dawał szansę na zachowanie lepszej jakości warstw oraz potencjalne poprawienie parametru TMR. Kolejnym argumentem przemawiającym za tym wyborem jest fakt, iż asymetryczna architektura złącza powinna pozwolić na uzyskanie dużego efektu TER [93] (dokładniejsze wyjaśnienie źródeł efektu TER znajduje się w rozdziale 3.5). Dodatkowo warstwa tunelowa złącz typu metal/BTO/LSMO jest cieńsza niż w przypadku złącz LSMO/BTO/MgO/LSMO, a opór tunelowy może być zdecydowanie niższy. W połączeniu z metalicznym charakterem elektrod może pozwolić to na zastosowanie efektu STT do sterowania stanem złącz (rozdział 3.3).

Pomiary nanostrukturyzowanej próbki wykazały istnienie efektów TER i TMR w temperaturze pokojowej. Stosunkowo cienka, około trzy nanometrowa, warstwa BTO umożliwiła zbadanie dynamiki magnetyzacji złącza za pomocą efektu Spin Torque Diode FMR (rozdział 4.5.3), czyli pomiaru rezonansu ferromagnetycznego poprzez przepływ prądu o częstotliwości radiowej przez złącze tunelowe. Obserwacja wzbudzenia dynamiki magnetyzacji w złączu MTJ, świadczy o możliwości zastosowania efektu STT (rozdział 3.3) do zmiany kierunku namagnesowania elektrod. Wykorzystanie spolaryzowanego spinowo prądu, zamiast zewnętrznego pola magnetycznego do sterowania złączem, stanowi istotny (i konieczny) krok naprzód w zastosowaniach tego typu złącz jako pamięci szybkiego dostępu RAM. Zaprezentowane w artykule [A4] pomiary TEM oraz RHEED, a także zmierzona po nanostrukturyzacji stała tłumienia warstwy LSMO równa wartości literaturowej dla epitaksjalnej warstwy, świadczy o poprawności opracowanej technologii wytwarzania złącz, pozwalającej na zachowanie wysokiej jakości warstw. Szczegółowe wyniki badań złącza Fe/BTO/LSMO zaprezentowano w załączonym artykule [A4]. O wadze tego typu badań może także świadczyć rosnące w ostatnich latach zainteresowanie hybrydowymi złączami łączącymi warstwy tlenkowe oraz metaliczne [19].

Szczegółowy opis kluczowych dla tej publikacji efektów TER i TMR można znaleźć w rozdziałach: 3.2 i 3.5. Opis pomiarów dynamicznych przedstawionych na rysunku Fig5. w artykule [A4] znajduje się w rozdziale 4.5.1 (krzywa Kittela) oraz 4.5.3 (Efekt Spin Torque Diode), natomiast opis samego efektu STT i jego zastosowań znajduje się w rozdziale 3.3. Obrazy dyfrakcyjne pokazane na Fig.1. artykułu [A4] wykonano techniką RHEED, opisaną w rozdziale 4.3. Technikę PLD osadzania warstw LSMO i BTO przedstawiono w rozdziale 4.1. Dodatkowe informacje na temat przygotowania podłoża oraz warunków osadzania przedstawiono w rozdziale 5.1., a na temat litografii w poprzednim podrozdziale 5.3.1.

Wkład merytoryczny autora w badania przedstawione w tym rozdziale polegał na napyleniu wielowarstwowych struktur, ich nanostrukturyzacji, a także wykonaniu znacznej części: pomiarów (TER, TMR, FMR) i ich analizy.

Udział autora niniejszej rozprawy w stworzeniu publikacji [A4] polegał na analizie danych, przygotowaniu części grafik oraz stworzeniu pierwszej wersji manuskryptu.

Artykuł [A4]: J. Pawlak, W. Skowroński, A. Żywczak, M. Przybylski, *Room-Temperature Multiferroicity and Magnetization Dynamics in Fe/BTO/LSMO Tunnel Junction*, *Advanced Electronic Materials* 8 (1), 2100574 (2022).

Room-Temperature Multiferroicity and Magnetization Dynamics in Fe/BTO/LSMO Tunnel Junction [A4]

Jakub Pawlak,* Witold Skowroński, Antoni Żywczak, and Marek Przybylski

This article describes the static, dynamic, and temperature dependent magneto-transport properties of the Fe/BTO/LSMO multiferroic tunnel junction (MFTJ). The multilayer structure is grown on a high quality crystalline STO substrate by means of pulsed laser deposition, which enables epitaxial layer-by-layer growth. The MFTJ is patterned into micrometer-size devices by means of the ion-etching-free lithography process ensuring that the properties of the oxide layers are preserved after the device fabrication. The measured static properties indicate that the MFTJ has multiferroic properties at room temperature with the tunneling electroresistance (TER) and tunneling magnetoresistance (TMR) reaching 270% and 0.4%, respectively. The temperature measurements indicate the exponentially decreasing dependence of TMR with increasing temperature, whereas TER is temperature independent. The electric ferromagnetic resonance measurements based on the spin-diode effect shows the existence of two resonance peaks, from both ferromagnetic electrodes, one identified as LSMO-derived and characterized by low magnetization damping of $\alpha = 0.002$ and the other from the Fe.

applications, such as microwave devices and unconventional computing platforms.^[2] The existing spintronic technology is based mostly on metallic elements, which require high density charge currents for magnetization control. In contrast, oxide materials are desirable because of the potential use of electric fields to control magnetic properties and lower power consumption than in the case of their metallic counterparts.^[3] One of the promising structures proposed is the so-called multiferroic tunnel junction (MFTJ), which combines both ferroelectric and ferromagnetic properties in a single device.^[4–6] So far, the tunneling magnetoresistance (TMR) ratio in an MFTJ has been measured only at low temperatures for the Fe/BTO/LSMO structure, despite the active research on this type of heterostructures,^[7–9] with the ability to control the transport properties with both the electric field (ferroelectric barrier polarization) and the magnetic field (tunnel magnetoresistance effect).

1. Introduction


Contemporary spintronics relies on the spin of the electron in contrast to conventional electronics, which uses only its charge.^[1] Spintronic devices have been successfully used in sensors and information storage, and there are numerous anticipated

applications, such as microwave devices and unconventional computing platforms.^[2] The existing spintronic technology is based mostly on metallic elements, which require high density charge currents for magnetization control. In contrast, oxide materials are desirable because of the potential use of electric fields to control magnetic properties and lower power consumption than in the case of their metallic counterparts.^[3] One of the promising structures proposed is the so-called multiferroic tunnel junction (MFTJ), which combines both ferroelectric and ferromagnetic properties in a single device.^[4–6] So far, the tunneling magnetoresistance (TMR) ratio in an MFTJ has been measured only at low temperatures for the Fe/BTO/LSMO structure, despite the active research on this type of heterostructures,^[7–9] with the ability to control the transport properties with both the electric field (ferroelectric barrier polarization) and the magnetic field (tunnel magnetoresistance effect).

In this work, we present a room temperature multiferroicity in an Fe/BTO/LSMO structure grown on an STO substrate. It has been shown that STO can grow epitaxially on silicon,^[10–12] which may facilitate the application of the proposed structure in modern electronics. The device fabrication was performed without the use of ionic or chemical etching. This led to obtaining the optimal substrate parameters and growth conditions by means of pulsed laser deposition (PLD). It resulted in the coexistence of the tunneling electroresistance (TER) and TMR effects at room temperature. Additional temperature-dependent measurements show a nontrivial MFTJ resistance evolution in the range between 17 and 400 K. LSMO was used as a bottom ferromagnetic electrode because it facilitates the epitaxial growth on the STO substrate, a low damping constant and a high spin polarization. A comparison of the TMR and TER ratios with other multilayer systems is presented in the Table 1.

J. Pawlak, M. Przybylski
AGH University of Science and Technology
Faculty of Physics and Applied Computer Science
Al. Mickiewicza 30, Kraków 30-059, Poland
E-mail: jakub.pawlak@agh.edu.pl

J. Pawlak, A. Żywczak, M. Przybylski
AGH University of Science and Technology
Academic Centre for Materials and Nanotechnology
Al. Mickiewicza 30, Kraków 30-059, Poland
W. Skowroński
AGH University of Science and Technology
Institute of Electronics
Al. Mickiewicza 30, Kraków 30-059, Poland

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/aelm.202100574>.

© 2021 The Authors. Advanced Electronic Materials published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes.

DOI: 10.1002/aelm.202100574

2. Experimental Section

The preparation method of a single-crystal STO(100) substrate was based only on ultrasonic bath in deionized water and annealing in an oxygen atmosphere at 1000 °C for 1 h.^[18] Thin films were grown onto the prepared STO substrate by the pulsed laser deposition (PLD) technique, using a 248 nm excimer laser system (Coherent COMPex Pro 110F) operated at an energy of 200 mJ, with the

Table 1. Comparison of TER and TMR.

Substrate	Electrode 1	Barrier	Electrode 2	TER	TMR	Ref.
STO	LSMO	BSTO	LSMO	1% @RT	0.4% @RT	[13]
STO	LSMO	PZT	Co	40% @4.2K	45% @ 4.2K	[4]
STO	LSMO	PTO	Co	300% @5K	20% @ 140K	[14]
STO	LSMO	PZT	Co	2% @ 200K	250% @RT	[15]
Si	NMS	STO/PZT	NMI	190% @ RT	39% @RT	[16]
Si	NMS	BFO	NMS	21% @RT	11% @ RT	[17]

distance between the sample and the target equal to 6.5 cm, pulse width of 20 ns, and repetition rate of 10 Hz. The deposition process of the BTO(3 nm)/LSMO(35 nm) oxide layers was performed under 200 mTorr partial oxygen pressure and temperature of 750 °C.^[19,20] After the first deposition, the stack was covered with a positive photoresist, exposed using optical lithography into $10 \times 10 \mu\text{m}$ rectangles together with vias. Afterward, the stack was covered with a 30-nm thick layer of Al_2O_3 using magnetron sputtering for insulation, which was followed by a lift-off process. Finally, the top Au(6 nm)/Fe(15 nm) electrode was grown by means of PLD in high vacuum at room temperature at an energy of 290 mJ. **Figure 1a** presents the schematics of the MFTJ Au/Fe/BTO/LSMO/STO together with a device micrograph—**Figure 1b**. Contacts to the LSMO layer were made using the same electrode and a BTO barrier (the blue square in **Figure 1b**) but with a via area of $100 \times 100 \mu\text{m}$ (of negligible resistance).

3. Results and Discussion

3.1. Structure

The crystal structure of the multilayer is the key functional aspect of the MFTJ. In particular, the oxide materials show high sensitivity to all disturbances, namely: interface roughness,^[21–24] oxygen vacancy,^[20] stress,^[25] stoichiometry,^[26,27] etc. **Figure 1c** shows the reflection high energy electron diffraction (RHEED) patterns after the deposition of the LSMO film. The existence of reflections and the Kikuchi line are a proof of sharp interfaces. The diffraction spots observed during the deposition show the oscillation of the brightness, which allows for precise determination of the thickness of the film and confirms layer-by-layer epitaxial growth.^[28] **Figure 1d** shows the transmission electron microscope (TEM) profile of the epitaxial layer of the LSMO on

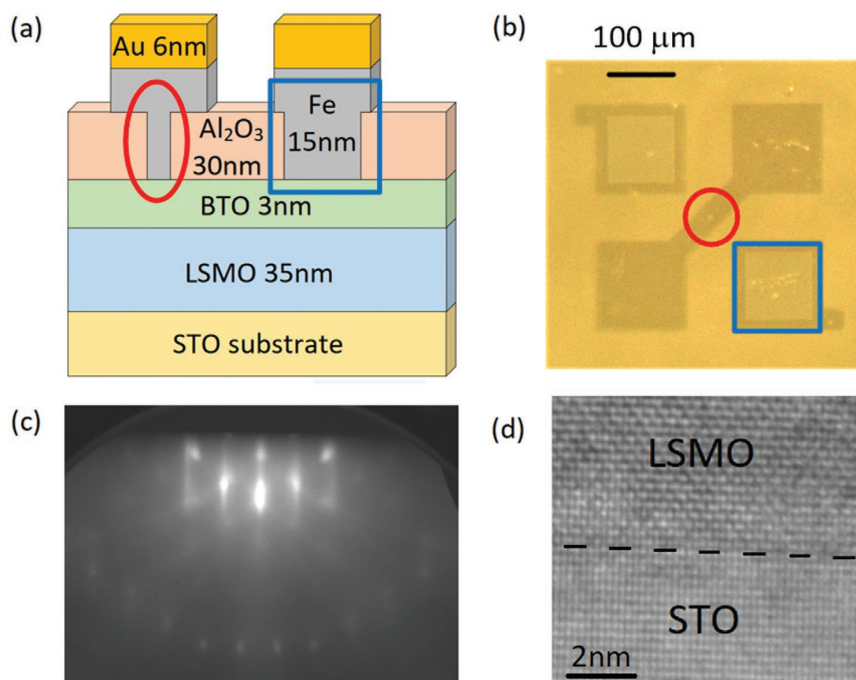


Figure 1. Schematic representation of a) the Au/Fe/BTO/LSMO/STO multilayer system and b) the micrograph of the fabricated device. The position of the $10 \times 10 \mu\text{m}$ MFTJ is marked with the red ellipse, while the via is indicated with the blue rectangle. c) The RHEED diffraction pattern of the LSMO layer after PLD deposition onto STO substrate, d) the TEM profile of the LSMO/STO sample.

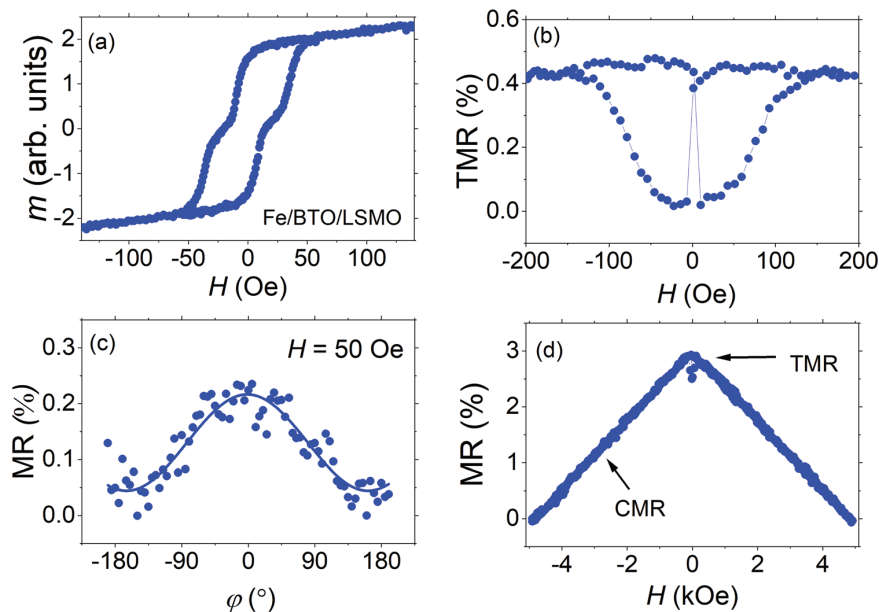


Figure 2. a) Magnetometry measurements of the unpatterned Fe/BTO/LSMO trilayer indicating independent switching of two ferromagnetic electrodes. b) Corresponding magnetoresistance measurement in a small magnetic field is presented, with a TMR ratio reaching 0.4% at room temperature. c) Angular dependence of the MR measured at $H = 50$ Oe, which is above the switching field of the soft FM but below the switching field of the harder FM. The dependence resembles the $\cos(\varphi)$ behavior (fitted line), typical for the TMR. d) The MR measured in a high magnetic field shows the coexistence of the TMR and CMR.

the STO substrate along with the visible sharp interface. All of the abovementioned results are the evidence of the well-optimized substrate preparation and PLD deposition processes.

3.2. Static Transport Measurements

After the structural analysis we now turn to the discussion of the magneto-transport measurements. The magnetic hysteresis loops of the unpatterned MFTJ is shown in **Figure 2a**. Two-step switching characteristics, with a plateau near $m = 0$ proves the existence of the magnetic field range, in which the sample is in the anti-parallel magnetization state. The resistance was measured on devices with different areas ranging from 25 to 400 μm^2 , and the resistance area (RA) product was around 1.1 $\text{M}\Omega \cdot \mu\text{m}^2$. It is in agreement with the literature values reported for the BTO tunnel layer of similar thickness.^[4,9,29] The choice of the tunnel barrier thickness is a compromise between a high TER ratio typically measured in thick tunnel barriers,^[5,6] and a finite MFTJ resistance that enables a high operation speed and integration with other electronic components.^[30]

The TMR measured in the patterned MFTJ at room temperature is presented in **Figure 2b**. The pseudo-spin valve behavior is observed, indicating independent switching of ferromagnetic electrodes of the MFTJ, namely the LSMO and Fe layers. The switching fields obtained from the TMR(H) dependence in the microfabricated devices differ from the fields determined from the $m(H)$ loops, which is due to the influence of the shape anisotropy. The TMR ratio was calculated as: $\text{TMR} = \frac{R_{pa} - R_{ap}}{R_{pa}}$,

where R_{pa} and R_{ap} are the resistance in the parallel and anti-parallel state. The TMR determined in a small magnetic field range reached 0.4%. The angular dependence of the resistance measured at the $H = 50$ Oe (corresponding to the antiparallel magnetization orientation between the LSMO and Fe) is proportional to $\cos(\varphi)$, (where φ is the azimuth angle between the magnetic field and (100) direction), which confirms the tunneling mechanism^[31]—**Figure 2c**. For $H > 200$ Oe, the resistance decreases linearly with the increasing field—**Figure 2d**. The shape of the curve is characteristic for CMR in the LSMO layer.^[32,33] Overall, there are two main contributions to the total resistance of the MFTJ: the LSMO electrode and the BTO tunnel barrier; however, these two contributions have different temperature dependencies—at room temperature the LSMO is in the highly-resistive state, which leads to the dominant contribution of the CMR over the TMR.^[34] We will get back to this in the next section.

In contrast to the magnetic tunnel junction (MTJ), in the MFTJ the resistance is determined not only by the relative alignment between the magnetization vectors (TMR), but also by the electrical polarization of the ferroelectric tunnel barrier (TER).^[4] The TER ratio was determined from the pulsed current–voltage (I – V) characteristics. **Figure 3a** shows the I – V curve in a small voltage range measured after the MFTJ polarization with ± 3 V. The so-called polarization hysteresis loop is clearly observed. The TER ratio was determined using the formula: $\text{TER} = \frac{R_n - R_p}{R_n}$, where R_n (R_p) is the resistance at a given V after the negative (positive) polarization of the BTO and in the presented case this ratio reaches 270%—**Figure 3b**. **Figure 3c** shows

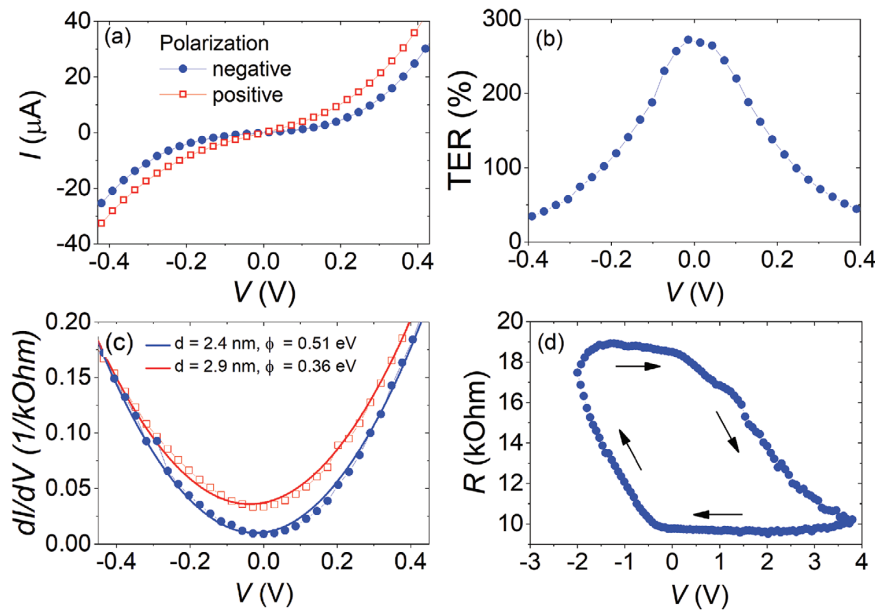


Figure 3. a) Current–voltage characteristics of the Fe/BTO/LSMO MFTJ measured after the negative (−3 V) and positive (+3 V) polarization of the BTO ferroelectric barrier and b) the determined tunneling electroresistance ratio. Differential conductance (calculated numerically from I – V curve) for different polarization state of the BTO barrier. c) The dependence was modeled using the Brinkman equation, yielding barrier height and width as indicated. d) The TER, with the resistance measured after the voltage pulse (d).

the conductance measurement. The quadratic relationship between the conductance and the voltage $dI/dV \approx V^2$ proves that the tunneling is the main contribution to the conductivity mechanism.^[7] The $dI/dV(V)$ dependence was modeled with the Brinkman formula^[35] and as a result the tunnel barrier height $\phi = 0.36$ eV (0.51 eV) and thickness $d = 2.9$ nm (2.4 nm) were obtained for negative (positive) electric polarization. Different values for negative and positive polarizations can be interpreted as a result of the change in the effective thickness of the tunnel barrier. This effect may be associated with the transition of the monolayers of LSMO in the interface vicinity into an insulating state due to the ferroelectric polarization charge screening.^[36]

In general, the resistance of the MFTJ at an increased bias voltage is determined by a few additional factors, such as the band structure of the electrodes, interface magnons and potential defects in the tunnel barrier.^[37] In order to verify the TER obtained from the I – V curve, the resistance dependence on the bias voltage was also measured after the current pulse (using a low read bias of $V_b = 50$ mV), in contrast to the on-pulse measurement presented in Figure 3b. Figure 3d shows the TER hysteresis loop determined after the voltage pulses (off-pulse) of different amplitude and polarity. The such measured TER reaches 100%. One possible explanation for the difference between the on-pulse and off-pulse TER measurements is the partial loss of the polarization of the ferroelectric barrier with time.^[38]

3.3. Temperature Measurements

Figure 4a shows the temperature dependence of MR. The TMR was determined in a small magnetic field range, while the

CMR was defined as the relative difference between the MFTJ resistance at $H_{\min} = 0$ and $H_{\max} = 5$ kOe. We note that the intrinsic CMR of our LSMO electrode is the largest contribution to the MR of the MFTJ. The details of our LSMO properties are presented elsewhere.^[19,20] The maximal TMR = 16% was measured at $T = 17$ K—Figure 4b and decreases with increasing temperature. The temperature dependence of the TMR of our MFTJ is similar to the Fe/MgO/Fe MTJ^[39] up to around 280 K. Above this point, the decrease in the TMR is more rapid, which may be associated with the loss of magnetic order when approaching the Curie temperature of the LSMO.^[40,41] In addition, within the same temperature range, there is a significant change in the resistivity of the LSMO—Figure 4c, indicating that the conductor-to-insulator phase transition effectively decreases the TMR; nevertheless, we were still able to measure the TMR at room temperature. The CMR, on the other hand, reaches a maximum at around $T = 320$ K, that is, almost at the Curie temperature of the LSMO. Last, the dependence of the resistance of the MFTJ on T , presented in Figure 4d, shows a nonmonotonic behavior, indicating contribution from at least two different transport mechanisms. Indeed, an increase in the resistivity of the LSMO with increasing temperature is partially compensated by a drop in the resistance of the BTO tunnel barrier, resulting from the lowering of the effective barrier height for Fowler–Nordheim tunneling.^[42]

Although the TMR ratio is limited to 0.4% at room temperature, the architecture of the system enables further improvement, for example by using a ferromagnet with a higher Curie temperature. It should be taken into consideration that the selection of materials for the ferromagnetic electrode and the ferroelectric tunnel barrier must ensure the epitaxial growth of these layers. An increase in the Curie temperature of LSMO up

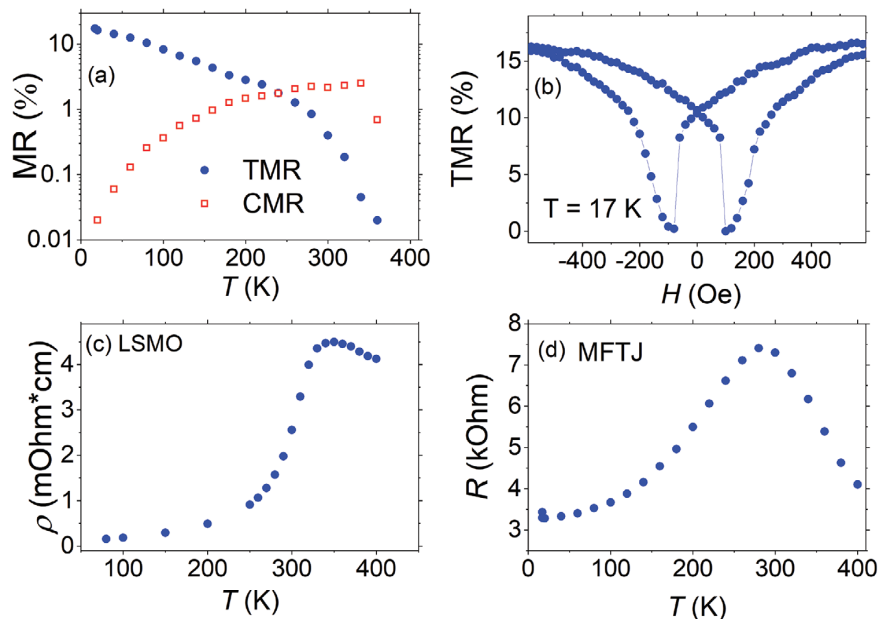


Figure 4. Temperature measurements of the magnetotransport properties of the Fe/BTO/LSMO MFTJ. a) The dependence of magnetoresistance on temperature shows different behavior for the TMR and CMR. b) The low-temperature TMR hysteresis loop. c) The temperature dependence of the LSMO resistivity. d) The nonmonotonic dependence of the MFTJ resistance on temperature.

to 450 K due to substrate preparation and deposition process optimization was reported in ref. [43].

3.4. Dynamics

To characterize the dynamic magnetic properties of the Fe/BTO/LSMO MFTJ, the ferromagnetic resonance (FMR) was measured using the spin-diode effect.^[44] DC voltage (V_{mix}) originating from the mixing of the applied radio-frequency current and synchronized resistance oscillations was measured versus the in-plane magnetic field. **Figure 5a** presents the V_{mix} versus H dependence for different frequencies (f) of the current. Two peaks in each curve can be distinguished—one broader at the smaller field and the other narrower at the higher magnetic field. Using FMR, it is possible to determine the magnetic properties of the MFTJ electrodes independently.^[45] The dispersion relations ($f(H)$) of the two ferromagnetic electrodes is shown in **Figure 5b**. Each dependence was modeled using the Kittel formula^[46] resulting in a saturation magnetization of $\mu_0 M_S = 1.5$ T for a broader peak and $\mu_0 M_S = 0.35$ T for a narrower one, indicating the resonance of the Fe for the former case and the LSMO for the latter. In addition, the dependence of the linewidth on f for the narrow peak was extracted and modeled with a straight line ($\Delta H = s \cdot f + \Delta H_0$), resulting in a low damping $\alpha = s/\gamma/(4\pi) = 0.002$, where $\gamma/(2\pi) = 28$ GHz T^{-1} is the gyromagnetic ratio.^[47] The damping constant α agrees well with the value measured for the LSMO,^[48] which additionally proves the origin of the FMR signal and the high quality of our LSMO layer. Moreover, it shows that the magnetization dynamic properties of the LSMO after the device fabrication

are similar to the epitaxial layer. To elucidate further on the origin of the V_{mix} we performed the angular dependence of the FMR and analyzed the peak amplitude as a function of the φ —**Figure 5d**. In general, the shape of the V_{mix} versus φ curve depends on the relative orientation between the excitation current, detecting voltage, and field torque vectors.^[49] In the present case, the dependence resembles the $\cos(2\varphi)\cos(\varphi)$ shape, which indicates the in-plane effective field component and magnetoresistance being responsible for the V_{mix} .^[49] The existence of MR at room temperature enabled us to determine the magnetic properties of the MFTJ electrodes. Thus FMR is a powerful tool for studying the magnetic properties of complex multiferroic heterostructure.

4. Summary

To conclude, we studied the structural, transport and dynamic properties of the Fe/BTO/LSMO multiferroic tunnel junction. The conducted structural measurements of the multilayers using the RHEED and TEM methods showed the atomically flat STO substrates and the epitaxial layer-by-layer growth (observation of the RHEED oscillation). All these factors, together with the ion-etching-free lithography technique, allowed us to fabricate a high-quality Fe/BTO/LSMO MFTJ. The magnetoresistance measurements of the device show the existence of the CMR (at high magnetic fields) and TMR effect (at low fields) reaching 0.4% at room temperature. The TER ratio were measured in a two different ways. First, by measuring the I - V hysteresis loop, where the TER reached 270%. Second, the ratio was measured using the

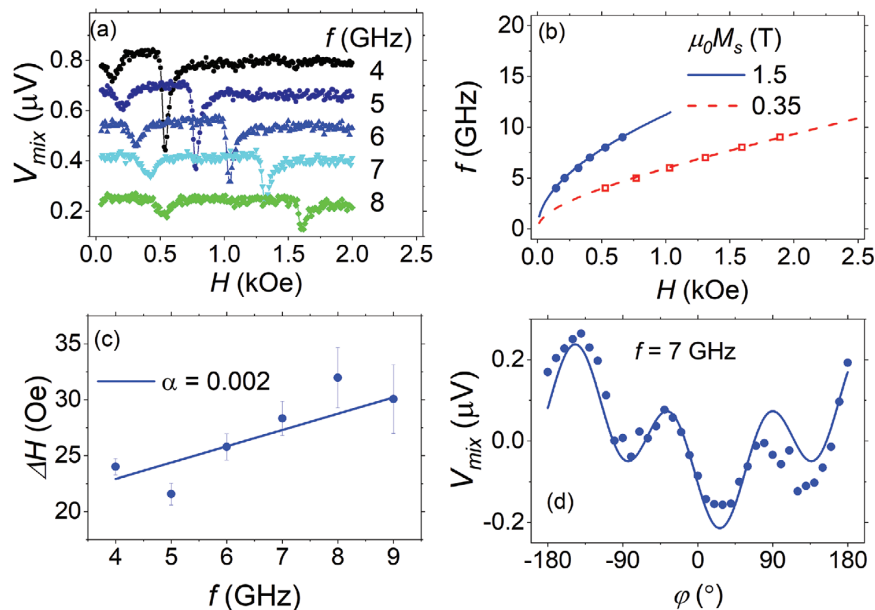


Figure 5. a) Magnetization dynamics of the multiferroic MTJ. V_{mix} versus magnetic field dependence for different excitation frequencies. Curves are artificially offset for clarity. Two resonance peaks originate from the FMR of Fe and LSMO ferromagnetic layer dynamics. b) The dispersion relation was modeled using the Kittel formula (lines) resulting in saturation magnetization determination. c) The linewidth (ΔH) versus frequency was modeled using a straight line enabling magnetization damping calculation of LSMO. d) Angular dependence of V_{mix} versus φ of LSMO dynamics excited with $f = 7$ GHz. The solid line shows a $\cos(2\varphi)\cos(\varphi)$ fit.

off-pulse method and reached a value close to 100% at room temperature. The temperature-dependent measurements showed that TMR reaches 16% at 17 K, and exponentially decreases with increasing temperature. To investigate the properties of the MFTJ in more detail, FMR measurements were performed. Two resonance peaks were observed, originating from Fe and LSMO ferromagnetic electrodes. For the latter, the linear dependence of the linewidth on the excitation frequency allowed us to determine the low damping constant of $\alpha = 0.002$, which corresponds to the value of the epitaxial LSMO.

Acknowledgements

The authors would like to thank Dr. Jarosław Kanak and Dr. Marta Gajewska for technical assistance. The research was carried out thanks to the financial support of the National Science Centre, Poland (grant No. 2017/27/N/ST5/01635). Jakub Pawlak was partly supported by the EU Project POWR.03.02.00-00-1004/16. W.S. acknowledges grant No. UMO-2015/17/D/ST3/00500 from the National Science Centre, Poland.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

Research data are not shared.

Keywords

BTO, LSMO, multiferroic tunnel junction, tunneling electroresistance, tunneling magnetoresistance

Received: May 31, 2021

Revised: September 15, 2021

Published online: October 15, 2021

- [1] A. Hirohata, K. Yamada, Y. Nakatani, I.-L. Prejbeanu, B. Diény, P. Pirro, B. Hillebrands, *J. Magn. Magn. Mater.* **2020**, *509*, 166711.
- [2] B. Diény, I. L. Prejbeanu, K. Garello, P. Gambardella, P. Freitas, R. Lehdorff, W. Raberg, U. Ebels, S. O. Demokritov, J. Akerman, A. Deac, P. Pirro, C. Adelman, A. Anane, A. V. Chumak, A. Hirohata, S. Mangin, Sergio O. Valenzuela, M. Cengiz Onbasli, M. d'Aquino, G. Prenat, G. Finocchio, L. Lopez-Diaz, R. Chantrell, O. Chubykalo-Fesenko, P. Bortolotti, *Nat. Electron.* **2020**, *3*, 446.
- [3] K. Fujiwara, Y. Fukuma, J. Matsuno, H. Idzuchi, Y. Niimi, Y. Otani, H. Takagi, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2893.
- [4] V. Garcia, M. Bibes, L. Bocher, S. Valencia, F. Kronast, A. Crassous, X. Moya, S. Enouz-Vedrenne, A. Gloter, D. Imhoff, C. Deranlot, N. D. Mathur, S. Fusil, K. Bouzehouane, A. Barthélémy, *Science* **2010**, *327*, 1106.
- [5] M. Y. Zhuravlev, S. Maekawa, E. Y. Tsymlal, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 104419.
- [6] J. P. Velev, C.-G. Duan, J. D. Burton, A. Smogunov, M. K. Niranjan, E. Tosatti, S. S. Jaswal, E. Y. Tsymlal, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 427.
- [7] M. Asa, L. Baldtrati, C. Rinaldi, S. Bertoli, G. Radaelli, M. Cantoni, R. Bertacco, *J. Phys.: Condens. Matter* **2015**, *27*, 504004.
- [8] H. J. Mao, P. X. Miao, J. Z. Cong, C. Song, B. Cui, J. J. Peng, F. Li, G. Y. Wang, Y. G. Zhao, Y. Sun, L. R. Xiao, F. Pan, *J. Appl. Phys.* **2014**, *116*, 053703.

- [9] V. Garcia, M. Bibes, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4289.
- [10] R. Droopad, Z. Yu, H. Li, Y. Liang, C. Overgaard, A. Demkov, X. Zhang, K. Moore, K. Eisenbeiser, M. Hu, J. Curlless, J. Finder, *J. Cryst. Growth* **2003**, *251*, 638.
- [11] L. Méchin, C. Adamo, S. Wu, B. Guillet, S. Lebargy, C. Fur, J.-M. Routoure, S. Mercone, M. Belmeguenai, D. G. Schlom, *Phys. Status Solidi (A)* **2012**, *209*, 1090.
- [12] Q. H. Qin, L. Äkäsloppolo, N. Tuomisto, L. Yao, S. Majumdar, J. Vijayakumar, A. Casiraghi, S. Inkinen, B. Chen, A. Zugarramurdi, M. Puska, S. van Dijken, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 6852.
- [13] Y. W. Yin, M. Raju, W. J. Hu, X. J. Weng, X. G. Li, Q. Li, *J. Appl. Phys.* **2011**, *109*, 07D915.
- [14] A. Quindeau, I. Fina, X. Marti, G. Apachitei, P. Ferrer, C. Nicklin, E. Pippel, D. Hesse, M. Alexe, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 9749.
- [15] D. Pantel, S. Goetze, D. Hesse, M. Alexe, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 289.
- [16] K. Singh, D. Kaur, *Appl. Phys. Lett.* **2017**, *111*, 022902.
- [17] R. Barman, D. Kaur, *Appl. Phys. Lett.* **2016**, *108*, 092404.
- [18] J. G. Connell, B. J. Isaac, G. B. Ekanayake, D. R. Strachan, S. S. A. Seo, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 251607.
- [19] J. Pawlak, A. Żywczak, G. Szwachta, J. Kanak, M. Gajewska, M. Przybylski, *Acta Phys. Pol., A* **2018**, *133*, 548.
- [20] J. Pawlak, A. Żywczak, J. Kanak, M. Przybylski, *Materials* **2020**, *13*, 18.
- [21] H. Guo, J.-o. Wang, X. He, Z. Yang, Q. Zhang, K.-j. Jin, C. Ge, R. Zhao, L. Gu, Y. Feng, W. Zhou, X. Li, Q. Wan, M. He, C. Hong, Z. Guo, C. Wang, H. Lu, K. Ibrahim, S. Meng, H. Yang, G. Yang, *Adv. Mater. Interfaces* **2016**, *3*, 1500753.
- [22] M. Mathews, F. M. Postma, J. C. Lodder, R. Jansen, G. Rijnders, D. H. A. Blank, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 242507.
- [23] P. Perna, C. Rodrigo, E. Jiménez, F. J. Teran, N. Mikuszeit, L. Méchin, J. Camarero, R. Miranda, *J. Appl. Phys.* **2011**, *110*, 013919.
- [24] S. Majumdar, H. Huhtinen, H. Majumdar, P. Paturi, *J. Alloys Compd.* **2012**, *512*, 332.
- [25] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 14103.
- [26] A. Tovstolytkin, A. Pogorily, A. Vovk, D. Podyalovskii, I. Lezhneno, A. Matviyenko, *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, *272–276*, 1839.
- [27] J. Deisenhofer, D. Braak, H.-A. Krug von Nidda, J. Hemberger, R. M. Eremina, V. A. Ivashin, A. M. Balbashov, G. Jug, A. Loidl, T. Kimura, Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 257202.
- [28] J. Choi, C. B. Eom, G. Rijnders, H. Rogalla, D. H. A. Blank, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 1447.
- [29] C. Li, L. Huang, T. Li, W. Lü, X. Qiu, Z. Huang, Z. Liu, S. Zeng, R. Guo, Y. Zhao, K. Zeng, M. Coey, J. Chen, Ariando, T. Venkatesan, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 2568.
- [30] Q. Wu, L. Shen, M. Yang, J. Zhou, J. Chen, Y. P. Feng, *Phys. Rev. B* **2016**, *94*, 155420.
- [31] T. Miyazaki, N. Tezuka, *J. Magn. Magn. Mater.* **1995**, *139*, L231.
- [32] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 2331.
- [33] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, L. H. Chen, *Science* **1994**, *264*, 413.
- [34] Z. Trajanovic, C. Kwon, M. C. Robson, K. Kim, M. Rajeswari, R. Ramesh, T. Venkatesan, S. E. Lofland, S. M. Bhagat, D. Fork, *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 1005.
- [35] W. F. Brinkman, R. C. Dynes, J. M. Rowell, *J. Appl. Phys.* **1970**, *41*, 1915.
- [36] G. Radaelli, D. Gutiérrez, M. Qian, I. Fina, F. Sánchez, L. Baldrali, J. Heidler, C. Piamonteze, R. Bertacco, J. Fontcuberta, *Adv. Electron. Mater.* **2016**, *2*, 1600368.
- [37] J. Sun, D. Ralph, *J. Magn. Magn. Mater.* **2008**, *320*, 1227.
- [38] U. Bauer, M. Przybylski, J. Kirschner, G. S. D. Beach, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 1437.
- [39] S. S. P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes, M. Samant, S.-H. Yang, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 862.
- [40] Y. Lu, X. W. Li, G. Q. Gong, G. Xiao, A. Gupta, P. Lecoeur, J. Z. Sun, Y. Y. Wang, V. P. Dravid, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, R8357.
- [41] M. Bowen, M. Bibes, A. Barthélémy, J.-P. Contour, A. Anane, Y. Lemaître, A. Fert, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 233.
- [42] T. W. Hickmott, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 104505.
- [43] M. Spanková, V. Strbík, E. Dobročka, S. Chromik, M. Sojková, D. Zheng, J. Li, *Vacuum* **2016**, *126*, 24.
- [44] A. A. Tulapurkar, Y. Suzuki, A. Fukushima, H. Kubota, H. Maehara, K. Tsunekawa, D. D. Djayaprawira, N. Watanabe, S. Yuasa, *Nature* **2005**, *438*, 339.
- [45] W. Skowroński, T. Nozaki, D. D. Lam, Y. Shiota, K. Yakushiji, H. Kubota, A. Fukushima, S. Yuasa, Y. Suzuki, *Phys. Rev. B* **2015**, *91*, 184410.
- [46] C. Kittel, L. E. Coy, P. Kuświk, K. Załęski, H. Głowiński, *Phys. Rev.* **1948**, *73*, 155.
- [47] A. Krysztofik, L. E. Coy, P. Kuświk, K. Załęski, H. Głowiński, J. Dubowik, *Appl. Phys. Lett.* **2017**, *111*, 192404.
- [48] H. K. Lee, I. Barsukov, A. G. Swartz, B. Kim, L. Yang, H. Y. Hwang, I. N. Krivorotov, *AIP Adv.* **2016**, *6*, 055212.
- [49] M. Harder, Y. Gui, C.-M. Hu, *Phys. Rep.* **2016**, *661*, 1.

5.3.3. Multiferroiczne złącza tunelowe Pt/Co/BTO/LSMO wykazujące Spin-Orbit Torque (SOT)

W ostatnim podrozdziale „Wyników i dyskusji” zamieszczono artykuł rozważający efekty związane ze sprzężeniem spin-orbita oraz właściwościami multiferroicznymi złącza tunelowego. Badania zaprezentowane w poprzednim rozdziale 5.3.2 pokazywały możliwość stosowania efektu STT w złączu Fe/BTO/LSMO. Wykorzystanie efektu STT (rozdział 3.3) do przełączania kierunku namagnesowania elektrody złącza tunelowego ma swoje zalety i wady. Zaletą jest brak konieczności stosowania zewnętrznego źródła pola magnetycznego. Wadą jest konieczność użycia dużego prądu płynącego przez złącze do przełączenia kierunku magnetyzacji, a co za tym idzie, duże zużycie energii, szybsza degradacja warstwy tunelowej etc. Pomysłem wyeliminowania tych problemów jest zmiana kierunku namagnesowania w wyniku przepływu prądu tylko przez górną elektrodę. Taką możliwość daje wykorzystanie materiału o dużym sprzężeniu spin-orbita (rozdział 3.4.1), w którym zachodzi spinowy efekt Halla (rozdział 3.4.2), a w interfejsie – ciężki metal/ferromagnetyk np. Pt/Co – zachodzi efekt SOT (rozdział 3.4), umożliwiający przemagnesowanie elektrody.

Mając na uwadze powyższe rozważania, w kolejnym etapie badań postanowiono wytworzyć złącza o strukturze Pt/Co/BTO/LSMO. Dolną elektrodę oraz warstwę tunelową stanowią te same materiały (BTO i LSMO) co w przypadku złącz omawianych w poprzednim rozdziale. Pozwoliło to wykorzystać już zoptymalizowany proces osadzania. Natomiast na górną elektrodę wybrano dwuwarstwę Pt/Co, umożliwiającą wykorzystanie efektu SOT. W przypadku metalicznych warstw Co/Pt można było użyć sprawdzonej i opisaną we wcześniejszych rozdziałach litografię, opierającą się na procesie *lift-off* z pominięciem trawienia. Wykorzystanie efektu SOT zamiast STT eliminuje potrzebę stosunkowo niskiej wartości oporu tunelowego złącza. Umożliwiła to zwiększenie grubości warstwy BTO, a co za tym idzie polepszenie własności ferroelektrycznych i zwiększenie parametru TER. Wytworzone złącza wykazały niewielki parametr TMR (jedynie w temperaturach niższych od pokojowej) i TER rzędu 1000%. Ponadto potwierdzono zachodzenie spinowego efektu Halla i wynikającego z niego efektu SOT. Zaobserwowano także ciekawy efekt podczas pomiarów SOT-FMR – dodatkowy sygnał pochodzący od dolnej elektrody pomimo pomiarów jedynie górnej warstwy. Efekt może być związany z pompowaniem spinowym w LSMO, indukowanym polem Oersteda oraz zachodzącym ISHE w górnej elektrodzie. Więcej szczegółowych informacji nt. tych wyników znajduje się w artykule [A5] i dołączonym do niego suplemencie (*Supporting Information*).

Wiele najnowszych publikacji bada wpływ polaryzacji ferroelektryka na różne własności magnetyczne [89], [132], [133], [248], [249]. W przypadku opisanych tu próbek także podjęto badania pod tym kątem, sprawdzając, czy polaryzacja ferroelektryczna ma wpływ na parametry takie jak stała tłumienia bądź efektywność spinowa Halla. Niestety nie zaobserwowano tego wpływu, czego powodem może być wykorzystana maska litograficzna zoptymalizowana pod kątem własności tunelowych.

Opis wykorzystanej techniki osadzania warstw LSMO i BTO przedstawiono w rozdziale 4.1. Dodatkowe informacje na temat przygotowania podłoża oraz warunków osadzania przedstawiono w rozdziale 5.1, a na temat procesu litografii w rozdziale 5.3.1. Rozdział A artykułu [A5] opisuje pomiary harmoniczne Halla i wyznaczoną efektywność spinową Halla, które opisano w rozdziale 4.6. Szczegółowy opis efektów TER i TMR pokazanych w rozdziale B i na FIG. 3 artykułu [A5] można znaleźć w rozdziałach: 3.2 i 3.5. Opis pomiarów dynamicznych przedstawionych w rozdziale C artykułu [A5] znajduje się w rozdziale 4.5.4 dotyczącym SOT-FMR, a sam efekt SOT opisany jest w rozdziale 3.4. Przedstawione na rysunku FIG. 2(a) oraz FIG. 4(c) artykułu [A5] dopasowanie krzywej Kittela wyjaśniono w rozdziale 4.5.1.

Wkład merytoryczny autora w badania przedstawione w tym rozdziale polegał na napyleniu wielowarstwowych struktur, ich nanostrukturyzacji, a także wykonaniu znacznej części pomiarów (TER, TMR, FMR w temperaturze pokojowej, SMR/AMR) i ich analizy.

Udział autora w stworzeniu publikacji [A5] polegał na analizie danych (TER, TMR, FMR w temperaturze pokojowej, SMR/AMR), wykonanie części grafik oraz przygotowanie opisu wyników.

Artykuł [A5]: **J. Pawlak**, W. Skowroński, Piotr Kuświk, Marta Gajewska, Fèlix Casanova, Marek Przybylski, *Spin Hall Induced Magnetization Dynamics in Multiferroic Tunnel Junction*, wysłany do redakcji czasopisma *Advanced Electronic Materials*, dostępny w repozytorium ArXiv (2023) wraz załączonym suplementem artykułu (Supplemental Information).

Spin Hall Induced Magnetization Dynamics in Multiferroic Tunnel Junction

Jakub Pawlak,^{1,2} Witold Skowroński,^{3,4,*} Piotr Kuświk,⁵
Marta Gajewska,² Fèlix Casanova,^{4,6} and Marek Przybylski^{1,2}

¹*AGH University of Science and Technology, Faculty of Physics and Applied Computer Science, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland*

²*AGH University of Science and Technology, Academic Centre for Materials and Nanotechnology, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland*

³*AGH University of Science and Technology, Institute of Electronics, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland*

⁴*CIC nanoGUNE BRTA, 20018 Donostia-San Sebastian, Basque Country, Spain*

⁵*Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences, ul. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań, Poland*

⁶*IKERBASQUE, Basque Foundation for Science, 48009 Bilbao, Basque Country, Spain*

The combination of spin-orbit coupling driven effects and multiferroic tunneling properties was explored experimentally in thin Pt/Co/BTO/LSMO multilayers. The presence of a Pt heavy metal allows for the spin current-induced magnetization precession of Co upon radio-frequency charge current injection. The utilization of a BTO ferroelectric tunnel barrier separating the Co and LSMO ferromagnetic electrodes gives rise to both tunneling- magnetoresistance and electroresistance. Using the spin-orbit torque ferromagnetic resonance, the magnetization dynamics of the Co/Pt bilayers was studied at room temperature. Unexpectedly the magnetization dynamics study in the same geometry performed at low temperature reveals the existence of both Co and LSMO resonance peaks indicating efficient spin current generation both using the spin Hall effect in Pt and spin pumping in LSMO that tunnel via the BTO barrier.

I. INTRODUCTION

The utilization of magnetic elements and spin current in spintronics devices enabled the development of magnetic random access memories¹ and magnetic field sensors used in storage devices². The use of spin as an object representing information, due to its physical properties, makes it theoretically possible to obtain devices that switch faster, with lower energy consumption, reduce Joule heating and are non-volatile at the same time. One of the original implementation limitations of the achievements in this field was the necessity to use an external magnetic field to control the device. With ongoing development, it has become possible to replace the field with a polarized current flowing through the junction (spin-transfer torque - STT)³, and then with the current flowing only through the upper electrode (spin orbit torque - SOT)⁴. While the method of reading information based on the inverse spin Hall effect seems to be sufficient, the SOT (using the spin Hall effect) requires a very high current density. The concept to further decrease a possible energy consumption of spintronic elements is the so-called magneto-electric spin orbit (MESO) logic⁵, which combines the magnetoelectric writing^{6,7} of the magnetization state and the inverse-spin Hall effect⁸ or the inverse Rashba-Edelstein effect⁹ reading of the stored information. The implementation of this idea makes use of a ferroelectric material, also used in FeRAM memories¹⁰. The complex relationships between spin and ferroic effects are at the initial stage of research and still require fundamental, theoretical as well as application-technological research. Much of the contemporary work focuses on devices based on oxide materials exhibiting ferroelectricity, high spin polarization, phase

transitions, etc., in combination with materials with high spin-orbit coupling, such as a heavy metal and ferromagnetic layer¹¹. An alternative approach to realize this concept is the multiferroic tunnel junction (MFTJ)¹² with an addition of a spin-orbit coupling material¹³. Very interesting phenomena with a high application potential could be observed. As it has recently been shown, an interfacial spin-orbit torque (SOT) can be tuned with the ferroelectric polarization of the PZT underlayer¹⁴.

In this work, a MFTJ with a Co-based top electrode covered with Pt, which is characterized by a moderate spin-orbit coupling, is presented¹⁵. The bottom part of the device is composed of a BaTiO₃ (BTO) ferroelectric tunnel barrier grown on an epitaxial ferromagnetic, half-metallic oxide La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ (LSMO)¹⁶. The MFTJ we reported in a previous work¹⁷, based on the same oxide materials, showed multiferroicity at room temperature, for the first time for an oxide electrode. The combination of these materials gives the opportunity to study spin effects and multiferroic properties as well as the interplay between them. The SOT is determined by the angular dependent harmonic Hall voltage measurements. Both the MFTJ characteristics, including tunneling magnetoresistance (TMR) and tunneling electroresistance (TER) as well as the spin-Hall magnetoresistance (SMR) are present. The magnetization dynamics was determined using the spin-orbit torque ferromagnetic resonance (SOT-FMR) at different temperatures, which enables the extraction of the magnetic properties of the ferromagnetic electrodes. The characteristic peak of Co is present, with an additional second peak, measured at lower temperatures, which is associated with LSMO. This is unexpected, as the SOT-induced dynamics is measured with an in-plane current flow configuration. Thus we

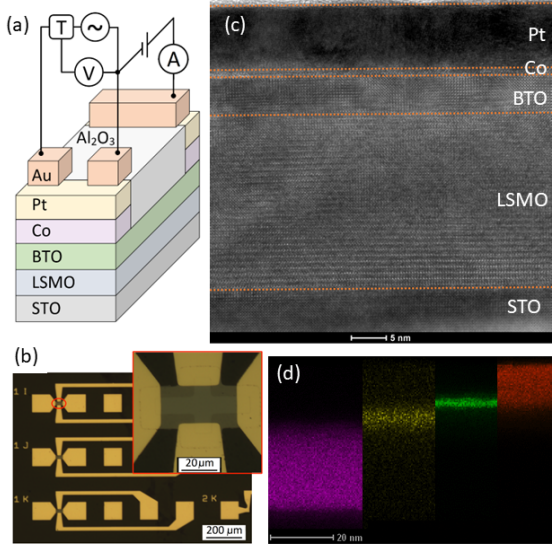


FIG. 1: Pt/Co/BTO/LSMO/STO multilayer system with the measurements setup sketched (a). The SMR/AMR and the spin Hall measurement require an in-plane current flow, whereas the tunneling properties are measured with the current tunneling via the BTO barrier. The SOT-FMR was performed using a microwave signal generator connected to the Co/Pt bilayer using the capacitor terminal bias-T, while the mixing voltage was measured using the inductance terminal. The micrograph of the fabricated devices is presented in (b), with an inset presenting a close-up on the Hall cross. HR-TEM of the MFTJ is presented in (c). EDX maps of Mn (purple), Ba (yellow), Co (green) and Pt (orange) are shown in (d).

were able to design and fabricate a device that shows the TER and TMR as well as SOT-induced magnetization dynamics of both ferromagnetic electrodes.

II. EXPERIMENT

Two series of Pt/Co/BTO/LSMO samples forming a multiferroic tunnel junctions were prepared. One with a Co wedge (from 1 to 4 nm) with a thickness of Pt kept constant $t_{Pt} = 5$ nm and the other one with a Pt wedge (from 0 to 10 nm) with a constant thickness of Co $t_{Co} = 1.5$ nm. The thickness of the BTO and LSMO were 3.5 and 30 nm, respectively. This enabled us to test the properties for different ferromagnet and heavy metal thicknesses, while maintaining the properties of the remaining layers. The samples were patterned in a four-step optical lithography process in the following way. First, the LSMO and BTO oxide layers were deposited at a temperature of $T = 740$ °C and an oxygen pressure of $P = 200$ mTorr^{18,19} on TiO-terminated STO substrates²⁰ using the pulsed laser deposition (PLD) technique in a

Necocera Pioneer system equipped with a Coherent Complex 110F laser. Then, the first lithography soft-mask was prepared and the sample was covered with a 30-nm-thick Al₂O₃ insulating layer using the magnetron sputtering technique. After the lift-off process, the second lithography step was prepared with rectangle and cross-shape devices following the Co and Pt wedges deposition by magnetron sputtering. The wedges were realized thanks to the moving shutter during the deposition. Finally, after the third-lithography step, Ti(5 nm)/Au(50 nm) contact electrodes were deposited following the lift-off process. The schematics of the multilayer structure and the micrographs of the fabricated devices are presented in Fig. 1. The Hall-crosses are 10 μm wide and 50 μm long. Additional rectangles of 10 × 10 μm and 5 × 5 μm were also prepared for the TMR and TER measurements. The spin Hall efficiency of the Co/Pt bilayer was determined in the Hall-cross geometry, with a current flowing in the Co/Pt plane using the angular dependent harmonic Hall voltage measurement²¹ in the rotating probe station co-developed with Measline Ltd. The spin-orbit torque ferromagnetic resonance (SOT-FMR)²² was determined also in the current in-plane configuration, both using the two-point¹⁵ and four-point (transverse)²³ geometry. Tunneling via the BTO barrier was measured in the two-point geometry between the top Co/Pt bilayer and the bottom (unpatterned) LSMO electrode. The temperature dependent measurements were performed in a cryogenic free probe station in the temperature range between 10 and 300 K. Additional FMR studies were performed on the LSMO thin film using a vector-network analyzer and coplanar waveguide mounted in the cryostat.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Transmission electron microscopy

We have imaged a cross-section of the fabricated MFTJ using high-resolution transmission electron microscopy - Fig. 1(c). The epitaxial growth of LSMO and BTO oxide layers is visible, followed by the less ordered Co and Pt layers deposited using magnetron sputtering. Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) - Fig. 1(d) shows profiles characteristic for each element, with a sharp interfaces between LSMO, BTO and Co and some degree of intermixing between Co and Pt, which was also reported previously²⁴.

B. Magneto-transport characterisation of Co/Pt bilayer

The multilayer system is composed of two parts: the top Co/Pt bilayer, which exhibits spin-orbit coupling, and Co/BTO/LSMO MFTJ, with tunneling magnetoresistance and electroresistance present. The resistivities

of Co and Pt were extracted from their thickness dependence. The magnetic properties of Co were determined based on the analysis of the magnetization dynamics obtained via SOT-FMR²⁵. The resonance frequency vs. magnetic field dependencies were fitted using a Kittel formula and yielded the effective magnetization of Co of different thickness - Fig. 2(a-b) As expected, the effective magnetization of Co decreases with the layer thickness from around $M_{\text{eff}} = 0.55$ T for $t_{\text{Co}} = 2.8$ nm down to $M_{\text{eff}} = 0.15$ T for $t_{\text{Co}} = 1$ nm. Unlike with the sample covered with MgO²⁴, effective perpendicular magnetic anisotropy in Co is absent (see Supplemental Information for the detailed analysis). The example of a second harmonic Hall voltage measurement ($V_{2\omega}$)²⁶ as a function of the in-plane magnetic field angle (ϕ) in the Co(3)/Pt(5) bilayer presented in Fig. 2(c) exhibits a characteristic dependence that was fitted with Eq:

$$V_{2\omega} = -V_B \cos \phi \cos 2\phi - V_A \cos \phi \quad (1)$$

where V_B and V_A are the amplitudes of the terms proportional to the planar and anomalous Hall effects (AHE). The amplitude of the AHE was determined from a separate measurement performed in the perpendicular orientation (H along the z axis). Based on the linear fit of the V_B vs. the reciprocal of the effective field, the amplitude of the damping-like effective field was calculated - Fig. 2(d). The spin Hall efficiency ξ_{DL} was calculated using the formula²⁷:

$$\xi_{\text{DL}} = \frac{\mu_0 M_S t_{\text{Co}} H_{\text{DL}}}{j\hbar/2e} \quad (2)$$

The value $\xi_{\text{DL}} = 0.14$ was obtained with a negligible contribution of the field-like term, similar to our previous studies²⁸.

Apart from the SOT, the top Co/Pt bilayer also exhibits anisotropic magnetoresistance (AMR) and spin Hall magnetoresistance (SMR). In order to separate them, the angular dependence of the resistance in the α , β and γ planes was measured²⁹ and analysed (see Supplemental Information).

C. Tunneling magnetoresistance and electroresistance

Next, we proceed to the analysis of the tunneling properties of the fabricated devices. Apart from the AMR and SMR, the MFTJ is also characterized by TMR and TER, while in the bottom LSMO electrode colossal magnetoresistance (CMR) is present. In order to separate between these effects, different measurement configurations and temperatures were employed. The AMR/SMR was measured using only the top electrodes, while the CMR was determined with the current flowing only through the bottom electrode. CMR effect is dominating at temperatures close to the Curie temperature (between 300-350 K) and at higher magnetic fields^{30,31} (see supplemental materials). The TMR and TER were measured with

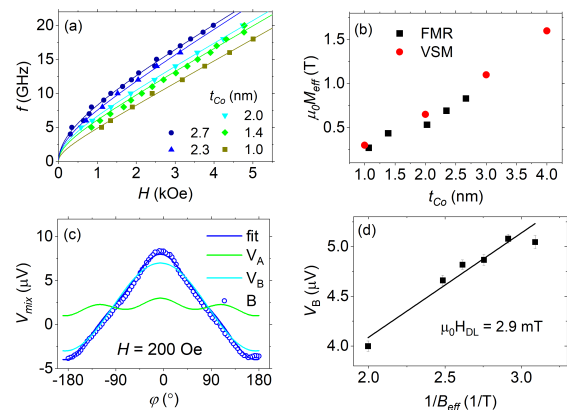


FIG. 2: Magneto-transport characterization of Co-Pt top bilayer. Resonance frequency f vs. external magnetic field H (a) and the extracted effective magnetization of Co as a result of fitting theoretical f vs. H dependence using a Kittel formula (b). The data obtained from the VSM measurements on the reference Co/Pt bilayers are also shown. An example of angular dependence of the second-harmonic Hall voltage for $H = 200$ Oe together with a fit representing field-like term V_A and damping-like term V_B (c) for the devices with $t_{\text{Co}} = 2$ nm. The amplitude of the damping-like effective field voltage as a function of the inverse effective magnetic field induction enables damping-like effective field calculation (d).

the current tunneling through the BTO ferroelectric barrier. Unlike in our previous work on Fe/BTO/LSMO MFTJ¹⁷, the TMR is absent at room temperature, similar to other studies on Co/BTO structures³²⁻³⁴. The pseudo-spin valve behaviour in the R vs. H dependencies starts to be visible at $T < 200$ -260 K (depending on the devices) - Fig. 3(a). The TMR ratio depends weakly on temperature in the range between 10 and 100 K, and similar behaviour has been already reported in the tunnel devices with asymmetric ferromagnetic electrodes³⁵. At higher temperatures the TMR decreases and is not present at room temperature. Nevertheless, the use of a slightly thicker BTO barrier, with respect to our previous studies, enabled us to increase the TER ratio from one order of magnitude at room temperature up to four orders of magnitude at $T = 10$ K - Fig. 3(b-c). We note that there is a certain degree of asymmetry in the TER hysteresis loop, which may originate from: not-fully switched ferroelectric polarization³⁶, an asymmetry in the charge current flow in both ferroelectric states, or different work functions of the electrons in the two different interfaces of BTO³⁷. We were able to measure the TMR only in a low resistance state. In the high-resistance polarity state of the BTO the tunneling current is reduced significantly and prevents low-noise measurements³⁸.

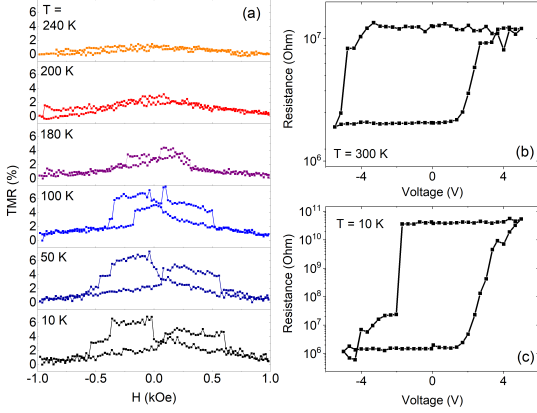


FIG. 3: The tunneling properties of the MFTJ with $t_{\text{Co}} = 2$ nm. The TMR is measured at temperatures below 200 K. At higher temperatures, only the remaining CMR originating from the bottom LSMO electrode is present (a). The TER ratio increases from one order of magnitude at $T = 300$ K (b) up to four orders of magnitude at $T = 10$ K (c).

D. Magnetization dynamics

Finally, we move on to the discussion of the temperature dependence of the SOT-FMR. The room temperature measurements revealed only the peak from the Co layer, as expected in the two-point in-plane measurement configuration. The dependence of the resonance field on the excitation frequency was analyzed using the model:

$$f(H) = \frac{\gamma}{2\pi} \sqrt{H(H + M_{\text{eff}})} \quad (3)$$

where γ is the gyromagnetic ratio, $M_{\text{eff}} = M_S - 2K/\mu_0 M_S$ is the effective magnetization, M_S is saturation magnetization and K is the perpendicular magnetic anisotropy³⁹ determined by the vibrating sample magnetometry (VSM) - see supplemental information. Both the evolution of the resonance frequency and the linewidth as a function of the magnetic field agree well with the magnetization dynamics of Co - Fig. 4(a). Surprisingly, the SOT-FMR measurements performed below room temperature revealed an interesting feature of the MFTJ. With decreasing temperature the Co-peak intensity decreases and an additional, sharper peak shows up - Fig. 4(b). It starts to be noticeable below room temperature and dominates the spectrum at temperatures below 100 K. Both the linewidth and the peak's resonance magnetic field dependence on the frequency suggest that the signal comes from the LSMO bottom electrode, which is not obvious from the excitation of the Co/Pt bilayer alone. The most possible scenario of the origin of the LSMO peak is the following. The RF Oersted field associated with a current flow induces the precession of LSMO magnetization, which due to the spin-pumping effect⁴⁰, induces

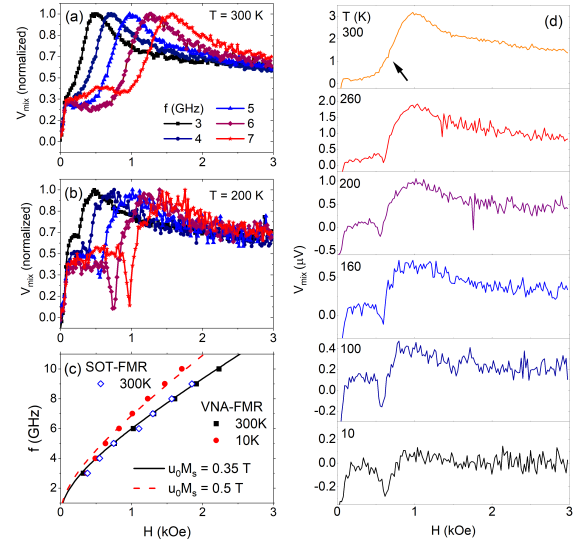


FIG. 4: The FMR measurements summary. At room temperature, only the broad peak originating from Co ($t_{\text{Co}} = 2$ nm) is visible (a). The measurements of the SOT-FMR spectra at $T = 200$ K performed at different excitation frequencies reveal two resonance fields (b). The evolution of the resonance frequency vs. field for room temperatures and 10 K measured using the inductive (VNA-FMR) and electrical (SOT-FMR) methods. The lines correspond to the effective magnetization of $\mu_0 M_{\text{eff}} = 0.35$ T (solid) and $\mu_0 M_{\text{eff}} = 0.5$ T at (dashed) (c). The FMR measurements at constant $f = 5$ GHz performed with decreasing temperature reveal the emergence of the second peak (d). An arrow indicates a possible position of the low-intensity, narrow linewidth peak at room temperature.

the spin-current flow in the vertical direction through the BTO barrier. Such a spin current generates a DC voltage in the Co/Pt bilayer as a result of the inverse spin Hall effect (ISHE)⁴¹. We would like to point out that: SOT-FMR, VNA-FMR and SOT components determined using the harmonic Hall voltage measurements as well as TMR and TER study were performed in the same device. Spin pumping across an insulator has already been reported in an Fe/MgO/Pt trilayer system and was explained by the combination of the rectification and the ISHE, which is possible due to the exchange interaction manifested by the spin mixing conductance⁴². This DC voltage is added to the mixing voltage present due to the conventional SOT-FMR measurement and, as a result, two resonance peaks can be visible in the field-spectrum. We note that the Curie temperature of LSMO is above room temperature, around $T = 350$ K. Moreover, close to room temperature the effective magnetization of LSMO and Co are similar. Therefore, it is also possible that two resonance peaks converge into a single one at $T = 300$ K. The magnetization dynamics of the unpatterned LSMO measured in the same sample using the

VNA-FMR shows a clear signal at room temperature - Fig. 4(c). By carefully analysing the SOT-FMR spectra at room temperature, one can also see a reminiscence of the LSMO peak, which is indicated by an arrow in 4(d). Altogether, we conclude that in the MFTJ there is an efficient spin current tunneling between Co and LSMO via BTO. Nevertheless, we were not able to observe any dependence of the LSMO or Co magnetization dynamics on the BTO polarization, unlike in the recent work on GeTe³⁷.

IV. SUMMARY

In summary, the magnetotransport properties of a Pt/Co/BTO/LSMO multiferroic tunnel junction were studied. The coexistence of anisotropic, colossal, spin-Hall and tunneling magnetoresistance was found, which were separated by different measurement configurations, symmetries and temperatures. The Pt/Co bilayer is characterized by a moderate spin-Hall angle, which enables magnetization dynamics excitation using the spin-orbit torque. Interestingly, at low temperatures an additional resonance is present, which most likely originates from the combination of the spin pumping in LSMO and the inverse-spin Hall effect in Pt/Co. Furthermore,

the tunneling electroresistance increases with decreasing temperature reaching more than four orders of magnitude at $T = 10\text{K}$. A high TER state prevents the measurement of the TMR and magnetization dynamics at lower temperatures.

Acknowledgments

We would like to thank Krzysztof Grochot for his help with data analysis and Marcin Sikora and Stanisław Łazarski for the technical expertise and help in the magnetization measurements. The research was carried out thanks to the financial support of the National Science Centre, Poland (grant No. 2017/27/N/ST5/01635) and the program “Excellence initiative research university” for the AGH University of Science and Technology. J.P. was partly supported by the EU Project POWR.03.02.00-00-I004/16. W.S. acknowledges grant No. 2021/40/Q/ST5/00209 from the National Science Centre, Poland and financial support from Polish National Agency for Academic Exchange (PPN/BEK/2020/1/00118/DEC/1). F.C. acknowledges funding by the Spanish MICINN (Project No. PID 2021-1225110B-I00) and Maria de Maeztu Units of Excellence Programme No. CEX2020-001038-M.

* Electronic address: skowron@agh.edu.pl

- ¹ S. Tehrani, J. Slaughter, E. Chen, M. Durlam, J. Shi, and M. DeHerrn, *IEEE Transactions on Magnetics* **35**, 2814 (1999).
- ² B. Dieny, I. L. Prejbeanu, K. Garello, P. Gambardella, P. Freitas, R. Lehndorff, W. Raberg, U. Ebels, S. O. Demokritov, J. Akerman, et al., *Nature Electronics* **3**, 446 (2020).
- ³ J. Slonczewski, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **159**, L1 (1996), ISSN 0304-8853, URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304885396000625>.
- ⁴ A. Manchon and S. Zhang, *Phys. Rev. B* **79**, 094422 (2009), URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.094422>.
- ⁵ S. Manipatruni, D. E. Nikonov, C.-C. Lin, T. A. Gosavi, H. Liu, B. Prasad, Y.-L. Huang, E. Bonturim, R. Ramesh, and I. A. Young, *Nature* **565**, 35 (2019), ISSN 1476-4687, URL <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0770-2>.
- ⁶ Y.-H. Chu, L. W. Martin, M. B. Holcomb, M. Gajek, S.-J. Han, Q. He, N. Balke, C.-H. Yang, D. Lee, W. Hu, et al., *Nature Materials* **7**, 478 (2008), ISSN 1476-4660, URL <https://doi.org/10.1038/nmat2184>.
- ⁷ J. T. Heron, J. L. Bosse, Q. He, Y. Gao, M. Trassin, L. Ye, J. D. Clarkson, C. Wang, J. Liu, S. Salahuddin, et al., *Nature* **516**, 370 (2014), ISSN 1476-4687, URL <https://doi.org/10.1038/nature14004>.
- ⁸ V. T. Pham, I. Groen, S. Manipatruni, W. Y. Choi, D. E. Nikonov, E. Sagasta, C.-C. Lin, T. A. Gosavi, A. Marty, L. E. Hueso, et al., *Nature Electronics* **3**, 309 (2020), ISSN 2520-1131, URL <https://doi.org/10.1038/s41928-020-0395-y>.

- ⁹ A. Manchon, H. C. Koo, J. Nitta, S. M. Frolov, and R. A. Duine, *Nature Materials* **14**, 871 (2015), ISSN 1476-4660, URL <https://doi.org/10.1038/nmat4360>.
- ¹⁰ T. Mikolajick, C. Dehm, W. Hartner, I. Kasko, M. Kastner, N. Nagel, M. Moert, and C. Mazure, *Microelectronics Reliability* **41**, 947 (2001), ISSN 0026-2714, URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002627140100049X>.
- ¹¹ S. Cho, S.-h. C. Baek, K.-D. Lee, Y. Jo, and B.-G. Park, *Scientific Reports* **5**, 14668 (2015), ISSN 2045-2322, URL <http://www.nature.com/articles/srep14668>.
- ¹² M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzehouane, J. Fontcuberta, A. Barthélémy, and A. Fert, *Nature Materials* **6**, 296 (2007), ISSN 1476-4660, URL <https://doi.org/10.1038/nmat1860>.
- ¹³ G. Radaelli, D. Gutiérrez, M. Qian, I. Fina, F. Sánchez, L. Baldrati, J. Heidler, C. Piamonteze, R. Bertacco, and J. Fontcuberta, *Advanced Electronic Materials* **2**, 1600368 (2016), ISSN 2199160X, URL <http://doi.wiley.com/10.1002/aelm.201600368>.
- ¹⁴ M. Fang, Y. Wang, H. Wang, Y. Hou, E. Vetter, Y. Kou, W. Yang, L. Yin, Z. Xiao, Z. Li, et al., *Nature Communications* **11**, 2627 (2020), ISSN 2041-1723, URL <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16401-7>.
- ¹⁵ L. Liu, T. Moriyama, D. C. Ralph, and R. A. Buhrman, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 036601 (2011), URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.106.036601>.
- ¹⁶ M. Huijben, L. W. Martin, Y.-H. Chu, M. B. Holcomb, P. Yu, G. Rijnders, D. H. A. Blank, and R. Ramesh, *Phys. Rev. B* **78**, 094413 (2008), URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.094413>.

- [doi/10.1103/PhysRevB.78.094413](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.094413).
- ¹⁷ J. Pawlak, W. Skowroński, A. Żywczak, and M. Przybylski, *Advanced Electronic Materials* **8**, 2100574 (2022), <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/aelm.202100574>, URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aelm.202100574>.
 - ¹⁸ J. Pawlak, A. Żywczak, G. Szwachta, J. Kanak, M. Gajewska, and M. Przybylski, *Acta Physica Polonica A* **133**, 548 (2018), ISSN 0587-4246, 1898-794X, URL <http://przybrwn.icm.edu.pl/APP/PDF/133/app133z3p066.pdf>.
 - ¹⁹ J. Pawlak, A. Żywczak, J. Kanak, and M. Przybylski, *Materials* **13** (2020), ISSN 1996-1944, URL <https://www.mdpi.com/1996-1944/13/18/4148>.
 - ²⁰ J. Pawlak, M. Przybylski, and Z. Mitura, *Materials* **14** (2021), ISSN 1996-1944, URL <https://www.mdpi.com/1996-1944/14/22/7077>.
 - ²¹ C. O. Avci, K. Garello, M. Gabureac, A. Ghosh, A. Fuhrer, S. F. Alvarado, and P. Gambardella, *Phys. Rev. B* **90** (2014), URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.224427>.
 - ²² A. A. Tulapurkar, Y. Suzuki, A. Fukushima, H. Kubota, H. Maehara, K. Tsunekawa, D. D. Djayaprawira, N. Watanabe, and S. Yuasa, *Nature* **438**, 339 (2005), ISSN 1476-4687, URL <https://doi.org/10.1038/nature04207>.
 - ²³ S. Łazarski, W. Skowroński, K. Grochot, W. Powroźnik, J. Kanak, M. Schmidt, and T. Stobiecki, *Phys. Rev. B* **103**, 134421 (2021), URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.103.134421>.
 - ²⁴ S. Łazarski, W. Skowroński, J. Kanak, L. Karwacki, S. Ziętek, K. Grochot, T. Stobiecki, and F. Stobiecki, *Phys. Rev. Applied* **12**, 014006 (2019), URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevApplied.12.014006>.
 - ²⁵ L. Liu, T. Moriyama, D. C. Ralph, and R. A. Buhrman, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 036601 (2011), URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.106.036601>.
 - ²⁶ M. Hayashi, J. Kim, M. Yamanouchi, and H. Ohno, *Phys. Rev. B* **89**, 144425 (2014), URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.144425>.
 - ²⁷ C.-F. Pai, Y. Ou, L. H. Vilela-Leão, D. C. Ralph, and R. A. Buhrman, *Phys. Rev. B* **92**, 064426 (2015), URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.064426>.
 - ²⁸ W. Skowroński, K. Grochot, P. Rzeszut, S. Łazarski, G. Gajoch, C. Wórek, J. Kanak, T. Stobiecki, J. Langer, B. Ocker, et al., *IEEE Transactions on Electron Devices* **68**, 6379 (2021).
 - ²⁹ M. Althammer, S. Meyer, H. Nakayama, M. Schreier, S. Altmannshofer, M. Weiler, H. Huebl, S. Geprägs, M. Opel, R. Gross, et al., *Phys. Rev. B* **87**, 224401 (2013), URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.224401>.
 - ³⁰ S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen, *Science* **264**, 413 (1994), ISSN 0036-8075, <https://science.sciencemag.org/content/264/5157/413.full.pdf>, URL <https://science.sciencemag.org/content/264/5157/413>.
 - ³¹ R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993), URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.71.2331>.
 - ³² V. Garcia and M. Bibes, *Nature Communications* **5**, 4289 (2014), ISSN 2041-1723, URL <http://www.nature.com/articles/ncomms5289>.
 - ³³ H. J. Mao, P. X. Miao, J. Z. Cong, C. Song, B. Cui, J. J. Peng, F. Li, G. Y. Wang, Y. G. Zhao, Y. Sun, et al., *Journal of Applied Physics* **116**, 053703 (2014), ISSN 0021-8979, 1089-7550, URL <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4892592>.
 - ³⁴ S. Valencia, A. Crassous, L. Bocher, V. Garcia, X. Moya, R. O. Cherifi, C. Deranlot, K. Bouzehouane, S. Fusil, A. Zobelli, et al., *Nature Materials* **10**, 753 (2011), ISSN 1476-4660, URL <https://doi.org/10.1038/nmat3098>.
 - ³⁵ L. Yuan, S. H. Liou, and D. Wang, *Phys. Rev. B* **73**, 134403 (2006), URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.134403>.
 - ³⁶ A. Hershkovitz, F. Johann, M. Barzilay, A. Hendler Avidor, and Y. Ivry, *Acta Materialia* **187**, 186 (2020), ISSN 1359-6454, URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645420300768>.
 - ³⁷ S. Varotto, L. Nessi, S. Cecchi, J. Sławińska, P. Noël, S. Petrò, F. Fagiani, A. Novati, M. Cantoni, D. Petti, et al., *Nature Electronics* **4**, 740 (2021), ISSN 2520-1131, URL <https://doi.org/10.1038/s41928-021-00653-2>.
 - ³⁸ J. Tornos, F. Gallego, S. Valencia, Y. H. Liu, V. Rouco, V. Lauter, R. Abrudan, C. Luo, H. Ryll, Q. Wang, et al., *Phys. Rev. Lett.* **122**, 037601 (2019), URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.122.037601>.
 - ³⁹ J. M. Shaw, H. T. Nembach, T. J. Silva, and C. T. Boone, *Journal of Applied Physics* **114**, 243906 (2013), URL <https://doi.org/10.1063/1.4852415>.
 - ⁴⁰ O. Mosendz, J. E. Pearson, F. Y. Fradin, G. E. W. Bauer, S. D. Bader, and A. Hoffmann, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 046601 (2010), URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.104.046601>.
 - ⁴¹ E. Saitoh, M. Ueda, H. Miyajima, and G. Tatara, *Applied Physics Letters* **88**, 182509 (2006), <https://doi.org/10.1063/1.2199473>, URL <https://doi.org/10.1063/1.2199473>.
 - ⁴² L. Mihalceanu, S. Keller, J. Greser, D. Karfaridis, K. Simeonidis, G. Vourlias, T. Kehagias, A. Conca, B. Hillebrands, and E. T. Papaioannou, *Applied Physics Letters* **110**, 252406 (2017), URL <https://doi.org/10.1063/1.4989678>.

Supplemental Information

Spin Hall Induced Magnetization Dynamics in Multiferroic Tunnel Junction

Jakub Pawlak,^{1,2} Witold Skowroński,^{3,4,†} Piotr Kuswik,⁵ Marta Gajewska,² Felix Casanova,^{4,6} and Marek Przybylski^{1,2}

¹AGH University of Science and Technology, Faculty of Physics and Applied Computer Science, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland

²AGH University of Science and Technology, Academic Centre for Materials and Nanotechnology, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland

³AGH University of Science and Technology, Institute of Electronics, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland

⁴CIC nanoGUNE BRTA, 20018 Donostia-San Sebastian, Basque Country, Spain

⁵Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences, ul. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań, Poland

⁶KERBASQUE, Basque Foundation for Science, 48009 Bilbao, Basque Country, Spain

† Electronic address: skowron@agh.edu.pl

S1 Multilayer structure

The growth of LSMO and BTO layers on the STO substrate was accomplished using the pulsed laser deposition (PLD) tool equipped with a reflection high-energy electron diffractometer (RHEED). The oscillation of the RHEED's reflex intensity during the BTO deposition presented in Figure S1. proves the epitaxial growth in the layer-by-layer mode, similar to our recent work [R1]. This is also a proof that high crystalline quality perovskite layers are achievable in the PLD system. As explained in the main text, the remaining layers were deposited using the magnetron sputtering method. The amorphous Al₂O₃ insulator was sputter deposited in Ar atmosphere from the Al target in the addition of O. The Co and Pt layers were deposited in Ar atmosphere in a system equipped with a moving shutter, as reported in [R2]. Transmission electron microscopy images together with energy dispersive X-ray spectroscopy maps are presented in Fig. 1 in the main part of the article. The contact electrodes made of Ti and Au were also sputtered in Ar.

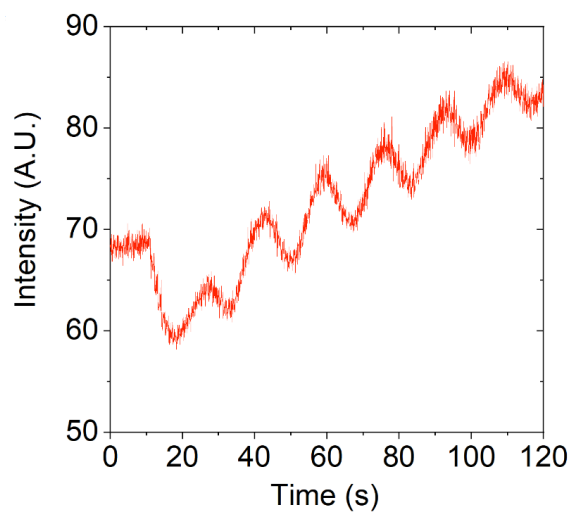


Figure S1. Intensity oscillation of the RHEED reflexion during BTO deposition in the PLD system.

S2 Magnetic anisotropy

The measurements of the Anomalous Hall Effect (AHE) were carried out using a rotating probe station with a four-point transverse configuration and an external magnetic field applied perpendicular to the sample plane. From the saturation of the AHE voltage, one can determine the value of the anisotropy magnetic field (H_A) - Fig. S2.

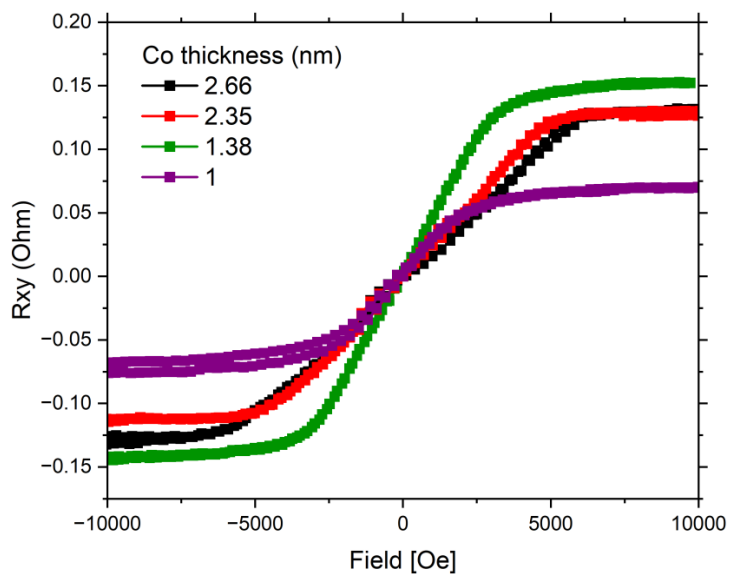


Figure S2. AHE voltage as a function of the perpendicular magnetic field for devices with different thicknesses of Co.

S3 Magnetoresistance

The multiferroic tunnel junctions that we designed exhibit several magnetoresistance phenomena, including AMR, SMR, TMR, and CMR. To determine each of them separately, different measurement geometries are needed. In order to separate AMR from SMR, the angular dependencies of the longitudinal magnetoresistance (R_{xx}) were measured. R_{xx} vs. the magnetic field angle in different planes was evaluated using the model presented in [R3], which allows to calculate the ratio of the two magnetoresistances as $SMR/AMR=-1.8$ - Figure S3.

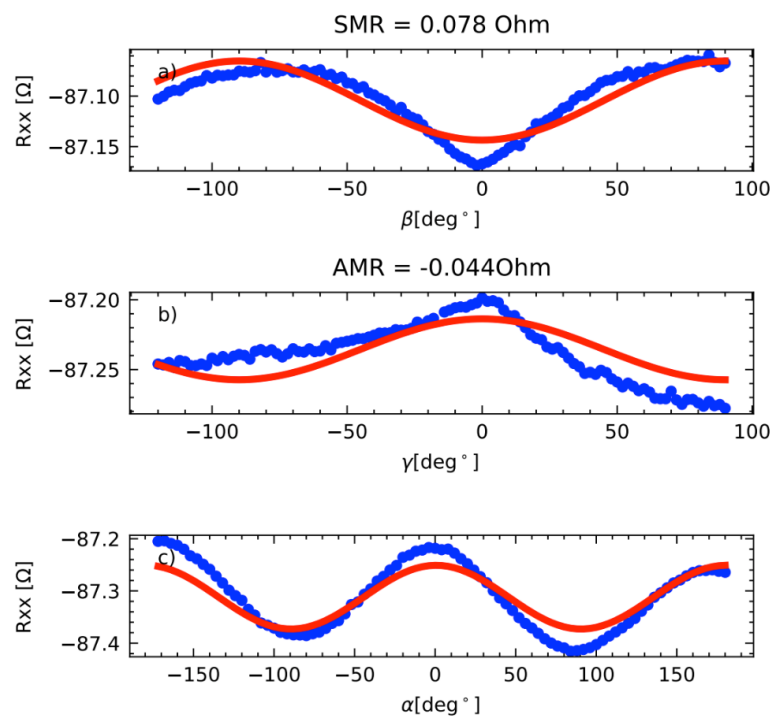


Figure S3. Example of the longitudinal resistance R_{xx} of the Pt(5)/Co(2.4) bilayer vs. the angle in different planes (α , β , γ - as denoted in Ref [R1]) measured in the external magnetic $H = 7000$ Oe.

The R_{xx} vs. the in-plane magnetic field of the Co/Pt bilayer was found to be little dependent on the temperature – Fig. S4. Therefore, the decrease in the intensity of the SOT-FMR peak assigned to the Co cannot be explained by changes of the magnetoresistance but rather by an increase of the perpendicular magnetic anisotropy with decreasing temperature.

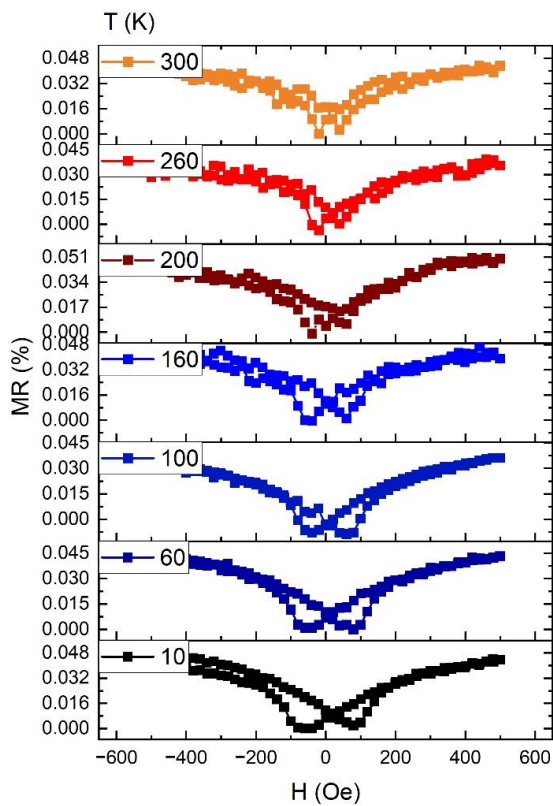


Figure S4. Magnetoresistance of the Pt(5)/Co(2.4) bilayer vs the in-plane magnetic field applied along the long axis of the Hall bar measured at different temperatures.

The last magnetoresistance effect present in our MFTJ, i.e., CMR, was measured in the bottom electrode alone at room temperature, and exhibited typical isotropic behaviour with an in-plane magnetic field – Fig. S5.

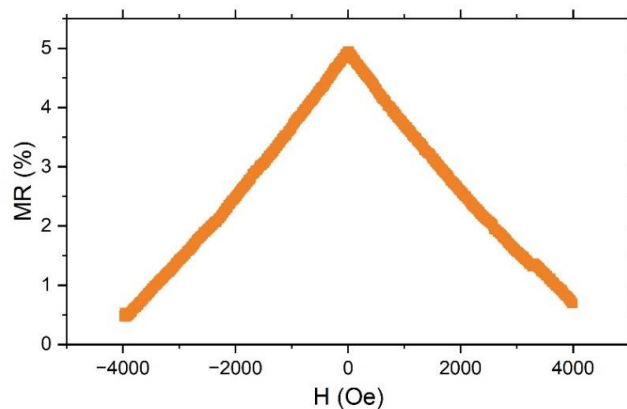


Figure S5. CMR of the bottom LSMO electrode vs the in-plane magnetic field measured at room temperature.

S4 Magnetic dynamics

The performed SOT-FMR measurements allowed to determine not only the effective magnetization in relation to the Co thickness (resulting from the Kittel formula fitting) presented in the main text but also the effective damping constant, which increased with the decreasing thicknesses of the ferromagnetic layer. This is in agreement with the previous reports [R4].

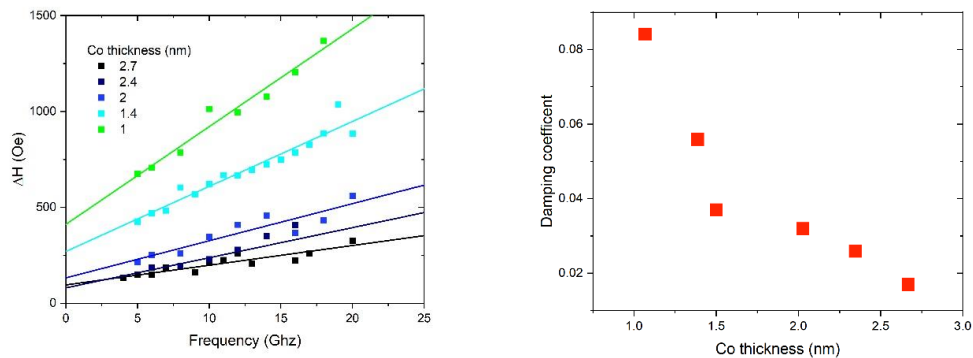


Figure S6. Dependence of the FMR linewidth on the frequency for different Co thicknesses and the extracted damping constant based on the SOT-FMR measurements.

S4 Vibrating sample magnetometry

To double check the effective magnetization derived from the FMR measurement, we have performed vibrating sample magnetometry (VSM) measurement of the reference Co/Pt bilayers of different Co thickness in two magnetic field configurations: in-plane and perpendicular. Figure S7 presents the magnetization vs. magnetic field and derived saturation, effective magnetization and the perpendicular magnetic anisotropy energy. Values agree well with the ones obtained from the FMR.

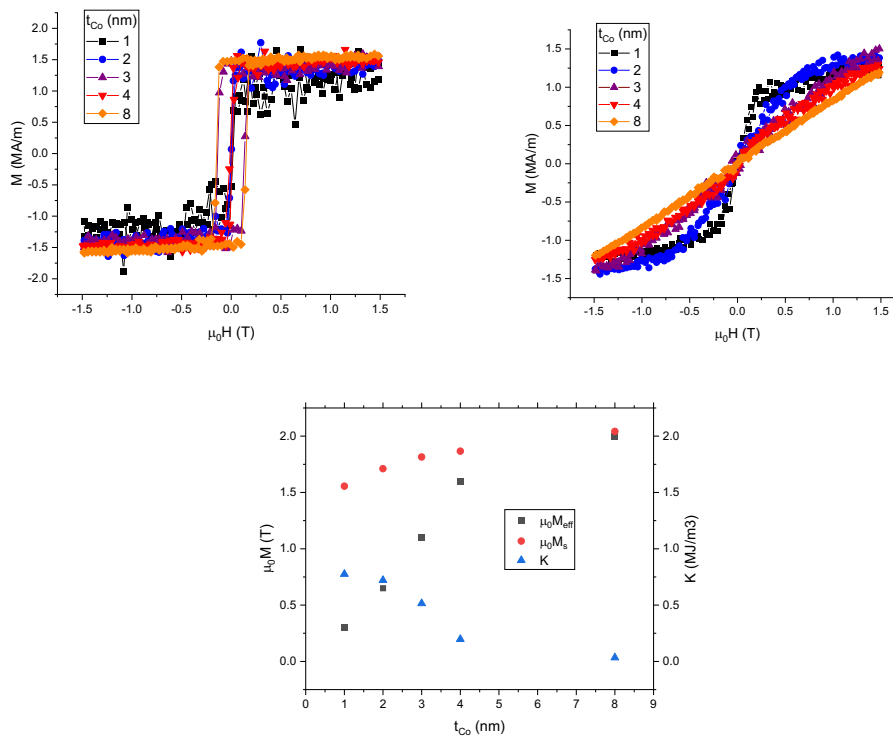


Fig. S7. Magnetometer measurement of the reference Co/Pt bilayers of different Co thickness in in-plane (left) and perpendicular (right) magnetic field. Bottom panel present saturation and effective magnetization of samples with different thickness of Co together with perpendicular magnetic anisotropy energy derived from the VSM measurements.

References

- [R1] - J. Pawlak, W. Skowroński, A. Żywczak, and M. Przybylski, *Advanced Electronic Materials* 8, 2100574 (2022)
- [R2] - S. Łazarski, W. Skowroński, J. Kanak, L. Karwacki, S. Ziętek, K. Grochot, T. Stobiecki, and F. Stobiecki, *Phys. Rev. Applied* 12, 014006 (2019)
- [R3] – S. Cho, S.-H. Ch. Baek, K.-D. Lee, Y. Jo and B.-G. Park, *Scientific Reports* 5, 14668 (2015)
- [R4] – M. Frankowski, J. Chęciński, W. Skowroński, and T. Stobiecki, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 429, 11 (2017)

6. Konkluzje i perspektywy

Na początku rozdziału podsumowującego rozprawę doktorską należy przypomnieć główny cel pracy jakim było uzyskanie multiferroicznych złącz o czterech stanach oporowych (z efektem tunelowego magnetooporu oraz tunelowego elektrooporu) działające w temperaturze pokojowej, do których sterowania nie jest konieczne pole magnetyczne. Badania tego typu złącz mają na celu ich przyszłe zastosowania w pamięciach komputerowych nowego typu.

Zaprezentowane badania poruszają zagadnienia rozciągające się od spraw technologicznych, takich jak optymalizacja procesów przygotowania podłoża i osadzania warstw, poprzez badania materiałowe wielowarstwowych struktur, po opracowanie procesu nanostrukturyzacji i badania złączy tunelowych, mające potencjał aplikacyjny.

Jako materiały użyte do wytworzenia multiferroicznych złączy tunelowych wybrano perowskitowe: LSMO (ferromagnetyczne elektrody) oraz BTO (ferroelektryczna bariera tunelowa), a jako podłoże STO. Powodem ich wyboru były własności jakie wykazują – LSMO jest ferromagnetycznym (w temperaturze pokojowej) półmetalem o wysokiej polaryzacji spinowej, BTO jest ferroelektrykiem. Aby zachowywały swoje cechy warstwy te muszą posiadać dobrze uporządkowaną strukturę krystaliczną. Z tego powodu wybór tych materiałów należy rozpatrywać całościowo z uwzględnieniem koniecznego epitaksjalnego wzrostu jednej warstwy na drugiej. Podejmując badania, w pierwszej kolejności przyłożono szczególną uwagę do technologicznych aspektów przygotowania podłoża i procesu osadzania wielowarstwowych struktur.

Jednym z wniosków wyciągniętych z przeprowadzonych badań jest przydatność techniki RHEED, w którą często wyposażone są systemy PLD, w koniecznej i czasochłonnej optymalizacji procesu wytwarzania perowskitowych wielowarstw. W szczególności RHEED można wykorzystać do kontroli jakości powierzchni podłoża oraz do napyłanych warstw (także między kolejnymi etapami osadzania struktur wielowarstwowych). Pokazano, że odpowiednia preparatyka pozwala uzyskać wielowarstwowe perowskitowe supersieci o ostrych interfejsach, także w systemach nie wykazujących ultra-wysokiej próżni.

Perowskity wykazują dużą zmienność własności magnetycznych i transportowych (przejścia fazowe metal-izolator, ferromagnetyk-antyferromagnetyk, etc.) w zależności od parametrów takich jak: stechiometria naprężenia, temperatura. Z jednej strony stanowi to dodatkową trudność w procesie optymalizacji wytwarzania, a także w analizie porównawczej z danymi literaturowymi. Z drugiej umożliwia dostosowanie własności warstwy LSMO do konkretnych potrzeb aplikacyjnych. Ze względu na liczbę istotnych parametrów niezbędne jest wykorzystanie w tym celu obliczeń DFT.

Zjawiska występujące w LSMO nadal nie zostały w pełni teoretycznie wyjaśnione. Do interpretacji zjawisk dotyczących perowskitów konieczne jest zastosowanie szerokiego

spektrum technik badawczych, jak użyte w tej pracy eksperymentalne techniki: AFM, VSM, XRR, XRD, TEM, RHEED, EBSD/FSD, FMR etc. oraz teoretycznych: zastosowanie modeli fenomenologicznych (w kontekście CMR), teoretycznych (w kontekście anizotropii na tarasach), symulacji XRD (supersieci) czy obliczeń DFT (magnetoopór).

Zaprezentowane w tej pracy badania materiałowe dotyczą m.in. wpływu przygotowania podłoży i warunków osadzania na własności magnetyczne LSMO. Zaadaptowany model wyjaśnia związek anizotropii magnetycznej z kierunkiem tarasów za pomocą rozkładu ładunków w interfejsie. Jak pokazano efekt ten silnie zależy od warunków tlenowych podczas osadzania.

Ponadto zbadano właściwości magnetyczne, transportowe i magnetoopór LSMO w strukturach wielowarstwowych. Wpływ cienkowarstwowych buforów jest szczególnie istotny pod kątem wykorzystania warstw do złącz tunelowych (w których górna elektroda nie rośnie bezpośrednio na podłożu). Obserwowane duże zmiany własności (kilkukrotnie większa koercja, opór czy magnetoopór próbek LSMO na buforze MgO względem LSMO/STO) wiązano z powstałymi naprężeniami. Wyniki eksperymentalne porównano z obliczeniami DFT, a w analizie wyników zastosowano model fenomenologiczny. Możliwa interpretacja obserwowanych zjawisk jest następująca: bufory powodują naprężenia, które zniekształcają oktaedr tlenu w strukturze perowskitu, a co za tym idzie zmieniają kąty i odległości wiązań Mn-O-Mn. One z kolei odpowiadają za mechanizmy podwójnej wymiany, nadwymiany etc., określając charakter przewodnictwa oraz uporządkowania magnetycznego materiału. Zmieniają się więc energie elektronowe antyferromagnetycznego stanu półprzewodnikowego oraz ferromagnetycznego stanu przewodzącego w zależności od naprężeń (buforu). Różnica energii między tymi uporządkowaniami może wpływać na wartość oporu, a także na siłę wpływu pola magnetycznego. Właściwości magnetotransportowe LSMO w strukturach wielowarstwowych wymagają jednak dalszych badań w celu ich lepszego zrozumienia.

W trakcie badań autor miał styczność także z innymi materiałami perowskitowymi, np. multiferroicznym BFO, a prowadzony przez autora przegląd literaturowy i ogólna wiedza z tego zakresu pozwalają stwierdzić rosnące zainteresowanie wysokiej jakości strukturami perowskitowymi, np. w postaci interfejsu LAO/STO, charakteryzującego się dwuwymiarowym gazem elektronowym.

Podczas badań nad złączami tunelowymi napotkano wyzwanie, jakim jest brak efektu TMR (zmiany oporu złącza w zależności od kierunku magnetyzacji elektrod) w złączach z elektrodą LSMO w temperaturze pokojowej. Brak tego efektu wiązany jest w literaturze z pogorszeniem polaryzacji spinowej LSMO w pobliżu interfejsu, prawdopodobnie na skutek samej preparatyki. Podjęto próby wytworzenia złącz: LSMO/BTO/LSMO oraz LSMO/BTO/MgO/LSMO, w którym dodatkowa warstwa MgO miała na celu zwiększenie efektu TER (zmiany oporu złącza w zależności od kierunku polaryzacji ferroelektrycznej). Niestety pomiary ujawniły brak TMR i TER w przypadku pierwszej próbki, duży TER i brak TMR charakteryzował drugą próbkę. Obie natomiast cechowały się niestabilnością pracy i przebiciami. Problem ten zidentyfikowano jako niszczące działanie trawienia

jonowego na epitaksjalne warstwy BTO i LSMO. Uniemożliwiło to także realizację złącza o podwójnej warstwie tunelowej, którego wytworzenie planowanego w ramach grantu Preludium. Być może dalsza optymalizacja tego procesu oraz zastosowanie innego trawienia, np. chemicznego, bądź korzystanie z systemu o wyższej czystości umożliwiłoby uzyskanie tego typu złącz.

Problem ten rozwiązano poprzez zastosowanie architektury złącz w postaci: metal-ferromagnetyk/BTO/LSMO oraz wykorzystanie procesu nanostrukturyzacji bez trawienia jonowego (zachowującego ciągłą warstwę dolnej elektrody oraz bariery tunelowej). Zamiast trawienia w celu nanostrukturyzacji górnej elektrody, kontaktów, laki i warstwy izolującej wykorzystano proces *lift-off* (co jest możliwe do wykonania, dla warstw, które można osadzać w temperaturze pokojowej). Asymetria złącza umożliwia duży efekt TER, a zachowanie lepszej jakości warstw tlenkowych przez eliminację trawienia może pozwoliło zwiększyć TMR.

Zaprezentowane wyniki badań złącza Fe/BTO/LSMO ukazują jedne z najwyższych wartości parametrów TER i TMR dla złącz z elektrodą LSMO w temperaturze pokojowej, choć TMR nadal pozostaje niewielki. Pokazano ponadto efektywne wzbudzenie dynamiki magnetyzacji elektrod. Może to umożliwić zastosowanie efektu STT do zmiany kierunku namagnesowania warstw bez konieczności użycia zewnętrznego pola magnetycznego.

Jako kontynuację tych badań przedstawiono wyniki dotyczące złącz Pt/Co/BTO/LSMO, w których zamiast efektu STT, gdzie prąd płynie przez złącze, wykorzystano efekt SOT, z prądem przepływającym jedynie przez górną elektrodę. Pozwala to ograniczyć zużycie energii i zwiększyć trwałość złącza. Zastosowanie efektu SOT było możliwe dzięki sprzężeniu spin-orbita w dwuwarstwie Pt/Co. Zaobserwowano także ciekawy efekt podczas pomiarów SOT-FMR – dodatkowy sygnał pochodzący od dolnej elektrody pomimo pomiarów jedynie górnej warstwy złącza. Efekt może być związany z pompowaniem spinowym w LSMO, indukowanym polem Oersteda oraz zachodzącym odwrotnym spinowym efekcie Halla w górnej elektrodzie. Wyjaśnienie zjawiska wymaga jednak dalszych badań.

Złącza tego typu mogą znaleźć zastosowania w pamięciach typu MRAM, sterowanych prądem spinowym. Są to nieulotne odmiany pamięci RAM, które potencjalnie mogą działać szybciej oraz zużywać mniej energii niż ich elektroniczne odpowiedniki.

Zaprezentowane w niniejszej pracy wyniki stanowią solidne fundamenty do kontynuacji badań nad złączami multiferroicznymi w centrum ACMiN. Mogłoby one dotyczyć urządzeń podobnych do zaprezentowanych złączy Pt/Co/BTO/LSMO. Widoczne jest w literaturze rosnące zainteresowanie strukturami łączącymi efekty spinowe z właściwościami multiferroicznymi. Jako przykład można przytoczyć koncepcję komórek pamięci MESO, zaprezentowaną w 2019 roku przez firmę Intel. Akronim pochodzi z angielskiego z wyrażenia Magnetoelectric Spin-Orbit Logic. Pomysł polega na stworzeniu komórki pamięci, w której informacja przechowywana jest jako kierunek magnetyzacji, zapis odbywa się z wykorzystaniem efektu magnetoelektrycznego lub

ferroelektrycznego, a odczyt z wykorzystaniem odwrotnego spinowego efektu Halla. Jedną z zalet tego rozwiązania jest jej łatwość adaptacji z klasyczną elektroniką, gdyż sygnałem wejściowym, jak i wyjściowy tego urządzenia jest klasyczny prąd ładunkowy. Konwersja z i do sygnału spinowego odbywa się wewnątrz samego urządzenia. Autor, opierając się na zdobytym doświadczeniu, uważa, że tego typu multiferroiczne struktury wykazujące efekty spinowe mogą w nieodległej przyszłości znaleźć zastosowanie w komercyjnej mikroelektronice.

7. Literatura

- [1] A. Hirohata *i in.*, „Review on spintronics: Principles and device applications”, *J. Magn. Magn. Mater.*, t. 509, s. 166711, wrz. 2020, doi: 10.1016/j.jmmm.2020.166711.
- [2] É. I. Rashba, „COMBINED RESONANCE IN SEMICONDUCTORS”, *Sov. Phys. Uspekhi*, t. 7, nr 6, s. 823–836, cze. 1965, doi: 10.1070/PU1965v007n06ABEH003687.
- [3] P. M. Tedrow i R. Meservey, „Spin-Dependent Tunneling into Ferromagnetic Nickel”, *Phys. Rev. Lett.*, t. 26, nr 4, s. 192–195, sty. 1971, doi: 10.1103/PhysRevLett.26.192.
- [4] M. Julliere, „Tunneling between ferromagnetic films”, *Phys. Lett. A*, t. 54, nr 3, s. 225–226, wrz. 1975, doi: 10.1016/0375-9601(75)90174-7.
- [5] M. Johnson i R. H. Silsbee, „Interfacial charge-spin coupling: Injection and detection of spin magnetization in metals”, *Phys. Rev. Lett.*, t. 55, nr 17, s. 1790–1793, paź. 1985, doi: 10.1103/PhysRevLett.55.1790.
- [6] M. N. Baibich *i in.*, *Phys Rev Lett*, t. 61, s. 2472, 1988.
- [7] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, i W. Zinn, „Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange”, *Phys. Rev. B*, t. 39, nr 7, s. 4828–4830, mar. 1989, doi: 10.1103/PhysRevB.39.4828.
- [8] S. Datta i B. Das, „Electronic analog of the electro-optic modulator”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 56, nr 7, s. 665–667, luty 1990, doi: 10.1063/1.102730.
- [9] S. Datta i B. Das, „Electronic analog of the electro-optic modulator”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 56, nr 7, Art. nr 7, luty 1990, doi: 10.1063/1.102730.
- [10] T. Kubacka *i in.*, „Large-Amplitude Spin Dynamics Driven by a THz Pulse in Resonance with an Electromagnon”, *Science*, t. 343, nr 6177, s. 1333–1336, mar. 2014, doi: 10.1126/science.1242862.
- [11] P. M. Tedrow i R. Meservey, „Spin Polarization of Electrons Tunneling from Films of Fe, Co, Ni, and Gd”, *Phys. Rev. B*, t. 7, nr 1, s. 318–326, sty. 1973, doi: 10.1103/PhysRevB.7.318.
- [12] G. Suchanek, „Tunnel Spin-Polarization of Ferromagnetic Metals and Ferrimagnetic Oxides and Its Effect on Tunnel Magnetoresistance”, *Electron. Mater.*, t. 3, nr 3, s. 227–234, lip. 2022, doi: 10.3390/electronicmat3030019.
- [13] M. Bowen *i in.*, „Nearly total spin polarization in La₂/3Sr₁/3MnO₃ from tunneling experiments”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 82, nr 2, s. 233–235, sty. 2003, doi: 10.1063/1.1534619.
- [14] Y. Xu, D. D. Awschalom, i J. Nitta, Red., *Handbook of Spintronics*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2016. doi: 10.1007/978-94-007-6892-5.
- [15] A. Anadón *i in.*, „Thermal Spin-Current Generation in the Multifunctional Ferrimagnet Ga_{0.6}Fe_{1.4}O₃”, *Phys. Rev. Appl.*, t. 18, nr 5, s. 054087, lis. 2022, doi: 10.1103/PhysRevApplied.18.054087.
- [16] M. Sato, S. Takayoshi, i T. Oka, „Laser-Driven Multiferroics and Ultrafast Spin Current Generation”, *Phys. Rev. Lett.*, t. 117, nr 14, s. 147202, wrz. 2016, doi: 10.1103/PhysRevLett.117.147202.
- [17] K. Ando, T. Yoshino, i E. Saitoh, „Optimum condition for spin-current generation from magnetization precession in thin film systems”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 94, nr 15, s. 152509, kwi. 2009, doi: 10.1063/1.3119314.
- [18] V. E. Demidov *i in.*, „Magnetic nano-oscillator driven by pure spin current”, *Nat. Mater.*, t. 11, nr 12, s. 1028–1031, grudz. 2012, doi: 10.1038/nmat3459.
- [19] Y. P. Feng *i in.*, „Prospects of spintronics based on 2D materials”, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, t. 7, nr 5, wrz. 2017, doi: 10.1002/wcms.1313.

- [20] M. A. Ruderman i C. Kittel, „Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons”, *Phys. Rev.*, t. 96, nr 1, s. 99–102, paź. 1954, doi: 10.1103/PhysRev.96.99.
- [21] T. Kasuya, „A Theory of Metallic Ferro- and Antiferromagnetism on Zener’s Model”, *Prog. Theor. Phys.*, t. 16, nr 1, s. 45–57, lip. 1956, doi: 10.1143/PTP.16.45.
- [22] K. Yosida, „Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys”, *Phys. Rev.*, t. 106, nr 5, s. 893–898, cze. 1957, doi: 10.1103/PhysRev.106.893.
- [23] I. Dzyaloshinsky, „A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics”, *J. Phys. Chem. Solids*, t. 4, nr 4, s. 241–255, sty. 1958, doi: 10.1016/0022-3697(58)90076-3.
- [24] T. Moriya, „Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism”, *Phys. Rev.*, t. 120, nr 1, s. 91–98, paź. 1960, doi: 10.1103/PhysRev.120.91.
- [25] C. R. H. Bahl, „Estimating the demagnetization factors for regular permanent magnet pieces”, *AIP Adv.*, t. 11, nr 7, s. 075028, lip. 2021, doi: 10.1063/5.0060897.
- [26] J. M. D. Coey, *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge: Cambridge University Press, 2009.
- [27] Y. Telepinsky, V. Mor, M. Schultz, Y.-M. Hung, A. D. Kent, i L. Klein, „Towards a six-state magnetic memory element”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 108, nr 18, s. 182401, maj 2016, doi: 10.1063/1.4948455.
- [28] L. Schubnikow i W. J. De Haas, „A New Phenomenon in the Change of Resistance in a Magnetic Field of Single Crystals of Bismuth”, *Nature*, t. 126, nr 3179, s. 500–500, paź. 1930, doi: 10.1038/126500a0.
- [29] Y.-T. Chen *i in.*, „Theory of spin Hall magnetoresistance (SMR) and related phenomena”, *J. Phys. Condens. Matter*, t. 28, nr 10, s. 103004, mar. 2016, doi: 10.1088/0953-8984/28/10/103004.
- [30] J. C. Slater, „A Simplification of the Hartree-Fock Method”, *Phys. Rev.*, t. 81, nr 3, s. 385–390, luty 1951, doi: 10.1103/PhysRev.81.385.
- [31] C. J. Cramer, *Essentials of computational chemistry: theories and models*, 2nd ed. Chichester, West Sussex, England ; Hoboken, NJ: Wiley, 2004.
- [32] P. Hohenberg i W. Kohn, „Inhomogeneous Electron Gas”, *Phys. Rev.*, t. 136, nr 3B, s. B864–B871, lis. 1964, doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [33] W. Kohn i L. J. Sham, „Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, *Phys. Rev.*, t. 140, nr 4A, s. A1133–A1138, lis. 1965, doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [34] J. S. Meena, S. M. Sze, U. Chand, i T.-Y. Tseng, „Overview of emerging nonvolatile memory technologies”, *Nanoscale Res. Lett.*, t. 9, nr 1, s. 526, grudz. 2014, doi: 10.1186/1556-276X-9-526.
- [35] M. Julliere, „Tunneling between ferromagnetic films”, *Phys. Lett. A*, t. 54, nr 3, Art. nr 3, wrz. 1975, doi: 10.1016/0375-9601(75)90174-7.
- [36] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, i R. Meservey, „Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film Tunnel Junctions”, *Phys. Rev. Lett.*, t. 74, nr 16, s. 3273–3276, kwi. 1995, doi: 10.1103/PhysRevLett.74.3273.
- [37] S. S. P. Parkin *i in.*, „Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers”, *Nat. Mater.*, t. 3, nr 12, s. 862–867, grudz. 2004, doi: 10.1038/nmat1256.
- [38] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, i K. Ando, „Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions”, *Nat. Mater.*, t. 3, nr 12, s. 868–871, grudz. 2004, doi: 10.1038/nmat1257.

- [39] T. Scheike *i in.*, „Exceeding 400% tunnel magnetoresistance at room temperature in epitaxial Fe/MgO/Fe(001) spin-valve-type magnetic tunnel junctions”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 118, nr 4, s. 042411, sty. 2021, doi: 10.1063/5.0037972.
- [40] S. Ikeda *i in.*, „Tunnel magnetoresistance of 604% at 300K by suppression of Ta diffusion in CoFeB/MgO/CoFeB pseudo-spin-valves annealed at high temperature”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 93, nr 8, Art. nr 8, sie. 2008, doi: 10.1063/1.2976435.
- [41] S. Ikeda *i in.*, „Tunnel magnetoresistance of 604% at 300K by suppression of Ta diffusion in CoFeB/MgO/CoFeB pseudo-spin-valves annealed at high temperature”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 93, nr 8, s. 082508, sie. 2008, doi: 10.1063/1.2976435.
- [42] C. Tiusan *i in.*, „Spin filtering effects in monocristalline Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions”, *Mater. Sci. Eng. B*, t. 126, nr 2-3, s. 112-119, sty. 2006, doi: 10.1016/j.mseb.2005.09.054.
- [43] J. Acharya, R. Goul, i J. Wu, „High Tunneling Magnetoresistance in Magnetic Tunnel Junctions with Subnanometer Thick Al₂O₃ Tunnel Barriers Fabricated Using Atomic Layer Deposition”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, t. 13, nr 13, s. 15738-15745, kwi. 2021, doi: 10.1021/acscami.0c03428.
- [44] R. Wood, „Future hard disk drive systems”, *J. Magn. Magn. Mater.*, t. 321, nr 6, s. 555-561, mar. 2009, doi: 10.1016/j.jmmm.2008.07.027.
- [45] S. Mangin, D. Ravelosona, J. A. Katine, M. J. Carey, B. D. Terris, i E. E. Fullerton, „Current-induced magnetization reversal in nanopillars with perpendicular anisotropy”, *Nat. Mater.*, t. 5, nr 3, s. 210-215, mar. 2006, doi: 10.1038/nmat1595.
- [46] S. Ikeda *i in.*, „A perpendicular-anisotropy CoFeB-MgO magnetic tunnel junction”, *Nat. Mater.*, t. 9, nr 9, s. 721-724, wrz. 2010, doi: 10.1038/nmat2804.
- [47] S. Manipatruni *i in.*, „Scalable energy-efficient magnetoelectric spin-orbit logic”, *Nature*, t. 565, nr 7737, s. 35-42, sty. 2019, doi: 10.1038/s41586-018-0770-2.
- [48] A. Hirohata *i in.*, „Review on spintronics: Principles and device applications”, *J. Magn. Magn. Mater.*, t. 509, s. 166711, wrz. 2020, doi: 10.1016/j.jmmm.2020.166711.
- [49] S. Bhatti, R. Sbiaa, A. Hirohata, H. Ohno, S. Fukami, i S. N. Piramanayagam, „Spintronics based random access memory: a review”, *Mater. Today*, t. 20, nr 9, s. 530-548, lis. 2017, doi: 10.1016/j.mattod.2017.07.007.
- [50] I. L. Prejbeanu *i in.*, „Thermally assisted MRAM”, *J. Phys. Condens. Matter*, t. 19, nr 16, s. 165218, kwi. 2007, doi: 10.1088/0953-8984/19/16/165218.
- [51] M. H. Kryder *i in.*, „Heat Assisted Magnetic Recording”, *Proc. IEEE*, t. 96, nr 11, s. 1810-1835, lis. 2008, doi: 10.1109/JPROC.2008.2004315.
- [52] L. Landau i E. Lifshitz, „On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies”, w *Perspectives in Theoretical Physics*, Elsevier, 1992, s. 51-65. doi: 10.1016/B978-0-08-036364-6.50008-9.
- [53] T. L. GILBERT, „A Lagrangian Formulation of the Gyromagnetic Equation of the Magnetization Field”, *Phys Rev*, t. 100, s. 1243, 1955.
- [54] T. L. Gilbert, „Classics in Magnetism A Phenomenological Theory of Damping in Ferromagnetic Materials”, *IEEE Trans. Magn.*, t. 40, nr 6, s. 3443-3449, lis. 2004, doi: 10.1109/TMAG.2004.836740.
- [55] J. C. Slonczewski, „Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier”, *Phys. Rev. B*, t. 39, nr 10, s. 6995-7002, kwi. 1989, doi: 10.1103/PhysRevB.39.6995.
- [56] M. D. Stiles i J. Miltat, „Spin-Transfer Torque and Dynamics”, w *Spin Dynamics in Confined Magnetic Structures III*, B. Hillebrands i A. Thiaville, Red., w Topics in Applied Physics, vol. 101. Springer Berlin Heidelberg, 2006, s. 225-308. doi: 10.1007/10938171_7.

- [57] L. Berger, „Low-field magnetoresistance and domain drag in ferromagnets”, *J. Appl. Phys.*, t. 49, nr 3, s. 2156–2161, mar. 1978, doi: 10.1063/1.324716.
- [58] J. C. Slonczewski, „Current-driven excitation of magnetic multilayers”, *J. Magn. Mater.*, t. 159, nr 1–2, s. L1–L7, cze. 1996, doi: 10.1016/0304-8853(96)00062-5.
- [59] Y. Huai, F. Albert, P. Nguyen, M. Pakala, i T. Valet, „Observation of spin-transfer switching in deep submicron-sized and low-resistance magnetic tunnel junctions”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 84, nr 16, s. 3118–3120, kwi. 2004, doi: 10.1063/1.1707228.
- [60] S. Mizukami, Y. Ando, i T. Miyazaki, „Effect of spin diffusion on Gilbert damping for a very thin permalloy layer in Cu/permalloy/Cu/Pt films”, *Phys. Rev. B*, t. 66, nr 10, s. 104413, wrz. 2002, doi: 10.1103/PhysRevB.66.104413.
- [61] N. Locatelli, V. Cros, i J. Grollier, „Spin-torque building blocks”, *Nat. Mater.*, t. 13, nr 1, s. 11–20, sty. 2014, doi: 10.1038/nmat3823.
- [62] D. Apalkov *i in.*, „Spin-transfer torque magnetic random access memory (STT-MRAM)”, *ACM J. Emerg. Technol. Comput. Syst.*, t. 9, nr 2, s. 1–35, maj 2013, doi: 10.1145/2463585.2463589.
- [63] M. Wang *i in.*, „Field-free switching of a perpendicular magnetic tunnel junction through the interplay of spin-orbit and spin-transfer torques”, *Nat. Electron.*, t. 1, nr 11, s. 582–588, lis. 2018, doi: 10.1038/s41928-018-0160-7.
- [64] J. J. Nowak *i in.*, „Dependence of Voltage and Size on Write Error Rates in Spin-Transfer Torque Magnetic Random-Access Memory”, *IEEE Magn. Lett.*, t. 7, s. 1–4, 2016, doi: 10.1109/LMAG.2016.2539256.
- [65] A. Ghatak i S. Lokanathan, *Quantum Mechanics: Theory and Applications*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2004. doi: 10.1007/978-1-4020-2130-5.
- [66] E. I. Rashba, „Spin Dynamics and Spin Transport”, *J. Supercond.*, t. 18, nr 2, s. 137–144, kwi. 2005, doi: 10.1007/s10948-005-3349-8.
- [67] S. Cho, S. C. Baek, K.-D. Lee, Y. Jo, i B.-G. Park, „Large spin Hall magnetoresistance and its correlation to the spin-orbit torque in W/CoFeB/MgO structures”, *Sci. Rep.*, t. 5, nr 1, s. 14668, grudz. 2015, doi: 10.1038/srep14668.
- [68] M. I. Dyakonov i V. I. Perel, „Current-induced spin orientation of electrons in semiconductors”, *Phys. Lett. A*, t. 35, nr 6, s. 459–460, lip. 1971, doi: 10.1016/0375-9601(71)90196-4.
- [69] Y. K. Kato, R. C. Myers, A. C. Gossard, i D. D. Awschalom, „Observation of the Spin Hall Effect in Semiconductors”, *Science*, t. 306, nr 5703, Art. nr 5703, grudz. 2004, doi: 10.1126/science.1105514.
- [70] X. Tao *i in.*, „Self-consistent determination of spin Hall angle and spin diffusion length in Pt and Pd: The role of the interface spin loss”, *Sci. Adv.*, t. 4, nr 6, s. eaat1670, cze. 2018, doi: 10.1126/sciadv.aat1670.
- [71] J. Smit, „The spontaneous hall effect in ferromagnetics II”, *Physica*, t. 24, nr 1–5, s. 39–51, sty. 1958, doi: 10.1016/S0031-8914(58)93541-9.
- [72] L. Berger, „Side-Jump Mechanism for the Hall Effect of Ferromagnets”, *Phys. Rev. B*, t. 2, nr 11, s. 4559–4566, grudz. 1970, doi: 10.1103/PhysRevB.2.4559.
- [73] J. Sinova, D. Culcer, Q. Niu, N. A. Sinitsyn, T. Jungwirth, i A. H. MacDonald, „Universal Intrinsic Spin Hall Effect”, *Phys. Rev. Lett.*, t. 92, nr 12, s. 126603, mar. 2004, doi: 10.1103/PhysRevLett.92.126603.
- [74] S. R. Boona, H. Jin, i S. Watzman, „Transverse thermal energy conversion using spin and topological structures”, *J. Appl. Phys.*, t. 130, nr 17, s. 171101, lis. 2021, doi: 10.1063/5.0062559.

- [75] J. Sinova, S. O. Valenzuela, J. Wunderlich, C. H. Back, i T. Jungwirth, „Spin Hall effects”, *Rev. Mod. Phys.*, t. 87, nr 4, s. 1213–1260, paź. 2015, doi: 10.1103/RevModPhys.87.1213.
- [76] Y. Wang, P. Deorani, X. Qiu, J. H. Kwon, i H. Yang, „Determination of intrinsic spin Hall angle in Pt”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 105, nr 15, s. 152412, paź. 2014, doi: 10.1063/1.4898593.
- [77] N. H. D. Khang, Y. Ueda, i P. N. Hai, „A conductive topological insulator with large spin Hall effect for ultralow power spin–orbit torque switching”, *Nat. Mater.*, t. 17, nr 9, s. 808–813, wrz. 2018, doi: 10.1038/s41563-018-0137-y.
- [78] V. M. Edelstein, „Spin polarization of conduction electrons induced by electric current in two-dimensional asymmetric electron systems”, *Solid State Commun.*, t. 73, nr 3, s. 233–235, sty. 1990, doi: 10.1016/0038-1098(90)90963-C.
- [79] Q. Shao *i in.*, „Roadmap of Spin–Orbit Torques”, *IEEE Trans. Magn.*, t. 57, nr 7, s. 1–39, lip. 2021, doi: 10.1109/TMAG.2021.3078583.
- [80] M.-H. Nguyen i C.-F. Pai, „Spin–orbit torque characterization in a nutshell”, *APL Mater.*, t. 9, nr 3, s. 030902, mar. 2021, doi: 10.1063/5.0041123.
- [81] T. Chen *i in.*, „Spin-Torque and Spin-Hall Nano-Oscillators”, *Proc. IEEE*, t. 104, nr 10, s. 1919–1945, paź. 2016, doi: 10.1109/JPROC.2016.2554518.
- [82] X. Wang *i in.*, „Ultrafast Spin-to-Charge Conversion at the Surface of Topological Insulator Thin Films”, *Adv. Mater.*, t. 30, nr 52, s. 1802356, grudz. 2018, doi: 10.1002/adma.201802356.
- [83] J. Grollier, D. Querlioz, K. Y. Camsari, K. Everschor-Sitte, S. Fukami, i M. D. Stiles, „Neuromorphic spintronics”, *Nat. Electron.*, t. 3, nr 7, s. 360–370, mar. 2020, doi: 10.1038/s41928-019-0360-9.
- [84] L. Liu, C.-F. Pai, Y. Li, H. W. Tseng, D. C. Ralph, i R. A. Buhrman, „Spin-Torque Switching with the Giant Spin Hall Effect of Tantalum”, *Science*, t. 336, nr 6081, s. 555–558, maj 2012, doi: 10.1126/science.1218197.
- [85] F. Oboril, R. Bishnoi, M. Ebrahimi, i M. B. Tahoori, „Evaluation of Hybrid Memory Technologies Using SOT-MRAM for On-Chip Cache Hierarchy”, *IEEE Trans. Comput.-Aided Des. Integr. Circuits Syst.*, t. 34, nr 3, s. 367–380, mar. 2015, doi: 10.1109/TCAD.2015.2391254.
- [86] S. Fukami, C. Zhang, S. DuttaGupta, A. Kurenkov, i H. Ohno, „Magnetization switching by spin–orbit torque in an antiferromagnet–ferromagnet bilayer system”, *Nat. Mater.*, t. 15, nr 5, s. 535–541, maj 2016, doi: 10.1038/nmat4566.
- [87] T. Endoh i H. Honjo, „A Recent Progress of Spintronics Devices for Integrated Circuit Applications”, *J. Low Power Electron. Appl.*, t. 8, nr 4, s. 44, lis. 2018, doi: 10.3390/jlpea8040044.
- [88] A. D. Caviglia, M. Gabay, S. Gariglio, N. Reyren, C. Cancellieri, i J.-M. Triscone, „Tunable Rashba Spin-Orbit Interaction at Oxide Interfaces”, *Phys. Rev. Lett.*, t. 104, nr 12, s. 126803, mar. 2010, doi: 10.1103/PhysRevLett.104.126803.
- [89] M. Fang *i in.*, „Tuning the interfacial spin-orbit coupling with ferroelectricity”, *Nat. Commun.*, t. 11, nr 1, s. 2627, maj 2020, doi: 10.1038/s41467-020-16401-7.
- [90] J. Valasek, „Piezo-Electric and Allied Phenomena in Rochelle Salt”, *Phys. Rev.*, t. 17, nr 4, s. 475–481, kwi. 1921, doi: 10.1103/PhysRev.17.475.
- [91] G. H. Haertling, „Ferroelectric thin films for electronic applications”, *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films*, t. 9, nr 3, s. 414–420, maj 1991, doi: 10.1116/1.577424.
- [92] D. D. Fong *i in.*, „Ferroelectricity in Ultrathin Perovskite Films”, *Science*, t. 304, nr 5677, s. 1650–1653, cze. 2004, doi: 10.1126/science.1098252.

- [93] Z. Wen i D. Wu, „Ferroelectric Tunnel Junctions: Modulations on the Potential Barrier”, *Adv. Mater.*, s. 1904123, paź. 2019, doi: 10.1002/adma.201904123.
- [94] A. Gruverman *i in.*, „Tunneling Electroresistance Effect in Ferroelectric Tunnel Junctions at the Nanoscale”, *Nano Lett.*, t. 9, nr 10, s. 3539–3543, paź. 2009, doi: 10.1021/nl901754t.
- [95] Esaki L i Laibowitz RB, „IBM Tech. Discl.”, *Bull*, t. 13, s. 2161, 1971.
- [96] V. Garcia *i in.*, „Giant tunnel electroresistance for non-destructive readout of ferroelectric states”, *Nature*, t. 460, nr 7251, s. 81–84, lip. 2009, doi: 10.1038/nature08128.
- [97] A. Chanthbouala *i in.*, „Solid-state memories based on ferroelectric tunnel junctions”, *Nat. Nanotechnol.*, t. 7, nr 2, s. 101–104, luty 2012, doi: 10.1038/nnano.2011.213.
- [98] D. Pantel, S. Goetze, D. Hesse, i M. Alexe, „Reversible electrical switching of spin polarization in multiferroic tunnel junctions”, *Nat. Mater.*, t. 11, nr 4, s. 289–293, kwi. 2012, doi: 10.1038/nmat3254.
- [99] W. F. Brinkman, R. C. Dynes, i J. M. Rowell, „Tunneling Conductance of Asymmetrical Barriers”, *J. Appl. Phys.*, t. 41, nr 5, s. 1915–1921, kwi. 1970, doi: 10.1063/1.1659141.
- [100] R. H. Fowler i L. Nordheim, „Electron emission in intense electric fields”, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Contain. Pap. Math. Phys. Character*, t. 119, nr 781, Art. nr 781, maj 1928, doi: 10.1098/rspa.1928.0091.
- [101] D. Pantel i M. Alexe, „Electroresistance effects in ferroelectric tunnel barriers”, *Phys. Rev. B*, t. 82, nr 13, s. 134105, paź. 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.82.134105.
- [102] V. Garcia i M. Bibes, „Ferroelectric tunnel junctions for information storage and processing”, *Nat. Commun.*, t. 5, nr 1, s. 4289, wrz. 2014, doi: 10.1038/ncomms5289.
- [103] H. J. Mao *i in.*, „Interface-modification-enhanced tunnel electroresistance in multiferroic tunnel junctions”, *J. Appl. Phys.*, t. 116, nr 5, s. 053703, sie. 2014, doi: 10.1063/1.4892592.
- [104] M. Ye. Zhuravlev, Y. Wang, S. Maekawa, i E. Y. Tsymbal, „Tunneling electroresistance in ferroelectric tunnel junctions with a composite barrier”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 95, nr 5, s. 052902, sie. 2009, doi: 10.1063/1.3195075.
- [105] G. Radaelli *i in.*, „Strain-Controlled Responsiveness of Slave Half-Doped Manganite $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ Layers Inserted in BaTiO_3 Ferroelectric Tunnel Junctions”, *Adv. Electron. Mater.*, t. 2, nr 12, s. 1600368, grudz. 2016, doi: 10.1002/aelm.201600368.
- [106] Z. Wen, C. Li, D. Wu, A. Li, i N. Ming, „Ferroelectric-field-effect-enhanced electroresistance in metal/ferroelectric/semiconductor tunnel junctions”, *Nat. Mater.*, t. 12, nr 7, s. 617–621, lip. 2013, doi: 10.1038/nmat3649.
- [107] J. D. Burton i E. Y. Tsymbal, „Giant Tunneling Electroresistance Effect Driven by an Electrically Controlled Spin Valve at a Complex Oxide Interface”, *Phys. Rev. Lett.*, t. 106, nr 15, s. 157203, kwi. 2011, doi: 10.1103/PhysRevLett.106.157203.
- [108] Z. Fang, I. V. Solovyev, i K. Terakura, „Phase Diagram of Tetragonal Manganites”, *Phys. Rev. Lett.*, t. 84, nr 14, s. 3169–3172, kwi. 2000, doi: 10.1103/PhysRevLett.84.3169.
- [109] Y. W. Yin *i in.*, „Enhanced tunnelling electroresistance effect due to a ferroelectrically induced phase transition at a magnetic complex oxide interface”, *Nat. Mater.*, t. 12, nr 5, s. 397–402, maj 2013, doi: 10.1038/nmat3564.
- [110] G. Radaelli *i in.*, „Strain-Controlled Responsiveness of Slave Half-Doped Manganite $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ Layers Inserted in BaTiO_3 Ferroelectric Tunnel Junctions”, *Adv. Electron. Mater.*, t. 2, nr 12, s. 1600368, grudz. 2016, doi: 10.1002/aelm.201600368.

- [111] Moll J.L. i Tarui Y., *IEEE Trans. Electron Devices*, t. ED-10, s. 338, 1963.
- [112] D. J. Jung, F. D. Morrison, M. Dawber, H. H. Kim, K. Kim, i J. F. Scott, „Effect of microgeometry on switching and transport in lead zirconate titanate capacitors: Implications for etching of nano-ferroelectrics”, *J. Appl. Phys.*, t. 95, nr 9, s. 4968–4975, maj 2004, doi: 10.1063/1.1688990.
- [113] N. A. Hill, „Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics?”, *J. Phys. Chem. B*, t. 104, nr 29, s. 6694–6709, lip. 2000, doi: 10.1021/jp000114x.
- [114] W. Eerenstein, N. D. Mathur, i J. F. Scott, „Multiferroic and magnetoelectric materials”, *Nature*, t. 442, nr 7104, s. 759–765, sie. 2006, doi: 10.1038/nature05023.
- [115] S. Dong, J.-M. Liu, S.-W. Cheong, i Z. Ren, „Multiferroic materials and magnetoelectric physics: symmetry, entanglement, excitation, and topology”, *Adv. Phys.*, t. 64, nr 5–6, s. 519–626, lis. 2015, doi: 10.1080/00018732.2015.1114338.
- [116] J.-M. Hu, T. Nan, N. X. Sun, i L.-Q. Chen, „Multiferroic magnetoelectric nanostructures for novel device applications”, *MRS Bull.*, t. 40, nr 9, s. 728–735, wrz. 2015, doi: 10.1557/mrs.2015.195.
- [117] J. T. Heron *i in.*, „Deterministic switching of ferromagnetism at room temperature using an electric field”, *Nature*, t. 516, nr 7531, s. 370–373, grudz. 2014, doi: 10.1038/nature14004.
- [118] R. Bergs, R. A. Islam, M. Vickers, H. Stephanou, i S. Priya, „Magnetic field anomaly detector using magnetoelectric composites”, *J. Appl. Phys.*, t. 101, nr 2, s. 024108, sty. 2007, doi: 10.1063/1.2427095.
- [119] Y.-Q. Kang, M.-S. Cao, J. Yuan, i X.-L. Shi, „Microwave absorption properties of multiferroic BiFeO₃ nanoparticles”, *Mater. Lett.*, t. 63, nr 15, s. 1344–1346, cze. 2009, doi: 10.1016/j.matlet.2009.03.010.
- [120] J. Lou *i in.*, „Giant microwave tunability in FeGaB/lead magnesium niobate-lead titanate multiferroic composites”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 92, nr 26, s. 262502, cze. 2008, doi: 10.1063/1.2952828.
- [121] R. Nechache *i in.*, „Bandgap tuning of multiferroic oxide solar cells”, *Nat. Photonics*, t. 9, nr 1, s. 61–67, sty. 2015, doi: 10.1038/nphoton.2014.255.
- [122] M. Gajek *i in.*, „Tunnel junctions with multiferroic barriers”, *Nat. Mater.*, t. 6, nr 4, s. 296–302, kwi. 2007, doi: 10.1038/nmat1860.
- [123] J. P. Velev *i in.*, „Magnetic Tunnel Junctions with Ferroelectric Barriers: Prediction of Four Resistance States from First Principles”, *Nano Lett.*, t. 9, nr 1, s. 427–432, sty. 2009, doi: 10.1021/nl803318d.
- [124] M. Hambe, A. Petraru, N. A. Pertsev, P. Munroe, V. Nagarajan, i H. Kohlstedt, „Crossing an Interface: Ferroelectric Control of Tunnel Currents in Magnetic Complex Oxide Heterostructures”, *Adv. Funct. Mater.*, t. 20, nr 15, Art. nr 15, cze. 2010, doi: 10.1002/adfm.201000265.
- [125] R. Soni *i in.*, „Polarity-tunable spin transport in all-oxide multiferroic tunnel junctions”, *Nanoscale*, t. 8, nr 20, s. 10799–10805, 2016, doi: 10.1039/C6NR01277A.
- [126] H. M. Yau *i in.*, „Low-field Switching Four-state Nonvolatile Memory Based on Multiferroic Tunnel Junctions”, *Sci. Rep.*, t. 5, nr 1, s. 12826, sie. 2015, doi: 10.1038/srep12826.
- [127] Y. W. Yin, M. Raju, W. J. Hu, X. J. Weng, X. G. Li, i Q. Li, „Coexistence of tunneling magnetoresistance and electroresistance at room temperature in La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/(Ba, Sr)TiO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ multiferroic tunnel junctions”, *J. Appl. Phys.*, t. 109, nr 7, s. 07D915, kwi. 2011, doi: 10.1063/1.3564970.

- [128] R. Barman i D. Kaur, „Multiferroic tunnel junction of Ni_{50.3}Mn_{36.9}Sb_{12.8}/BiFeO₃/Ni_{50.3}Mn_{36.9}Sb_{12.8} for magneto-electric random access memory devices”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 108, nr 9, s. 092404, luty 2016, doi: 10.1063/1.4943022.
- [129] K. Singh i D. Kaur, „Four logic states of tunneling magnetoelectroresistance in ferromagnetic shape memory alloy based multiferroic tunnel junctions”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 111, nr 2, s. 022902, lip. 2017, doi: 10.1063/1.4992795.
- [130] Z. Yan, Z. Li, Y. Han, Z. Qiao, i X. Xu, „Giant tunneling magnetoresistance and electroresistance in α -In₂Se₃-based van der Waals multiferroic tunnel junctions”, *Phys. Rev. B*, t. 105, nr 7, s. 075423, luty 2022, doi: 10.1103/PhysRevB.105.075423.
- [131] Y. Chen, Z. Tang, M. Dai, X. Luo, i Y. Zheng, „Giant magnetoresistance and tunneling electroresistance in multiferroic tunnel junctions with 2D ferroelectrics”, *Nanoscale*, t. 14, nr 24, s. 8849–8857, 2022, doi: 10.1039/D2NR00785A.
- [132] S. Valencia *i in.*, „Interface-induced room-temperature multiferroicity in BaTiO₃”, *Nat. Mater.*, t. 10, nr 10, s. 753–758, paź. 2011, doi: 10.1038/nmat3098.
- [133] M. Bibes i A. Barthélémy, „Towards a magnetoelectric memory”, *Nat. Mater.*, t. 7, nr 6, s. 425–426, cze. 2008, doi: 10.1038/nmat2189.
- [134] A. Khanas, C. Hebert, L. Becerra, X. Portier, i N. Jedrecy, „Second-Order Memristor Based on All-Oxide Multiferroic Tunnel Junction for Biorealistic Emulation of Synapses”, *Adv. Electron. Mater.*, t. 8, nr 10, s. 2200421, paź. 2022, doi: 10.1002/aelm.202200421.
- [135] B. Sun *i in.*, „ABO₃ multiferroic perovskite materials for memristive memory and neuromorphic computing”, *Nanoscale Horiz.*, t. 6, nr 12, s. 939–970, 2021, doi: 10.1039/D1NH00292A.
- [136] Y. Yin i Q. Li, „A review on all-perovskite multiferroic tunnel junctions”, *J. Materiomics*, t. 3, nr 4, s. 245–254, grudz. 2017, doi: 10.1016/j.jmat.2017.09.001.
- [137] L. Cuchet, B. Rodmacq, S. Auffret, R. C. Sousa, I. L. Prejbeanu, i B. Dieny, „Perpendicular magnetic tunnel junctions with a synthetic storage or reference layer: A new route towards Pt- and Pd-free junctions”, *Sci. Rep.*, t. 6, nr 1, s. 21246, luty 2016, doi: 10.1038/srep21246.
- [138] W. Skowronski *i in.*, „Angular Harmonic Hall Voltage and Magnetoresistance Measurements of Pt/FeCoB and Pt-Ti/FeCoB Bilayers for Spin Hall Conductivity Determination”, *IEEE Trans. Electron Devices*, t. 68, nr 12, s. 6379–6385, grudz. 2021, doi: 10.1109/TED.2021.3122999.
- [139] P. Kaur, K. K. Sharma, R. Pandit, R. J. Choudhary, i R. Kumar, „Structural, electrical, and magnetic properties of SrRuO₃ thin films”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 104, nr 8, s. 081608, luty 2014, doi: 10.1063/1.4866775.
- [140] H. P. R. Frederikse, W. R. Thurber, i W. R. Hosler, „Electronic Transport in Strontium Titanate”, *Phys. Rev.*, t. 134, nr 2A, s. A442–A445, kwi. 1964, doi: 10.1103/PhysRev.134.A442.
- [141] G. Y. Yang *i in.*, „Study of Microstructure in SrTiO₃/Si by High-resolution Transmission Electron Microscopy”, *J. Mater. Res.*, t. 17, nr 1, s. 204–213, sty. 2002, doi: 10.1557/JMR.2002.0030.
- [142] M. Španková *i in.*, „Characterization of epitaxial LSMO thin films with high Curie temperature prepared on different substrates”, *Vacuum*, t. 126, s. 24–28, kwi. 2016, doi: 10.1016/j.vacuum.2016.01.009.
- [143] E. Dagotto, „Complexity in Strongly Correlated Electronic Systems”, *Science*, t. 309, nr 5732, s. 257–262, lip. 2005, doi: 10.1126/science.1107559.

- [144] A.-M. Haghiri-Gosnet i J.-P. Renard, „CMR manganites: physics, thin films and devices”, *J. Phys. Appl. Phys.*, t. 36, nr 8, s. R127–R150, kwi. 2003, doi: 10.1088/0022-3727/36/8/201.
- [145] V. M. Goldschmidt, „Die Gesetze der Krystallochemie”, *Naturwissenschaften*, t. 14, nr 21, s. 477–485, maj 1926, doi: 10.1007/BF01507527.
- [146] M. Opel, „Spintronic oxides grown by laser-MBE”, *J. Phys. Appl. Phys.*, t. 45, nr 3, s. 033001, sty. 2012, doi: 10.1088/0022-3727/45/3/033001.
- [147] G. H. Jonker i J. H. Van Santen, „Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure”, *Physica*, t. 16, nr 3, s. 337–349, mar. 1950, doi: 10.1016/0031-8914(50)90033-4.
- [148] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, i L. H. Chen, „Thousandfold Change in Resistivity in Magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films”, *Science*, t. 264, nr 5157, s. 413–415, kwi. 1994, doi: 10.1126/science.264.5157.413.
- [149] P. K. Siwach, H. K. Singh, i O. N. Srivastava, „Low field magnetotransport in manganites”, *J. Phys. Condens. Matter*, t. 20, nr 27, s. 273201, lip. 2008, doi: 10.1088/0953-8984/20/27/273201.
- [150] J. Zhou, G. Chen, K. Wu, i Y. Cheng, „The performance of La 0.6 Sr 1.4 MnO 4 layered perovskite electrode material for intermediate temperature symmetrical solid oxide fuel cells”, *J. Power Sources*, t. 270, s. 418–425, grudz. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.06.163.
- [151] E. Dagotto, T. Hotta, i A. Moreo, „Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation”, *Phys. Rep.*, t. 344, nr 1–3, s. 1–153, kwi. 2001, doi: 10.1016/S0370-1573(00)00121-6.
- [152] J. Hemberger *i in.*, „Structural, magnetic, and electrical properties of single-crystalline La 1 – x Sr x MnO 3 (0.4 < x < 0.85)”, *Phys. Rev. B*, t. 66, nr 9, s. 094410, wrz. 2002, doi: 10.1103/PhysRevB.66.094410.
- [153] H. Jaffe, „Titanate Ceramics for Electromechanical Purposes”, *Ind. Eng. Chem.*, t. 42, nr 2, s. 264–268, luty 1950, doi: 10.1021/ie50482a020.
- [154] M. Acosta *i in.*, „BaTiO 3 -based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives”, *Appl. Phys. Rev.*, t. 4, nr 4, s. 041305, grudz. 2017, doi: 10.1063/1.4990046.
- [155] S. Piskunov i R. I. Eglitis, „First principles hybrid DFT calculations of BaTiO3/SrTiO3(001) interface”, *Solid State Ion.*, t. 274, s. 29–33, cze. 2015, doi: 10.1016/j.ssi.2015.02.020.
- [156] W. H. Butler, X.-G. Zhang, T. C. Schulthess, i J. M. MacLaren, „Spin-dependent tunneling conductance of Fe | MgO | Fe sandwiches”, *Phys. Rev. B*, t. 63, nr 5, s. 054416, sty. 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.63.054416.
- [157] L. Jiang, L. L. Tao, B. S. Yang, J. Wang, i X. F. Han, „Enhanced tunneling electroresistance in multiferroic tunnel junctions due to the reversible modulation of orbitals overlap”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 109, nr 19, s. 192902, lis. 2016, doi: 10.1063/1.4967379.
- [158] J. Tornos *i in.*, „Ferroelectric Control of Interface Spin Filtering in Multiferroic Tunnel Junctions”, *Phys. Rev. Lett.*, t. 122, nr 3, s. 037601, sty. 2019, doi: 10.1103/PhysRevLett.122.037601.
- [159] T. H. Johnson i A. M. Hunter, „Physics of the krypton fluoride laser”, *J. Appl. Phys.*, t. 51, nr 5, s. 2406, 1980, doi: 10.1063/1.328010.
- [160] D. B. Chrisey i G. K. Hubler, Red., *Pulsed laser deposition of thin films*. New York: J. Wiley, 1994.

- [161] D. H. A. Blank, M. Dekkers, i G. Rijnders, „Pulsed laser deposition in Twente: from research tool towards industrial deposition”, *J. Phys. Appl. Phys.*, t. 47, nr 3, s. 034006, sty. 2014, doi: 10.1088/0022-3727/47/3/034006.
- [162] S. Foner, „Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer”, *Rev. Sci. Instrum.*, t. 30, nr 7, s. 548–557, lip. 1959, doi: 10.1063/1.1716679.
- [163] B. Dodrill i J. R. Lindemuth, „Vibrating Sample Magnetometry”, w *Magnetic Measurement Techniques for Materials Characterization*, V. Franco i B. Dodrill, Red., Cham: Springer International Publishing, 2021, s. 15–37. doi: 10.1007/978-3-030-70443-8_2.
- [164] X. Xu, A. Sun, X. Jin, H. Fan, i X. Yao, „Method for calculating the induced voltage in a vibrating sample magnetometer detection coil system”, *Rev. Sci. Instrum.*, t. 67, nr 11, s. 3914–3923, lis. 1996, doi: 10.1063/1.1147292.
- [165] Y. Wang, R. Ramaswamy, i H. Yang, „FMR-related phenomena in spintronic devices”, *J. Phys. Appl. Phys.*, t. 51, nr 27, s. 273002, lip. 2018, doi: 10.1088/1361-6463/aac7b5.
- [166] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 8th ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2005.
- [167] A. A. Tulapurkar *i in.*, „Spin-torque diode effect in magnetic tunnel junctions”, *Nature*, t. 438, nr 7066, s. 339–342, lis. 2005, doi: 10.1038/nature04207.
- [168] H. Hayashi, A. Musha, H. Sakimura, i K. Ando, „Spin-orbit torques originating from the bulk and interface in Pt-based structures”, *Phys. Rev. Res.*, t. 3, nr 1, s. 013042, sty. 2021, doi: 10.1103/PhysRevResearch.3.013042.
- [169] D. MacNeill, G. M. Stiehl, M. H. D. Guimaraes, R. A. Buhrman, J. Park, i D. C. Ralph, „Control of spin-orbit torques through crystal symmetry in WTe₂/ferromagnet bilayers”, *Nat. Phys.*, t. 13, nr 3, s. 300–305, mar. 2017, doi: 10.1038/nphys3933.
- [170] J. C. Sankey, Y.-T. Cui, J. Z. Sun, J. C. Slonczewski, R. A. Buhrman, i D. C. Ralph, „Measurement of the spin-transfer-torque vector in magnetic tunnel junctions”, *Nat. Phys.*, t. 4, nr 1, s. 67–71, sty. 2008, doi: 10.1038/nphys783.
- [171] L. Liu, T. Moriyama, D. C. Ralph, i R. A. Buhrman, „Spin-Torque Ferromagnetic Resonance Induced by the Spin Hall Effect”, *Phys. Rev. Lett.*, t. 106, nr 3, s. 036601, sty. 2011, doi: 10.1103/PhysRevLett.106.036601.
- [172] S. J. Yun, E.-S. Park, K.-J. Lee, i S. H. Lim, „Accurate analysis of harmonic Hall voltage measurement for spin-orbit torques”, *NPG Asia Mater.*, t. 9, nr 11, s. e449–e449, lis. 2017, doi: 10.1038/am.2017.200.
- [173] G. Kresse i J. Hafner, „*Ab initio* molecular dynamics for open-shell transition metals”, *Phys. Rev. B*, t. 48, nr 17, s. 13115–13118, lis. 1993, doi: 10.1103/PhysRevB.48.13115.
- [174] G. Kresse i J. Furthmüller, „Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set”, *Comput. Mater. Sci.*, t. 6, nr 1, s. 15–50, lip. 1996, doi: 10.1016/0927-0256(96)00008-0.
- [175] P. E. Blöchl, „Projector augmented-wave method”, *Phys. Rev. B*, t. 50, nr 24, s. 17953–17979, grudz. 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.50.17953.
- [176] G. Kresse i D. Joubert, „From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method”, *Phys. Rev. B*, t. 59, nr 3, s. 1758–1775, sty. 1999, doi: 10.1103/PhysRevB.59.1758.
- [177] J. P. Perdew, K. Burke, i M. Ernzerhof, „Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.*, t. 77, nr 18, s. 3865–3868, paź. 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.

- [178] J. P. Perdew, K. Burke, i M. Ernzerhof, „Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]”, *Phys. Rev. Lett.*, t. 78, nr 7, s. 1396–1396, luty 1997, doi: 10.1103/PhysRevLett.78.1396.
- [179] S. Grimme, „Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections”, *J. Comput. Chem.*, t. 25, nr 12, s. 1463–1473, wrz. 2004, doi: 10.1002/jcc.20078.
- [180] S. Grimme, „Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction”, *J. Comput. Chem.*, t. 27, nr 15, s. 1787–1799, lis. 2006, doi: 10.1002/jcc.20495.
- [181] S.-H. Wei, L. G. Ferreira, J. E. Bernard, i A. Zunger, „Electronic properties of random alloys: Special quasirandom structures”, *Phys. Rev. B*, t. 42, nr 15, s. 9622–9649, lis. 1990, doi: 10.1103/PhysRevB.42.9622.
- [182] B. Alling, T. Marten, i I. A. Abrikosov, „Effect of magnetic disorder and strong electron correlations on the thermodynamics of CrN”, *Phys. Rev. B*, t. 82, nr 18, s. 184430, lis. 2010, doi: 10.1103/PhysRevB.82.184430.
- [183] M. P. Allen i D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*. Oxford [England] : New York: Clarendon Press ; Oxford University Press, 1987.
- [184] D. Frenkel i B. Smit, *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*, 2nd ed. w Computational science series, no. 1. San Diego: Academic Press, 2002.
- [185] A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, i G. E. Scuseria, „Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals”, *J. Chem. Phys.*, t. 125, nr 22, s. 224106, grudz. 2006, doi: 10.1063/1.2404663.
- [186] K. Dörr *i in.*, „Magnetotransport of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/SrTiO₃ multilayers with ultrathin manganite layers”, *J. Appl. Phys.*, t. 89, nr 11, s. 6973–6975, cze. 2001, doi: 10.1063/1.1362649.
- [187] H. Guo *i in.*, „The Origin of Oxygen Vacancies Controlling La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ Electronic and Magnetic Properties”, *Adv. Mater. Interfaces*, t. 3, nr 5, s. 1500753, mar. 2016, doi: 10.1002/admi.201500753.
- [188] M. Sirena, N. Haberkorn, M. Granada, L. B. Steren, i J. Guimpel, „Oxygen and disorder effect in the magnetic properties of manganite films”, *J. Magn. Magn. Mater.*, t. 272–276, s. 1171–1173, maj 2004, doi: 10.1016/j.jmmm.2003.12.027.
- [189] J. Pilo, M. Pruneda, i N. C. Bristowe, „Structural and magnetic phase diagram of epitaxial La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ from first principles”, *Electron. Struct.*, t. 3, nr 2, s. 024001, cze. 2021, doi: 10.1088/2516-1075/abe6af.
- [190] P. Perna *i in.*, „Tailoring magnetic anisotropy in epitaxial half metallic La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ thin films”, *J. Appl. Phys.*, t. 110, nr 1, s. 013919, lip. 2011, doi: 10.1063/1.3605542.
- [191] M. Mathews, F. M. Postma, J. C. Lodder, R. Jansen, G. Rijnders, i D. H. A. Blank, „Step-induced uniaxial magnetic anisotropy of La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ thin films”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 87, nr 24, s. 242507, grudz. 2005, doi: 10.1063/1.2143136.
- [192] R. Gunnarsson, Z. G. Ivanov, C. Dubourdieu, i H. Roussel, „Low-field magnetoresistance in perovskite manganites: Magnetic field, temperature, and current dependence”, *Phys. Rev. B*, t. 69, nr 5, s. 054413, luty 2004, doi: 10.1103/PhysRevB.69.054413.
- [193] H. Y. Hwang, T. T. M. Palstra, S.-W. Cheong, i B. Batlogg, „Pressure effects on the magnetoresistance in doped manganese perovskites”, *Phys. Rev. B*, t. 52, nr 21, s. 15046–15049, grudz. 1995, doi: 10.1103/PhysRevB.52.15046.

- [194] Z. Zhang *i in.*, „Enhanced low field magnetoresistance in nanocrystalline La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ synthesized on MgO nanowires”, *Appl Phys Lett*.
- [195] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, i Y. Tokura, „Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in La_{1-x}Sr_xMnO₃”, *Phys. Rev. B*, t. 51, nr 20, s. 14103–14109, maj 1995, doi: 10.1103/PhysRevB.51.14103.
- [196] E. S. Vlahov *i in.*, „Magnetoresistance of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ thin films obtained by magnetron sputtering on different substrates”, *Vacuum*, t. 58, nr 2–3, s. 364–368, sie. 2000, doi: 10.1016/S0042-207X(00)00192-5.
- [197] A. Tebano *i in.*, „Strain-induced phase separation in La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ thin films”, *Phys. Rev. B*, t. 74, nr 24, s. 245116, grudz. 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.74.245116.
- [198] M. Kareev *i in.*, „Atomic control and characterization of surface defect states of TiO₂ terminated SrTiO₃ single crystals”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 93, nr 6, s. 061909, sie. 2008, doi: 10.1063/1.2971035.
- [199] M. Kawasaki *i in.*, „Atomic Control of the SrTiO₃ Crystal Surface”, *Science*, t. 266, nr 5190, s. 1540–1542, grudz. 1994, doi: 10.1126/science.266.5190.1540.
- [200] J. G. Connell, B. J. Isaac, G. B. Ekanayake, D. R. Strachan, i S. S. A. Seo, „Preparation of atomically flat SrTiO₃ surfaces using a deionized-water leaching and thermal annealing procedure”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 101, nr 25, s. 251607, grudz. 2012, doi: 10.1063/1.4773052.
- [201] R. Bachelet, F. Sánchez, F. J. Palomares, C. Ocal, i J. Fontcuberta, „Atomically flat SrO-terminated SrTiO₃(001) substrate”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 95, nr 14, s. 141915, paź. 2009, doi: 10.1063/1.3240869.
- [202] G. Koster, „Imposed layer-by-layer growth by pulsed laser interval deposition”.
- [203] V. Štrbík, M. Reiffers, E. Dobročka, J. Šoltýs, M. Španková, i Š. Chromik, „Epitaxial LSMO thin films with correlation of electrical and magnetic properties above 400K”, *Appl. Surf. Sci.*, t. 312, s. 212–215, wrz. 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.04.045.
- [204] M. Cesaria, A. P. Caricato, G. Maruccio, i M. Martino, „LSMO – growing opportunities by PLD and applications in spintronics”, *J. Phys. Conf. Ser.*, t. 292, s. 012003, kwi. 2011, doi: 10.1088/1742-6596/292/1/012003.
- [205] M. Španková *i in.*, „Characterization of epitaxial LSMO thin films with high Curie temperature prepared on different substrates”, *Vacuum*, t. 126, s. 24–28, kwi. 2016, doi: 10.1016/j.vacuum.2016.01.009.
- [206] Y. Zhu, C. Song, A. M. Minor, i H. Wang, „Cs-Corrected Scanning Transmission Electron Microscopy Investigation of Dislocation Core Configurations at a SrTiO₃/MgO Heterogeneous Interface”, *Microsc. Microanal.*, t. 19, nr 3, s. 706–715, cze. 2013, doi: 10.1017/S1431927613000408.
- [207] S. Mandal, A. K. Gupta, B. H. Beavers, V. Singh, J. Narayan, i R. Sachan, „Atomic-Scale Insights on Large-Misfit Heterointerfaces in LSMO/MgO/c-Al₂O₃”, *Crystals*, t. 11, nr 12, s. 1493, grudz. 2021, doi: 10.3390/cryst11121493.
- [208] J. Gong, D. Zheng, D. Li, C. Jin, i H. Bai, „Lattice distortion modified anisotropic magnetoresistance in epitaxial La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ thin films”, *J. Alloys Compd.*, t. 735, s. 1152–1157, luty 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.11.221.
- [209] C. H. Johansson i J. O. Linde, „Röntgenographische Bestimmung der Atomanordnung in den Mischkristallreihen Au \square Cu und Pd \square Cu”, *Ann. Phys.*, t. 383, nr 21, s. 439–460, 1925, doi: 10.1002/andp.19253832104.
- [210] Y. Lei *i in.*, „Perovskite superlattices with efficient carrier dynamics”, *Nature*, t. 608, nr 7922, s. 317–323, sie. 2022, doi: 10.1038/s41586-022-04961-1.

- [211] F. Zhang, B. Wu, G. Zhou, Z.-Y. Quan, i X.-H. Xu, „Increased Curie Temperature Induced by Orbital Ordering in $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3$ Superlattices”, *Nanoscale Res. Lett.*, t. 13, nr 1, s. 24, grudz. 2018, doi: 10.1186/s11671-018-2441-5.
- [212] G. Gladyszewski, P. Mikolajczak, Z. Mitura, i M. Subotowicz, „Growth of the Bi-Sb superlattice”, *J. Phys. Condens. Matter*, t. 1, nr 42, s. 7795–7800, paź. 1989, doi: 10.1088/0953-8984/1/42/002.
- [213] Z. Mitura i P. Mikolajczak, „Computer simulation of X-ray spectra of metallic superlattices”, *J. Phys. F Met. Phys.*, t. 18, nr 2, s. 183–195, luty 1988, doi: 10.1088/0305-4608/18/2/003.
- [214] Ł. Kokosza i Z. Mitura, „Modelling of diffraction of X-rays in perovskite superlattices”, *J. Phys. Conf. Ser.*, t. 2412, nr 1, s. 012001, grudz. 2022, doi: 10.1088/1742-6596/2412/1/012001.
- [215] M. Zahradník *i in.*, „Electronic structure of $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$: Interplay of oxygen octahedra rotations and epitaxial strain”, *Phys. Rev. B*, t. 99, nr 19, s. 195138, maj 2019, doi: 10.1103/PhysRevB.99.195138.
- [216] S. Majumdar, H. Huhtinen, H. S. Majumdar, i P. Paturi, „Stress and defect induced enhanced low field magnetoresistance and dielectric constant in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films”, *J. Alloys Compd.*, t. 512, nr 1, s. 332–339, sty. 2012, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.09.093.
- [217] C. Thiele, K. Dörr, O. Bilani, J. Rödel, i L. Schultz, „Influence of strain on the magnetization and magnetoelectric effect in $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{PMN} - \text{PT} (001) (A = \text{Sr}, \text{Ca})$ ”, *Phys. Rev. B*, t. 75, nr 5, s. 054408, luty 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.75.054408.
- [218] G. Panchal, D. M. Phase, V. R. Reddy, i R. J. Choudhary, „Strain-induced elastically controlled magnetic anisotropy switching in epitaxial $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films on $\text{BaTiO}_3 (001)$ ”, *Phys. Rev. B*, t. 98, nr 4, s. 045417, lip. 2018, doi: 10.1103/PhysRevB.98.045417.
- [219] G. Palasantzas, „Static and dynamic aspects of the demagnetizing factor in magnetic thin films with random rough surfaces”, *J. Appl. Phys.*, t. 86, nr 4, s. 2196–2199, sie. 1999, doi: 10.1063/1.371030.
- [220] Y. Konishi *i in.*, „Orbital-State-Mediated Phase-Control of Manganites”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, t. 68, nr 12, s. 3790–3793, grudz. 1999, doi: 10.1143/JPSJ.68.3790.
- [221] S. P. Pati, T. Usami, S. Komori, i T. Taniyama, „Emergence of Quasi Two-Dimensional Electronic States at the Interface of LSMO/STO via Lattice Mismatch-Induced Strains”, *ACS Appl. Electron. Mater.*, t. 4, nr 9, s. 4748–4754, wrz. 2022, doi: 10.1021/acsaelm.2c00967.
- [222] Q. Qin *i in.*, „Ultra-low magnetic damping of perovskite $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 110, nr 11, s. 112401, mar. 2017, doi: 10.1063/1.4978431.
- [223] C. Ma, Z. Yang, i S. Picozzi, „*Ab initio* electronic and magnetic structure in $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$: strain and correlation effects”, *J. Phys. Condens. Matter*, t. 18, nr 32, s. 7717–7728, sie. 2006, doi: 10.1088/0953-8984/18/32/019.
- [224] R. K. Zheng, Y. Wang, H. L. W. Chan, C. L. Choy, i H. S. Luo, „Determination of the strain dependence of resistance in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{PMN} - \text{PT}$ using the converse piezoelectric effect”, *Phys. Rev. B*, t. 75, nr 21, s. 212102, cze. 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.75.212102.
- [225] Z. Liao *i in.*, „Origin of the metal-insulator transition in ultrathin films of $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ ”, *Phys. Rev. B*, t. 92, nr 12, s. 125123, wrz. 2015, doi: 10.1103/PhysRevB.92.125123.

- [226] H. Boschker *i in.*, „High-Temperature Magnetic Insulating Phase in Ultrathin La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ Films”, *Phys. Rev. Lett.*, t. 109, nr 15, s. 157207, paź. 2012, doi: 10.1103/PhysRevLett.109.157207.
- [227] J. D. Burton i E. Y. Tsymlal, „Giant Tunneling Electroresistance Effect Driven by an Electrically Controlled Spin Valve at a Complex Oxide Interface”, *Phys. Rev. Lett.*, t. 106, nr 15, s. 157203, kwi. 2011, doi: 10.1103/PhysRevLett.106.157203.
- [228] H. Y. Hwang, S.-W. Cheong, N. P. Ong, i B. Batlogg, „Spin-Polarized Intergrain Tunneling in La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃”, *Phys. Rev. Lett.*, t. 77, nr 10, s. 2041–2044, wrz. 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.2041.
- [229] M. Imada, A. Fujimori, i Y. Tokura, „Metal-insulator transitions”, *Rev. Mod. Phys.*, t. 70, nr 4, s. 1039–1263, paź. 1998, doi: 10.1103/RevModPhys.70.1039.
- [230] Y. Wang *i in.*, „Ionic Liquid Gating and Phase Transition Induced Semiconducting to Metallic Transition in La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃/BaTiO₃ Heterostructures”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, t. 12, nr 38, s. 43257–43265, wrz. 2020, doi: 10.1021/acscami.0c11910.
- [231] J. Hemberger, A. Krimmel, T. Kurz, A. M. Balbashov, i A. Loidl, „Structural, magnetic, and electrical properties of single-crystalline La_{1-x}Sr_xMnO₃ „0.4$\leq x \leq 0.85...$”, *Phys. Rev. B*, s. 8.
- [232] S. El Helali *i in.*, „Strain dependence of the physical properties of epitaxial La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ thin films grown on LaAlO₃ substrates”, *J. Alloys Compd.*, t. 655, s. 327–335, sty. 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.09.121.
- [233] P. Orgiani, A. Yu. Petrov, R. Ciancio, A. Galdi, L. Maritato, i B. A. Davidson, „Evidence of direct correlation between out-of-plane lattice parameter and metal-insulator transition temperature in oxygen-depleted manganite thin films”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 100, nr 4, s. 042404, sty. 2012, doi: 10.1063/1.3676268.
- [234] O. Chmaissem, B. Dabrowski, S. Kolesnik, J. Mais, J. D. Jorgensen, i S. Short, „Structural and magnetic phase diagrams of La_{1-x}Sr_xMnO₃ and Pr_{1-y}Sr_yMnO₃”, *Phys. Rev. B*, t. 67, nr 9, s. 094431, mar. 2003, doi: 10.1103/PhysRevB.67.094431.
- [235] R. Maezono, S. Ishihara, i N. Nagaosa, „Phase diagram of manganese oxides”, *Phys. Rev. B*, t. 58, nr 17, s. 11583–11596, lis. 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.58.11583.
- [236] Y. Tokura i N. Nagaosa, „Orbital Physics in Transition-Metal Oxides”, *Science*, t. 288, nr 5465, s. 462–468, kwi. 2000, doi: 10.1126/science.288.5465.462.
- [237] B. Dorado i P. Garcia, „First-principles DFT + U modeling of actinide-based alloys: Application to paramagnetic phases of UO₂ and (U,Pu) mixed oxides”, *Phys. Rev. B*, t. 87, nr 19, s. 195139, maj 2013, doi: 10.1103/PhysRevB.87.195139.
- [238] Y. Konishi *i in.*, „Orbital-State-Mediated Phase-Control of Manganites”, *J. Phys. Soc. Jpn.*, t. 68, nr 12, s. 3790–3793, grudz. 1999, doi: 10.1143/JPSJ.68.3790.
- [239] M. F. Hundley *i in.*, „Transport-magnetism correlations in the ferromagnetic oxide La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃”, *Appl. Phys. Lett.*, t. 67, nr 6, s. 860–862, sie. 1995, doi: 10.1063/1.115529.
- [240] A. S. Alexandrov i A. M. Bratkovsky, „Carrier Density Collapse and Colossal Magnetoresistance in Doped Manganites”, *Phys. Rev. Lett.*, t. 82, nr 1, s. 141–144, sty. 1999, doi: 10.1103/PhysRevLett.82.141.
- [241] J. Tao *i in.*, „Direct Imaging of Nanoscale Phase Separation in La_{0.55}Ca_{0.45}MnO₃: Relationship to Colossal Magnetoresistance”, *Phys. Rev. Lett.*, t. 103, nr 9, s. 097202, sie. 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.103.097202.
- [242] S. Punugupati, R. Kumar, S. Nori, F. Hunte, i J. Narayan, „Structural, magnetic and magnetotransport properties of bi-epitaxial La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ (110) thin films integrated on Si (001)”, *Acta Mater.*, t. 106, s. 40–47, mar. 2016, doi: 10.1016/j.actamat.2015.12.054.

- [243] H. Y. Hwang, S.-W. Cheong, N. P. Ong, i B. Batlogg, „Spin-Polarized Intergrain Tunneling in $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ ”, *Phys. Rev. Lett.*, t. 77, nr 10, s. 2041–2044, wrz. 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.2041.
- [244] P. Raychaudhuri *i in.*, „Spin-polarized tunneling in the half-metallic ferromagnets $\text{La}_{0.7-x}\text{Ho}_x\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($x = 0$ and 0.15): Experiment and theory”, *Phys. Rev. B*, t. 59, nr 21, s. 13919–13926, cze. 1999, doi: 10.1103/PhysRevB.59.13919.
- [245] X. Renshaw Wang *i in.*, „Parallel charge sheets of electron liquid and gas in $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostructures”, *Sci. Rep.*, t. 5, nr 1, s. 18282, grudz. 2015, doi: 10.1038/srep18282.
- [246] A. Krichene, W. Boujelben, S. Mukherjee, N. A. Shah, i P. S. Solanki, „An empirical model for magnetic field dependent resistivity and magnetoresistance in manganites: application on polycrystalline charge-ordered $\text{La}_{0.4}\text{Gd}_{0.1}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ ”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, t. 20, nr 18, s. 12608–12617, 2018, doi: 10.1039/C8CP01486H.
- [247] Y. Ogimoto *i in.*, „Tunneling Magnetoresistance above Room Temperature in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ Junctions”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, t. 42, nr Part 2, No. 4A, s. L369–L372, kwi. 2003, doi: 10.1143/JJAP.42.L369.
- [248] M. Asa *i in.*, „Electric field control of magnetic properties and electron transport in BaTiO_3 -based multiferroic heterostructures”, *J. Phys. Condens. Matter*, t. 27, nr 50, s. 504004, grudz. 2015, doi: 10.1088/0953-8984/27/50/504004.
- [249] G. Radaelli, D. Petti, M. Cantoni, C. Rinaldi, i R. Bertacco, „Absence of strain-mediated magnetoelectric coupling at fully epitaxial Fe/BaTiO_3 interface (invited)”, *J. Appl. Phys.*, t. 115, nr 17, s. 172604, maj 2014, doi: 10.1063/1.4870915.