

## Growth of LaVO<sub>3</sub> and SrRuO<sub>3</sub> Superlattice Artificial Structure and its Magnetic Properties

Y. S. Kwak and J. H. Song\*

Department of Physics, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

(Received 28 September 2017, Received in final form 29 November 2017, Accepted 12 December 2017)

The perovskite superlattice structure consisting of Mott-insulator LaVO<sub>3</sub> and ferromagnetic SrRuO<sub>3</sub> was synthesized by Pulsed Laser Deposition method. It can be confirmed that the superlattice lattice constant is 12.65 and the superlattice structure is very similar to the measured X-ray diffraction result when LaVO<sub>3</sub> (1.5 unit lattice)/SrRuO<sub>3</sub> (1.5 unit lattice) is analyzed. Unlike SrRuO<sub>3</sub> monolayer films with a Curie temperature of about 130 K, the ferromagnetic properties were measured from a low temperature of 10 K to a room temperature of 300 K, which is the only characteristic of the superlattice artificial structure. These peculiar magnetic properties of LaVO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub> superlattice can be interpreted as the result of exchange-interaction between Ru-O-V ordering that only realize by superlattice artificial structure.

**Keywords** : oxide thin film, perovskite, superlattice, artificial structure, ferromagnetism

### LaVO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub> 초격자 인공구조 박막의 합성과 그 자기적 특성

곽용수 · 송종현\*

충남대학교 물리학과, 대전시 유성구 대학로 99, 34134

(2017년 9월 28일 받음, 2017년 11월 29일 최종수정본 받음, 2017년 12월 12일 게재확정)

Mott-절연체 LaVO<sub>3</sub>와 강자성 특성을 보이는 SrRuO<sub>3</sub>으로 이루어진 페로브스카이트 초격자 인공구조를 Pulsed Laser Deposition 방법으로 합성하였다. 초격자의 단위격자 격자상수가 두께가 12.65 Å이고 초격자 구조가 LaVO<sub>3</sub>(1.5 단위격자)/SrRuO<sub>3</sub>(1.5 단위격자)로 분석하였을 경우 측정된 X-ray Diffraction 결과와 매우 잘 일치함을 확인할 수 있었다. 자성특성의 경우 큐리 온도가 약 130 K인 SrRuO<sub>3</sub> 단층 박막과는 달리 10 K의 저온부터 실온인 300 K까지 강자성 특성이 측정되었으며 이는 단층 박막에서는 관찰할 수 없는 초격자 인공구조만의 특성이라고 할 수 있다. 벌크와 단층 박막과는 매우 다른 이와 같은 LaVO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub>의 자성 특성은 초격자 인공구조만이 구현할 수 있는 인위적인 Ru와 V 전이금속간의 새로운 자기 상호작용 결과로 해석할 수 있다.

**주제어** : 산화물 박막, 페로브스카이트, 초격자, 인공구조, 강자성체

#### I. 서 론

전이금속산화물(transition-metal oxide) 물질은 전기전도도가 거의 없는 절연체부터 저항이 없는 초전도, 여러 형태의 스핀 정렬에 의한 다양한 자성 특성, 그리고 유전체 특성까지 거의 모든 범위의 물성을 띠는 것으로 알려져 있다. 이 같은 다양한 물성의 원인으로는 이들 물질 내부에서의 여러 자유도, 즉 스핀, 전하, 격자간의 매우 강한 상호작용을 들 수 있으며 이들로 기인한 매우 높은 기능성으로 인하여 기초

물성부터 각종 응용에 대한 연구까지 매우 큰 관심을 받아왔다[1, 2]. 여러 전이금속산화물 중에서도 특히 페로브스카이트 구조를 지닌 산화물은 ABO<sub>3</sub>의 조성비를 띠고 있으며 많은 물질들이 실온에서 입방체(cubic) 구조를 가지고 있든지, 아니면 유사 입방체(pseudo-cubic)의 구조를 지닌다. 이때 여섯 개의 산소 O<sup>2-</sup>로 이루어져있는 육면체(octahedron)의 중앙에 위치한 전이금속 B 이온의 특성에 의하여 대부분의 물성이 결정되는 것으로 알려져 있다. 근세기 들어 가장 큰 화제가 되었던 고온 초전도체 특성의 구리산화물도 이러한 페로브스카이트 결정구조에 기반을 두고 있다[3, 4].

이 같은 전이금속산화물 물질 관련 연구의 동향은 기존에 자연에서 채취되었거나 실험실에서 합성되어진 덩어리 형태

© The Korean Magnetics Society. All rights reserved.

\*Corresponding author: Tel: +82-42-821-5455,

Fax: +82-42-822-8011, e-mail: songjonghyun@cnu.ac.kr

의 벌크(bulk)에서 벗어나 소자 응용에 염두를 둔 박막 형태의 물질 연구로 진화하였다. 이처럼 박막 형태 물질로 연구의 범위가 넓혀진 것은 이들 물질의 응용에 염두를 둔 이유도 있으나 또 다른 원인으로 박막 형태에서는 벌크에서는 기대할 수 없는 새로운 물성이 발견되어 물질이 지닌 가능성을 최대화 시킬 수 있다는 점을 들 수 있다. 실제 예로 기판과 박막의 서로 다른 격자상수에 의한 기판의 압력(strain)으로부터 박막의 격자상수가 변형되어 벌크에서는 존재하지 않았던 강유전성이 새로이 유도되기도 하고 또는 기존의 강유전성이 극대화되기도 한다[5]. 특히 페로브스카이트 박막의 연구는 자기적, 전기적, 그리고 광학적 특성 등의 다방면으로 널리 이루어졌었다. 이러한 박막 합성 및 물성 연구의 진일보로 최근 들어서는 원자적 수준의 층 조절로 인한 초격자 인공구조의 박막 합성이 이루어진 바 있다[6].

단일 물질로 이루어진 벌크, 또는 단일층의 박막과는 달리 자연적으로는 존재하지 않는 초격자 인공구조를 합성하였을 경우에는 초격자를 이루는 각각의 물질들이 띠지 않는 특별한 특성이 나타날 수 있다. 예를 들면 BaCuO<sub>2</sub>와 SrCuO<sub>2</sub> 같은 경우, 두 물질 전부 초전도 특성을 보이지 않는데도 불구하고 이들을 초격자의 구조로 합성하였을 때 비로소 초전도 특성이 나타난다[7]. 또 다른 예로서 SrZrO<sub>3</sub>와 SrTiO<sub>3</sub>의 초격자를 들 수 있는데 이 두 물질 모두 강유전체가 아님에도 초격자 형태에서는 강유전성 물성이 나타난다[8]. 이러한 연구 결과들은 서로 다른 두 물질을 두께 주기성이 매우 얇은 초격자 형태로 합성하였을 경우 자연적으로는 존재할 수 없는, 인위적인 서로 다른 원자들 간의 새로운 자기 상호작용을 유도할 수 있으며 이로써 새로운 물성을 야기 시킬 수 있음을 의미한다.

이 연구에서는 초격자 인공구조를 합성할 두 가지의 서로 다른 페로브스카이트 물질로서 LaVO<sub>3</sub>와 SrRuO<sub>3</sub>를 선택하였다. 벌크 형태의 LaVO<sub>3</sub>는 갭(gap)이 ~1.1 eV인 Mott 절연체이고 벌크의 격자 상수가 ~3.930 Å이며 Neel 온도가 135~145 K인 반강자성체로 알려져 있다[9]. 반면 벌크 형태의 SrRuO<sub>3</sub>는 저온에서는 페르미 유체(Fermi liquid)의 특성을 보이나 고온에서는 나쁜 금속(bad metal)의 특성을 보이는 큐리 온도가 ~150 K인 강자성체이며 격자 상수는 ~3.930 Å이다[10]. 두 물질의 격자상수를 고려하였을 때 기판으로 사용할 SrTiO<sub>3</sub> 단결정의 격자상수, 3.905 Å과 매우 유사하며 또 두 물질의 격자상수도 거의 같아 초격자로 합성하기에 유리한 면을 지니고 있다. 그러나 이와 같은 LaVO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub>를 이용한 초격자 박막 합성과 물성에 대한 연구는 현재까지 이루어지지 않은 것으로 알고 있으며 특히 이 연구에서 진행된 1단위 격자/1단위격자 커쌍기의 합성은 다른 성분의 초격자 연구에서도 실행된 바가 매우 드물다. 두 물질의 층들로 이루어진

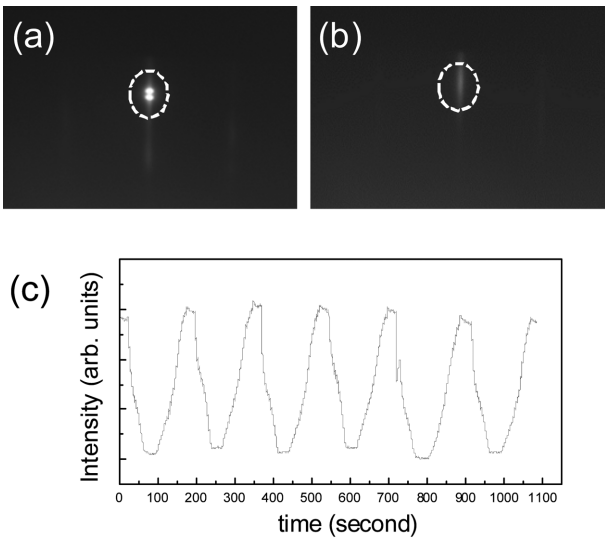
초격자의 주기 두께가 최대한 얇은 값을 지니도록 Pulsed Laser Deposition(PLD) 방법으로 증착하고 합성된 초격자 인공구조의 결정구조를 X-ray Diffraction으로 분석하였으며 자기적 특성을 관측하여 벌크에서와는 다른 특이한 물성의 원인을 조사하였다.

## II. 실험

박막 전체의 두께가 대략 ~20 nm인 LaVO<sub>3</sub>와 SrRuO<sub>3</sub>의 초격자 박막을 합성하기 위하여 PLD 방법을 이용하였으며 각각 층의 소스(source) 물질인 타겟은 고체상 반응법(solid state reaction) 방법으로 합성되었다. 파우더 X-선 회절 분석의 결과 각각의 타겟은 다결정(poly crystal) 구조를 가지고 있었으며 다른 2차상이 없는 단일상(single phase)으로 합성되었다. 이때 SrRuO<sub>3</sub> 층의 증착을 위한 타겟은 목표 물질과 동일한 SrRuO<sub>3</sub>의 상을 띠고 있는 것과는 달리 LaVO<sub>3</sub> 층의 증착을 위한 타겟은 LaVO<sub>4</sub>의 상을 띠고 있는 것으로 판명되었다. 기판으로는 한쪽 면이 매끄럽게 처리된 SrTiO<sub>3</sub>(100) 단결정이 사용되었으며 증착 챔버에 장착하기 전 고순도의 아세톤과 메틸알코올로 세척되었다. 증착 과정의 초기부터 끝까지 증착 챔버의 산소 압력( $P_{O_2}$ )은 1mTorr로, 그리고 증착시의 기판의 온도( $T_g$ )는 800 °C 유지되었으며 이때 박막의 온도는 적외선 온도감지기를 이용하여 정확히 측정되었다. 박막을 증착하는 동안과 시료내의 충분한 산소량 주입을 위한 후열처리(post-growth)를 시행하는 동안 박막의 표면 결정구조는 reflection high energy electron diffraction(RHEED)을 이용하여 실시간으로 관찰되었다. 증착을 위하여 248 nm의 파장을 지닌 엑시머 레이저가 4 Hz의 주기로 타겟 표면에 입사되었으며 타겟 표면에서의 엑시머 레이저 에너지는 ~1.2 J/cm<sup>2</sup>으로 유지되었다. 증착이 끝난 후엔  $P_{O_2} = 50$  mTorr로 산소의 분압을 높여주어 대략 30분간 후열처리를 하여주었으며 이때 박막의 온도는 증착 조건과 동일한 800 °C를 유지시켜주었다. 증착 후 각 시편의 결정 구조는 고분해능 X-선 회절기를 이용하여 정밀 분석되었으며 X-선의 파장은  $\lambda = 1.54056$  Å이었다. 시료의 자기적 특성은 Magnetic Property Measurement System(MPMS)을 이용하여 측정하였다.

## III. 실험결과 및 토의

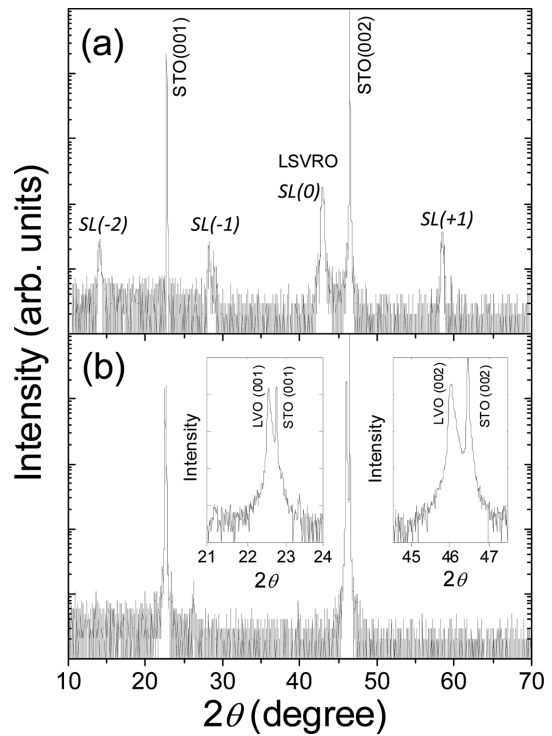
애초에 합성을 의도하였던 LaVO<sub>3</sub>와 SrRuO<sub>3</sub>의 초격자 구조는 각각이 1단위격자(1uc)/1단위격자(1uc)이었으며 박막 증착과 후열처리를 하는 동안 RHEED를 이용하여 시료의 표면 결정 상태를 관찰하였다. 이때 각각 층 두께의 명확한 조절을 위하여 Fig. 1에서 보는 바와 같이 전반사에 의한 거울상



**Fig. 1.** RHEED patterns observed before (a) and after (b) the growth. Dots in dotted circles in (a) and (b) are from the reflected specular electron beam. (c) RHEED specular spot intensity variation during the growth.

(specular pattern)의 세기를 시간에 따라서 측정하였다. Fig. 1(a)에서 보는 바와 같이 증착이 전혀 이루어지지 않은 SrTiO<sub>3</sub>(100) 단결정 표면의 경우에는 전반사된 전자빔에 의한 거울상과 줄 형태(streaky)의 상들이 선명하게 보이며 이는 단결정 표면이 매우 매끈함을 나타낸다. 증착이 완전히 이루어진 이후인 Fig. 1(b)의 경우 거울상의 세기가 약해지긴 하였으나 줄 형태의 상들은 여전히 선명하게 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같이 관측된 증착 후 시료 표면 RHEED 패턴은 ~20 nm의 두께로 초격자 인공구조를 증착하였음에도 불구하고 각각 LaVO<sub>3</sub>와 SrRuO<sub>3</sub>의 층들이 원자수 준으로 거칠지 않고 매끄러움을 나타낸다.

Fig. 1(c)는 타겟을 번갈아 가며 각각의 층들을 증착하는 과정에서 RHEED 거울상 세기의 시간에 따른 변화를 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 SrRuO<sub>3</sub> 층을 증착할 때는 거울상의 세기가 시간이 지남에 따라 점점 약하여지는데, 이때 곡선의 굴곡이 변하는 것을 감안하여 1uc 이라고 판단되는 지점에서 증착을 멈추었으며 증착의 시작과 끝에서 SrRuO<sub>3</sub> 한층을 증착하는 데에는 평균 ~35초 정도 소요되었다. 그러나 타겟을 바꾸어 LaVO<sub>3</sub>를 증착하였을 경우에는 그림에서 보는 바와 같이 거울상의 세기가 점점 회복되어 대략 55초가 지난 후에는 SrRuO<sub>3</sub> 층 증착 초기의 세기와 비슷하여지는 것을 확인할 수 있었다. 위와 같은 결과에서 유추할 수 있는 사실은 SrRuO<sub>3</sub> 층을 증착하였을 경우 끝층(termination layer)의 거칠기가 증가하였으나 이후에 증착된 LaVO<sub>3</sub> 층의 경우에는 끝층의 거칠기가 감소하여 매우 매끄러워진다는 점이다. 특히 SrRuO<sub>3</sub> 끝층의 거칠기가 증가하는



**Fig. 2.** XRD wide -2 scans for the LaVO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub> superlattice artificial structure (a) and single-layered LaVO<sub>3</sub> thin film on SrTiO<sub>3</sub> (100) substrate.

이유는 SrRuO<sub>3</sub> 박막의 경우 다른 페로브스카이트 물질과는 달리 박막 증착시 끝층이 SrO 층으로 바뀌는 것과 연관이 있는 것으로 추측된다[11]. 이러한 RHEED 거울상의 세기 변화는 증착이 완료될 때까지 매우 주기적으로 나타남을 확인할 수 있었으며 이는 LaVO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub>의 초격자 구조가 안정적으로 합성되고 있음을 의미한다. 이러한 주기적인 거울상의 세기 변화는 LaVO<sub>3</sub>와 SrRuO<sub>3</sub> 층으로 이루어진 층이 총 16 주기까지 반복되었어도 꾸준히 유지되었다.

Fig. 2는 위와 같이 합성된 초격자의 X-ray Diffraction (XRD)  $\theta$ 2 $\theta$  스캔을 보여주고 있다. Fig. 2(a)에서 보는 바와 같이 초격자에 의한 피크(peak)들 이외에 다른 상에 의한 피크는 관측되지 않았으며 가장 세기가 큰 피크는  $2\theta = 42.84^\circ$ 에서, 세기가 작은 피크들은 이 피크의 위치를 가운데로 양옆 방향으로 각각  $2\theta = 28.2^\circ$ ,  $2\theta = 58.2^\circ$ 에서 관측되었다. 이 XRD 결과를 초격자 구조에 의한 Bragg 식, 즉

$$\frac{2\sin\theta_m}{\lambda_{X-ray}} = \frac{1}{\langle d \rangle} \pm \frac{m}{A} = \frac{N_A + N_B \pm m}{A}$$

$$\langle d \rangle \geq \frac{N_A d_A + N_B d_B}{N_A + N_B}, \quad A = N_A d_A + N_B d_B, \quad m = \text{order}$$

을 고려하여 초격자 결정구조의 주기성을 구하여 보면  $N_A$ 와  $N_B$ 의 경우에는 모두 1.5, LaVO<sub>3</sub>와 SrRuO<sub>3</sub>의 각각 층의 평

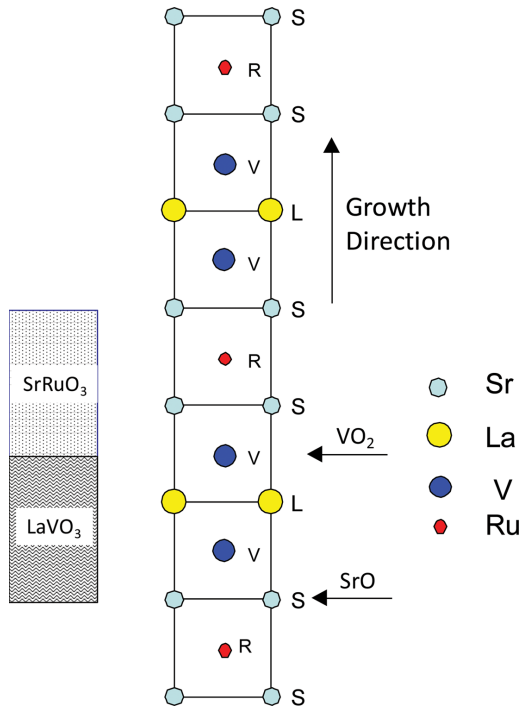


Fig. 3. (Color online) Schematic diagram of the LaVO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub> superlattice artificial structure.

균 두께는 4.218 Å로 하였을 경우 측정된 XRD 결과와 매우 잘 일치함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 매우 이례적이라고 할 수 있는데 그 이유는 일반적으로 SrRuO<sub>3</sub> 단일층 박막을 SrTiO<sub>3</sub>(100) 기판위에 증착하였을 경우 c-축의 격자상수는 ~3.963 Å로[12], 그리고 LaVO<sub>3</sub>을 동일한 조건에서 증착하였을 경우엔 Fig. 2(b)에서 보는 바와 같이 ~3.94 Å로 관측되기 때문이다. 즉 두 물질을 주기성이 매우 작은 초격자 인공구조로 합성하였을 경우 각각 층의 평균 격자상수가 4.218 Å로 바뀌며 이 같은 격자상수의 변화는 초격자 구조이기 때문에 나타난다고 할 수 있다.

위와 같은 XRD 결정구조 분석을 바탕으로 하여 합성된 LaVO<sub>3</sub>와 SrRuO<sub>3</sub> 초격자 결정구조를 추측할 수 있는데 이의 결과는 Fig. 3과 같다. 그림에서 보는 바와 같이 SrRuO<sub>3</sub> 층의 경우에는 증착 방향으로의 끝층이 SrO로, LaVO<sub>3</sub>의 경우에는 VO<sub>2</sub> 층으로 하였는데 이는 LaVO<sub>3</sub>의 경우에는 달리 SrRuO<sub>3</sub> 박막의 경우 끝층이 페로브스카이트 ABO<sub>3</sub>의 BO<sub>2</sub> 층에서 AO 층으로 전환된다는 사실을 바탕으로 하였다[10]. 이러한 결정구조 모델은 Fig. 1(c)의 RHEED 거울상의 시간에 따른 변화도 고려하여 작성되었다.

Fig. 4는 합성된 시료 자기적 특성을 측정된 결과이다. Fig. 4(a)는 비교용으로 합성한 얇은(~5 nm) SrRuO<sub>3</sub> 단일 박막의 자화 온도 의존성이며 박막 표면에 평행한 방향으로 걸어준 외부 자기장에 대하여 zero-field-cooled 모드와 field-cooled

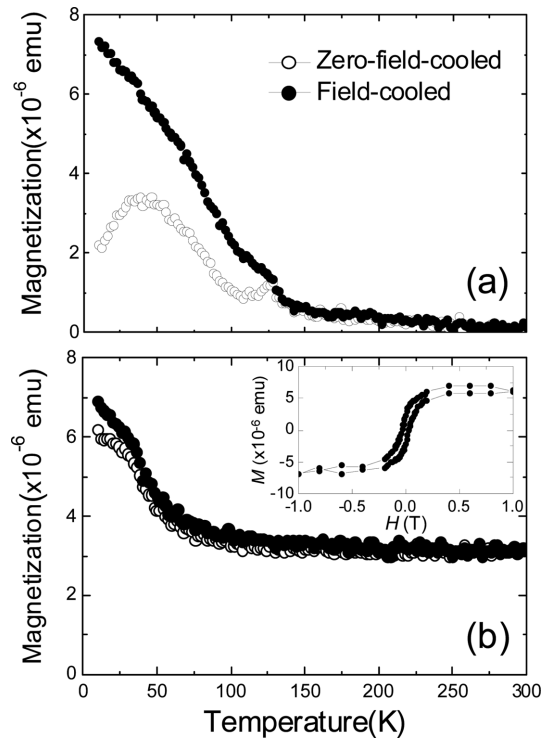


Fig. 4. Temperature dependence of magnetization for single-layered SrRuO<sub>3</sub> thin film (a) and LaVO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub> superlattice artificial structure (b) with 1000 Oe applied magnetic field. Inset in (b) shows the magnetization versus magnetic field curve of the LaVO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub> superlattice measured at 300 K. For all measurements, the magnetic field was applied along the SrTiO<sub>3</sub> [100] in-plane direction.

모드로 측정하였다. 그림에서 보는 바와 같이 매우 얇은 SrRuO<sub>3</sub> 단일 박막의 경우에 ~130 K 정도의 온도에서 큐리 온도가 관측되었으며 큐리 온도보다 약간 낮은 온도인 125 K에서 zero-field-cooled와 field-cooled 모드의 온도 의존성 곡선이 갈라짐을 확인하였다. 낮은 온도인 10 K 근처에서는 zero-field-cooled와 field-cooled 모드의 자화 온도의존성이 차이가 많이 나는 spin-glass와 유사한 양상을 보였으며 이러한 원인으로서는 합성된 SrRuO<sub>3</sub> 단일 박막의 강자성 도메인 크기가 작음에 기인한다고 해석할 수 있다. 이러한 Fig. 4(a)의 자기적 특성의 결과는 두께가 충분히 두꺼운 SrRuO<sub>3</sub> 단일 박막의 경우에서 일반적으로 보고되고 있는 큐리 온도 및 자화 온도의존성과 매우 유사하며 이는 곧 SrRuO<sub>3</sub> 단일 박막의 증착조건이 통상적인 조건과 일치하여 이의 결과로 상온에서는 자성이 나타나지 않음을 의미한다.

이와는 달리 LaVO<sub>3</sub>와 SrRuO<sub>3</sub>를 위에서 설명한 매우 얇은 초격자 인공구조의 형태로 합성하였을 경우에는 자성 특성이 많이 변화하게 된다. 즉, Fig. 4(b)에서 보는 바와 같이, 저온에서 자화값이 증가하는 양상이 있으나 단일 SrRuO<sub>3</sub> 박막의 경우에는 확연히 달리, 측정된 전 온도 구간에서 자화가 나

타남을 확인할 수 있었다. 특히 실온에서 자화 특성을 확인하기 위하여 측정된 자화-자기장 곡선(*M-H curve*)의 경우 Fig. 4(b)의 inset에서 볼 수 있는 바와 같이 뚜렷한 강자성 특성을 보임을 확인할 수 있었다. 이러한 결과의 원인으로서는 첫 번째로  $\text{LaVO}_3$ 와  $\text{SrRuO}_3$  층들이 매우 얇은 초격자 인공 결정구조를 이룸에 따라 기존의 자연 상태 물질인 벌크에서는 존재할 수 없었던 인위적인 V-O-Ru 원자배열이 생겨나고, 따라서 이로 인한 새로운 자기 상호작용이 발생하는 것으로 해석할 수 있다. 또 다른 가능성으로는 기판인  $\text{SrTiO}_3$ 로부터 받는 strain에 의한 격자상수의 변형으로 기존의  $\text{LaVO}_3$ 와  $\text{SrRuO}_3$ 의 자기 특성이 변형됨을 들 수 있는데 정확한 원인 규명에 대하여서는 이론 계산 및 정밀 자성특성 측정이 이루어져야 할 것이다.

#### IV. 결 론

Mott-절연체로 알려져 있는  $\text{LaVO}_3$ 와 강자성체로 알려져 있는  $\text{SrRuO}_3$ 를 매우 얇은 주기성을 지닐 수 있게 초격자 인공 박막의 구조로 합성하였다. 증착할 때와 후열처리 할 때 관측되어진 RHEED의 경우 매끄러운 표면을 나타내는 줄형태의 패턴이 증착이 끝날 때 까지 유지되었고 전반사에 의한 거울상 세기의 시간에 대한 변화는 총 ~20주기까지 주기적으로 반복되었으며 이는 초격자가 성공적으로 합성되었음을 나타낸다.  $\text{LaVO}_3$ 와  $\text{SrRuO}_3$ 의 평균 격자상수가 4.218 Å, 각각의 층들은 1.5uc로 하였을 때 XRD 측정 결과와 매우 잘 일치하였다. 이러한 결정구조 분석 결과는 초격자가 잘 합성되었음을 의미한다. 이러한 초격자 박막의 자기적 특성 결과,  $\text{LaVO}_3/\text{SrRuO}_3$  초격자의 경우에는 큐리 온도가 일반적으로 ~135 K인 단일층  $\text{SrRuO}_3$ 와는 달리 실온에서도 강자성 특성을 지니는 것으로 밝혀졌다. 이는 자연적 벌크 형태로는 존재할 수 없고 인공격자에서만 구현할 수 있는 인위적인 V-O-Ru 원자배열에 의한 새로운 자기 상호작용의 결과로 미루어 볼 수 있다.

#### 감사의 글

이 논문은 2016년도 충남대학교 학술연구비의 지원에 의하여 연구되었음.

#### References

- [1] C. N. R. Rao and B. Raveau, *Transition Metal Oxides* 2nd edition, Wiley-VCH, Weinheim (1995).
- [2] P. A. Cox, *Transition Metal Oxides; An Introduction to Their Electronic Structure and Properties*, Oxford University Press (1992).
- [3] J. G. Bednorz and K. A. Muller, *J. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- [4] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
- [5] J. B. Neaton and K. M. Rabe, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1586 (2003).
- [6] H. N. Lee, H. M. Christen, M. F. Chisholm, C. M. Rouleau, and D. H. Lowndes, *Nature* **433**, 395 (2005).
- [7] D. P. Norton, B. C. Chakoumakos, J. D. Budai, D. H. Lowndes, B. C. Sales, J. R. Thompson, and D. K. Christen, *Science* **265**, 2074 (1994).
- [8] T. Tsurumi, T. Harigai, D. Tanaka, S. Nam, H. Kakemoto, S. Wada, and K. Saito, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5016 (2004).
- [9] T. Arima, Y. Tokura, and J. B. Torrance, *Phys. Rev. B* **48**, 17006 (1993).
- [10] G. Koster, L. Klein, W. Siemons, G. Rijnders, J. S. Dodge, C. Eom, D. H. A. Blank, and M. R. Beasley, *Rev. Mod. Phys.* **84**, 253 (2012).
- [11] J. Choi, C. B. Eom, G. Rijnders, H. Rogalla, and D. H. A. Blank, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1447 (2001).
- [12] N. Higashi, T. Watanabe, K. Saito, I. Yamaji, T. Akai, and H. Funakubo, *J. Cryst. Growth* **229**, 450 (2001).