

<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.265>

<https://orcid.org/0000-0002-9945-5640>

VILNIAUS UNIVERSITETAS
VALSTYBINIS MOKSLINIŲ TYRIMŲ INSTITUTAS FIZINIŲ IR
TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Vakaris
RUDOKAS

Nanostruktūrizuotų manganitų-kobaltitų sluoksnių magnetovaržinės savybės

DAKTARO DISERTACIJA

Gamtos mokslai,
Fizika (N 002)

VILNIUS 2021

Disertacija rengta 2016 – 2021 metais Fizinių ir technologijos mokslų centre.

Mokslinė vadovė:

prof. dr. Nerija Žurauskienė (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, fizika – N 002)

Gynimo taryba:

Pirmininkas – **prof. dr. Kęstutis Arlauskas** (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, fizika – N 002).

Nariai:

dr. Andrius Maneikis (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, fizika – N 002).

prof. dr. Jurij Novickij (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, technologijos mokslai, elektros ir elektronikos inžinerija – T 001).

prof. habil. dr. Sigitas Tamulevičius (Kauno technologijos universitetas, gamtos mokslai, fizika – N 002).

prof. dr. Bernardo Tellini (Pizos universitetas, Italija, technologijos mokslai, elektros ir elektronikos inžinerija – T 001).

Disertacija ginama viešame Gynimo tarybos posėdyje 2021 m. gruodžio mėn. 17 d. 14 val. Fizinių ir technologijų mokslų centro posėdžių salėje D401. Adresas: Saulėtekio al. 3, Vilnius, Lietuva.

Tel. +37061851686; el. paštas: vakaris.rudokas@ftmc.lt

Disertaciją galima peržiūrėti Fizinių ir technologijos mokslų centro ir Vilniaus universiteto bibliotekose ir VU interneto svetainėje adresu: <https://www.vu.lt/naujienos/ivykiu-kalendorius>

<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.265>

<https://orcid.org/0000-0002-9945-5640>

VILNIUS UNIVERSITY

STATE RESEARCH INSTITUTE CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND
TECHNOLOGY

Vakaris
RUDOKAS

Magnetoresistive properties of nanostructured manganite-cobaltite films

DOCTORAL DISSERTATION

Natural sciences,
Physics (N 002)

VILNIUS 2021

This dissertation was prepared between 2016 and 2021 at the Center for Physical Sciences and Technology.

Academic supervisor:

Prof. Dr. Nerija Žurauskienė (Center for Physical Sciences and Technology, Natural sciences, Physics, N 002).

This doctoral dissertation will be defended in a public meeting of the Dissertation Defence Panel:

Chairman – Prof. Dr. Kęstutis Arlauskas (Vilnius university, Natural sciences, Physics, N 002).

Members:

Dr. Andrius Maneikis (Center for Physical Sciences and Technology, Natural sciences, Physics, N 002).

Prof. Dr. Jurij Novickij (Vilnius Gediminas Technical University, Technological sciences, Electrical and Electronics Engineering, T 001).

Prof. Dr. Habil. Sigitas Tamulevičius (Kaunas University of Technology, Natural sciences, Physics, N 002).

Prof. Dr. Bernardo Tellini (University of Pisa, Italy, Technological sciences, Electrical and Electronics Engineering, T 001).

The dissertation shall be defended at a public meeting of the Dissertation Defence Panel at 14:00 on the 17th of December, 2021 in the meeting room D401 of the Center for Physical Sciences and Technology.

Address: Saulėtekio ave. 3, Vilnius, Lithuania.

Tel. +37061851686; e-mail: vakaris.rudokas@ftmc.lt

The text of this dissertation can be accessed at the libraries of Center for Physical Sciences and Technology, Vilnius University, as well as on the website of Vilnius University: www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius.

PADĖKA

Pirmiausiai norėčiau padėkoti darbo vadovei Nerijai Žurauskienei už atsidavimą, pagalbą, diskusijas ir patarimus, kurie padėjo paruošti šią disertaciją.

Norėčiau padėkoti visam Funkcinių medžiagų ir elektronikos skyriaus kolektyvui už suteiktą galimybę atlikti šį darbą.

Taip pat norėčiau padėkoti kolegoms Skirmantui Keršuliui, Voitech Stankevič, Sauliui Balevičiui, Dainiui Pavilioniui už palaikymą ir patarimus atliekant šį darbą.

Norėčiau padėkoti Valentinai Plaušinaitienei ir Militai Vagner už manganitų-kobaltitų sluoksnių gamybą ir Martynui Skapui už jų struktūros tyrimus peršviečiamu elektroniniu mikroskopu.

Norėčiau padėkoti recenzentams Kęstučiui Arlauskui ir Andriui Maneikiui už jų įžvalgas ir patarimus.

Žinoma, esu be galo dėkingas savo tėvams, Laimai ir Vyteniui, už palaikymą ir patarimus siekiant savo tikslų.

Esu dėkingas visiems, kurie vienaip ar kitaip prisidėjo prie šios disertacijos.

TURINYS

SANTRUMPŲ SĄRAŠAS	9
IVADAS	10
1. LITERATŪROS APŽVALGA	15
1.1. Mangano oksidų fizikinės savybės.....	15
1.1.1. Kristalografinė struktūra	15
1.1.2. Elektroninė struktūra.....	16
1.1.3. Fazinė manganitų diagrama	16
1.2. Krūvio pernašos mechanizmai mangano oksiduose.....	17
1.2.1. Dvigubos pamaininės sąveikos modelis.....	18
1.2.2. Mott'o kintamo atstumo šuolinio laidumo modelis	18
1.2.3. Poliaroninis-pernašos mechanizmas	19
1.2.4. Tunelinės magnetovaržos modelis	20
1.2.5. Metalas-puslaidininkis (izoliatorius) viršmas varžos nuo temperatūros priklausomybėje	21
1.3. Magnetovarža.....	22
1.3.1. Magnetovarža silpname magnetiniame lauke	23
1.3.2. Magnetovarža stipriame magnetiniame lauke.....	25
1.3.3. Magnetovaržos priklausomybė nuo manganitų cheminės sudėties....	27
1.4. Magnetinė relaksacija	29
1.4.1. Logaritminė relaksacija.....	29
1.4.2. Kohlrausch-Williams-Watts relaksacija.....	30
1.4.3. Kolmogorov-Avrami-Fatuzzo relaksacija.....	31
1.4.4. Laipsninės funkcijos tipo relaksacija	34
1.5. Manganitų senėjimo procesas	34
1.6. Apibendrinimas	37
2. BANDINIŲ PARUOŠIMAS IR MATAVIMO METODIKA.....	39
2.1. Bandinių paruošimas ir jų pagrindiniai parametrai	39
2.1.1. La-Sr-Mn-O ir La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių paruošimas naudojant PI MOCVD technologiją ir jų pagrindiniai parametrai.....	39
2.1.2. Elektrodo nusodinimas.....	40
2.1.3. Bandinio varžos priklausomybė nuo temperatūros	41
2.2. Matavimo įranga ir metodikos	42
2.2.1. Varžos ir magnetovaržos matavimas silpnuose pastoviuose magnetiniuose laukuose	42
2.2.2. Varžos ir magnetovaržos matavimas stipriuose impulsiniuose magnetiniuose laukuose	43
2.2.3. Sluoksnių senėjimo tyrimo metodika.....	45
3. REZULTATAI.....	46

3.1.	LSMCO sluoksnių su mažu Co kiekiu magnetovaržinės savybės	46
3.1.1.	Nanostruktūrizuotų La-Sr-Mn-Co-O ($y < 0,08$) sluoksnių mikrostruktūra.....	46
3.1.2.	Nanostruktūrizuotų La-Sr-Mn-Co-O ($y < 0,08$) sluoksnių savitoji varža.....	47
3.1.3.	Nanostruktūrizuotų La-Sr-Mn-Co-O ($y < 0,08$) sluoksnių magnetovarža: silpni pastovūs magnetiniai laukai	48
3.1.4.	Nanostruktūrizuotų La-Sr-Mn-Co-O ($y < 0,08$) sluoksnių magnetovarža: stiprūs impulsiniai magnetiniai laukai.....	50
3.2.	LSMCO sluoksnių su pastoviu vidutiniu Co kiekiu, kintant Mn pertekliui, magnetovaržinės savybės.....	51
3.2.1.	Nanostruktūrizuotų La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių su skirtingu Mn pertekliumi mikrostruktūra.....	52
3.2.2.	Nanostruktūrizuotų La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių su skirtingu Mn pertekliumi savitoji varža.....	52
3.2.3.	Nanostruktūrizuotų La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių su skirtingu Mn pertekliumi magnetovarža: stiprūs impulsiniai magnetiniai laukai....	54
3.3.	LSMCO sluoksnių su vidutiniu Co kiekiu magnetovaržinės savybės	57
3.3.1.	Nanostruktūrizuotų La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių su skirtingu Co kiekiu mikrostruktūra.....	58
3.3.2.	Nanostruktūrizuotų La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių su skirtingu Co kiekiu savitoji varža	59
3.3.3.	Nanostruktūrizuotų La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių su skirtingu Co kiekiu magnetovarža: silpni ir stiprūs magnetiniai laukai.....	60
3.4.	LSMCO sluoksnių su vidutiniu Co kiekiu varžos relaksacijos.....	63
3.4.1.	Nanostruktūrizuotų La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių su skirtingu Co kiekiu varžos relaksacija	63
3.5.	LSMCO sluoksnių senėjimas.....	68
3.5.1.	Senėjimo įtaka La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių varžai.....	68
3.5.2.	Senėjimo įtaka La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių magnetovaržai	74
3.6.	Praktinis LSMCO sluoksnių pritaikymas.....	77
3.6.1.	Jutiklio, pagaminto panaudojant LSMCO sluoksnį, pritaikymas matuojant magnetinio lauko pasiskirstymą ritėje.....	77
	IŠVADOS.....	79
	SUMMARY	81
1.	Introduction.....	81
2.	Sample preparation and measurement setup	85
2.1.	Sample preparation	85

2.2.	Measurement setups: low magnetic field and high pulsed magnetic field generation and long term film ageing methods	88
3.	Results	91
3.1.	Investigation of magnetoresistive properties of LSMCO films with low Co content ($y < 0.08$)	91
3.2.	Investigation of magnetoresistive properties of LSMCO films with constant average Co content while changing Mn excess	95
3.3.	Investigation of magnetoresistive properties of LSMCO films with average Co content	98
3.4.	Investigation of resistance relaxation of LSMCO films with average Co content	101
3.5.	LSMCO film ageing	105
3.6.	Practical application	112
4.	General conclusions	114
	CURRICULUM VITAE	116
	LITERATŪROS SĄRAŠAS (REFERENCES)	117
	PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS IR PRANEŠIMAI KONFERENCIJOSE (PUBLICATIONS AND CONFERENCE PRESENTATIONS)	124

SANTRUMPŲ SĄRAŠAS

LSMO arba La-Sr-Mn-O – Lantano stroncio mangano oksidas
 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_3$;

LSMCO arba La-Sr-Mn-Co-O – Lantano stroncio mangano-kobalto oksidas
 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_z\text{O}_3$;

MR – angl. *Magnetoresistance*; magnetovarža;

MRA – angl. *Magnetoresistance anisotropy*; magnetovaržos anizotropija;

CMR – angl. *Colossal magnetoresistance*; kolosali magnetovarža;

GMR – angl. *Giant magnetoresistance*; gigantiška magnetovarža;

LFMR – angl. *Low-field magnetoresistance*; silpno lauko magnetovarža;

HFMR – angl. *High-field magnetoresistance*; stipraus lauko magnetovarža;

MOCVD – angl. *Metal-Organic Chemical Vapour Deposition*; metaloorganinių junginių cheminis nusodinimas iš garų fazės;

PI MOCVD – angl. *Pulse-Injection MOCVD*; impulsinis-injekcinis MOCVD.

VRH laidumas – angl. *Variable range hopping conductivity*; kintamo atstumo šuolinis laidumas;

DE – angl. *Double exchange*; dviguba pamaininė sąveika;

RF – angl. *Relaxation function*; relaksacijos funkcija;

MC – angl. *Magnetoconductance*; magnetolaidumas;

KWW – Kohlrausch-Williams-Watts;

KA – Kolmogorov-Avrami;

KAF – Kolmogorov-Avrami-Fatuzzo;

SEM – Skenuojantis elektroninis mikroskopas;

TEM – Peršviečiamas elektroninis mikroskopas;

EDS – Energinės dispersijos spektroskopija.

IVADAS

Pastaruoju metu yra intensyviai tiriami $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO) manganitai, dėl juose aptiktos kolosalios magnetovaržos (CMR) reiškinio ir šių medžiagų pritaikymo praktikoje [1, 2, 3]. Iš polikristalinių manganitų sluoksnių buvo sukurti stipraus (iki 40 T) impulsinio magnetinio lauko CMR-B-skaliariniai jutikliai [4], galintys išmatuoti magnetinio srauto tankio vertes labai mažuose tūriuose nepriklausomai nuo lauko krypties. Tokie jutikliai buvo panaudoti magnetinio lauko difuzijos į bėgius elektromagnetinėje svaidyklėje tyrimams [5] bei magnetinio lauko pasiskirstymo nesuirstančiose ritėse matavimui [6]. Nehomogeniška polikristalinių sluoksnių struktūra lemia tokias tik jiems būdingas savybes, kaip silpno lauko magnetovarža (LFMR) [7, 8] ir didelė plačiame temperatūrų ruože CMR, neįsisotinanti iki 50 T [9], o specialia technologija išaugintų nanostruktūrizuotų sluoksnių – net iki megagausinių laukų (~ 91 T) [10].

Tačiau daugelyje taikymų reikia matuoti silpnus ($<0,5$ T) ir vidutinius bei stiprius (<20 T) magnetinius laukus. Tokiu atveju magnetovaržos (*MR*) dydis ir jos anizotropija (*MRA*) vaidina didelę reikšmę. Iki šiol šių reiškinų prigimtis nanostruktūrizuotuose sluoksniuose nėra pilnai atskleista, todėl jų tyrimai yra aktualūs. Todėl reikia ieškoti būdų, kaip padidinti sluoksnių magnetovaržą. Buvo parodyta, kad pakeičiant manganitų sluoksnių cheminę sudėtį – dalį Mn atomų pakeitus Co, monokristalinių manganitų-kobaltitų sluoksnių magnetovarža kambario temperatūroje stipriai išauga dėl sumažėjusios fazinio virsmo iš paramagnetinės į feromagnetinę fazę temperatūros bei padidėjusios savitosios varžos [11]. Magnetinio lauko jutiklių veikimo temperatūros praplėtimas į kriogeninių temperatūrų sritį taip pat yra svarbus kondensuotų medžiagų fizikos tyrimams bei žematemperatūrių jutiklių taikymams. Nanostruktūrizuotų penkiakomponenčių La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių, sudarytų iš tvarkingos kristalinės struktūros kristalitų ir netvarkingų tarpkristalinių sričių, magnetovaržinės savybės nėra išsamiai ištirtos, ypač esant nestechiometrinei junginio sudėčiai su (Mn+Co) elementų pertekliumi, todėl yra svarbu atskleisti CMR reiškinio prigimtį šiuose sluoksniuose.

Kuriant magnetinio lauko jutiklius, labai svarbu užtikrinti jų pagrindinių parametrų (varžos ir magnetovaržos) stabilumą ilgą laikotarpį jų naudojimo metu. Polikristalinių manganitų sluoksnių varžos ir magnetovaržos (*MR*) kitimui laike (taip vadinamam senėjimo procesui) didelę įtaką turi deguonies migracija tarpkristalitinėse srityse. Todėl yra naudojami pagreitinoto sluoksnių sendinimo metodai [12, 13], atkaitinant juos tam tikrą laiką temperatūrose,

aukštesnėse nei jutiklio eksploatacijos temperatūra, bet žemesnėse, nei sluoksnių auginimo temperatūra.

Šio disertacinio darbo pagrindinė idėja – pakeičiant manganitų sluoksnių cheminę sudėtį (dalį Mn atomų Co), padidinti sluoksnių *MR* ir sumažinti *MRA* silpnuose magnetiniuose laukuose bei praplėsti tokių sluoksnių panaudojimo magnetinių jutiklių kūrimui temperatūrų ruožą iki kriogeninių temperatūrų. Taip pat svarbu stabilizuoti laike sluoksnių pagrindinius parametrus, todėl jų senėjimo reiškinų tyrimai yra aktualūs. Minėtų reiškinų ištyrimas nanostruktūrizuotuose manganitų-kobaltitų sluoksniuose sudarytų galimybę valdyti jų magnetovaržines savybes ir panaudoti sluoksnius, kuriant CMR-B-skaliarinius magnetinio lauko jutiklius.

Šio darbo tikslas – ištirti nanostruktūrizuotų manganitų-kobaltitų $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_z\text{O}_3$ sluoksnių, užaugintų PI MOCVD būdu, magnetovaržos ir jos anizotropijos reiškinius plačiame magnetinių laukų bei temperatūrų ruože, nustatyti juos lemiančius krūvio pernašos mechanizmus ir išsiaiškinti galimybes iš šių sluoksnių sukurti CMR-B-skaliarinius impulsinio magnetinio lauko jutiklius, veikiančius kambario (~290 K) bei žemoje (~80 K) temperatūrose bei pasižyminčius didesniu signalo atsaku ir jautriu magnetiniam laukui, lyginant su jutikliais iš manganitų sluoksnių.

Sprendžiami uždaviniai:

1. Ištirti, kaip nanostruktūrizuotų manganitų-kobaltitų sluoksnių savitoji varža bei metalas-puslaidininkis virsmo temperatūra priklauso nuo šių sluoksnių legiravimo kobaltu laipsnio ir kristalitų dydžio.

2. Ištirti, kokie krūvio pernašos mechanizmai lemia sluoksnių magnetovaržą *MR* silpnuose (<0,5 T) ir vidutiniuose bei stipriuose (0,5-20 T) magnetiniuose laukuose bei magnetovaržos anizotropiją *MRA*.

3. Ištirti manganitų-kobaltitų sluoksnių varžos relaksacijos procesus, vykstančius pasibaigus magnetinio lauko impulsui, ir nustatyti juos lemiančių reiškinų prigimtį.

4. Ištirti nanostruktūrizuotų manganitų-kobaltitų sluoksnių, skirtų magnetinio lauko jutiklių kūrimui, savitosios elektrinės varžos ir magnetovaržos kitimą, laikui bėgant, taikant įvairias pagreitinto sendinimo metodikas, ir nustatyti optimalias sąlygas, užtikrinančias jutiklių parametru stabilumą.

5. Išsiaiškinti galimybes panaudoti ištirtus manganitų-kobaltitų sluoksnius impulsinio magnetinio lauko jutiklių, veikiančių kambario (~290 K) bei žemoje (~80 K) temperatūrose, kūrimui.

Darbo mokslinis naujumas:

Buvo iširtos nestechiometrinių lantano manganitų-kobaltitų $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_z\text{O}_3$ sluoksnių magnetovaržinės savybės silpnuose ir stipriuose magnetiniuose laukuose plačiame temperatūrų ruože ir paaiškinti vyksmai, nulemiantys šių savybių kitimą. Taip pat buvo iširti nanostruktūrizuotų manganitų-kobaltitų sluoksnių elektrinio laidumo (savitosios varžos) relaksacijos procesai, pasibaigus magnetinio lauko impulsui, ir nustatyti juos sąlygojantys reiškiniai.

Darbo praktinė vertė:

Buvo nustatyta, kad nedidelis Co kiekis padidina manganitų-kobaltitų sluoksnių magnetovaržą ir sumažina jos anizotropiją kambario temperatūroje, kas leidžia panaudoti šiuos sluoksnius kambario temperatūroje veikiančių magnetinio lauko jutiklių kūrimui. Vidutinis Co kiekis $\sim 0,12$ padidina sluoksnių magnetovaržą ir sumažina jų magnetinę atmintį temperatūrose, žemesnėse nei metalas-puslaidininkis virsmo temperatūra, kas leidžia juos panaudoti magnetinio lauko jutiklių, veikiančių kriogeninėse temperatūrose, kūrimui. Taip pat nustatyti sluoksnių pagreitinto sendinimo technologiniai režimai, užtikrinantys jų pagrindinių parametų (savitosios varžos ir magnetovaržos) stabilumą.

Ginamieji teiginiai:

1. Nanostruktūrizuotuose nestechiometriniuose ($z > 1$) lantano manganitų sluoksniuose $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_z\text{O}_3$ pakeičiant nedidelę dalį ($\sim 0,05-0,06$) mangano atomų kobaltu, tokių sluoksnių magnetovarža kambario temperatūroje (~ 290 K) padidėja, o magnetovaržos anizotropija sumažėja. Tuo tarpu pakeitus vidutinę Co dalį $\text{Co}/(\text{La}+\text{Sr}) \approx (0,12-0,14)$, magnetovarža padidėja temperatūrose, žemesnėse nei metalas-puslaidininkis virsmo temperatūra T_m , palyginus su La-Sr-Mn-O sluoksniais. Magnetovaržos pokyčius galima paaiškinti dvigubos pamaininės sąveikos $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ suardymu dėl dalies Mn atomų pakeitimo Co atomais manganito gardelėje, dėl ko padidėja sluoksnių savitoji varža ρ_m ir sumažėja temperatūra T_m , o sluoksnių morfologija ir mikrostruktūra magnetovaržos pokyčiams didelės įtakos neturi, nes iki $\text{Co}/(\text{La}+\text{Sr}) \leq 0,14$ kristalitų dydžiai sluoksnyje pakinta nežymiai, didėjant Co kiekiui.

2. Nanostruktūrizuotų manganitų-kobaltitų $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_z\text{O}_3$ sluoksnių su vidutiniu Co kiekiu ($0,06 \leq \text{Co}/(\text{La}+\text{Sr}) \leq 0,14$) varžos atsistatymo į pradinę vertę proceso, vykstančio pasibaigus magnetinio lauko impulsui, 'greitoji' komponentė, pasireiškianti mikrosekundžių trukmių ruože, yra

nulemta magnetinių domenų užuomazgų susidarymu bei jų persiorientavimu į pusiausvyrinę būseną. Šio proceso dinamiką gerai aprašo Kolmogorov-Avrami-Fatuzzo modelis su suspautąja eksponente. Tuo tarpu 'lėtoji' komponentė, pasireiškianti milisekundžių trukmių ruože pasibaigus magnetinio lauko impulsui, yra nulemta procesų, vykstančių netvarkiose tarpkristalitinėse sluoksnių srityse ir yra gerai aprašoma Kohlrausch-Williams-Watts modeliu su ištemptąja eksponente.

3. Nanostruktūrizuotų manganitų-kobaltitų sluoksnių atkaitinimas argono dujų atmosferoje aukštesnėse nei eksploatacijos temperatūrose pagreitina sluoksnių senėjimo procesą ir stabilizuoja jų varžą bei magnetovaržą, tuo tarpu atkaitinimas deguonies atmosferoje nulemia sluoksnio varžos sumažėjimą ir žymius jos pokyčius laike. Varžos padidėjimą ilgalaikio senėjimo proceso metu nulemia netvarkių tarpkristalitinių sričių nuskurdinimas deguonimi ir jo difuzija per šias sritis į sluoksnio paviršių.

4. Nanostruktūrizuoti manganitų-kobaltitų $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_z\text{O}_3$ sluoksniai su mažu Co kiekiu $\text{Co}/(\text{La}+\text{Sr})\approx(0,05-0,06)$, pasižymintys kambario temperatūroje didesniu jautriu magnetiniam laukui, yra perspektyvesni magnetinio lauko jutikliams, veikiantiems kambario temperatūrose, tuo tarpu sluoksniai su vidutiniu Co kiekiu $\sim(0,12-0,14)$, pasižymintys didesne magnetovarža ir mažesnėmis santykinės liekamosios varžos vertėmis, pasibaigus magnetinio lauko poveikiui, yra tinkami magnetinio lauko jutikliams, veikiantiems žemose temperatūrose.

Darbo rezultatų aprobavimas:

Disertacijos tema yra atspausdinti penki moksliniai straipsniai žurnaluose, įtrauktuose į *Thomson Reuters Web of Knowledge* duomenų bazę.

Disertacijoje atliktų mokslinių tyrimų rezultatai buvo pristatyti septyniose mokslinėse konferencijose Lietuvoje ir užsienyje:

62nd International conference for students of physics and natural sciences „OpenReadings“, Vilnius, Lithuania, March 19-22, 2019.

43-ji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, Kaunas, spalio 3-5, 2020.

22nd International Conference-School „Advanced Materials and Technologies“ Palanga, August 24-28, 2020.

The International Magnetism Conference INTERMAG-2017, Dublin, April 24-28, 2017.

7th Euro – Asian pulsed power conference EAPPC & BEAMS 2018, Changsha, China, September 16-20, 2018.

The Joint European Magnetic Symposia – JEMS, Virtual conference, December 7-11, 2020.

The International Magnetism Conference INTERMAG-2021, Virtual conference, April 26-30, 2021.

Autoriaus įnašas:

Visus šioje disertacijoje pateiktus rezultatus gavo autorius kartu su straipsnių bendraautoriais. Autorius atliko pasiruošimus eksperimentams, eksperimentus, tiriančius LSMO ir LSMCO sluoksnių savybes, bei gautųjų rezultatų apdorojimą. Rezultatų interpretavimą autorius atliko kartu su vadove ir bendraautoriais.

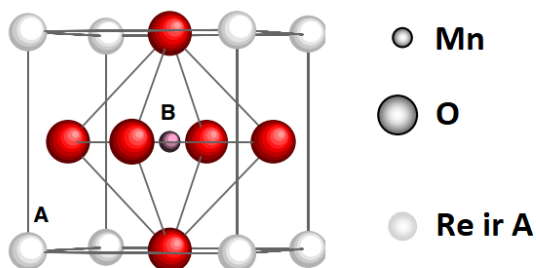
Disertacijos struktūra:

Disertaciją sudaro įvadas, trys pagrindiniai skyriai, bendrosios išvados, literatūros sąrašas ir publikacijų sąrašas. Pagrindiniai trys skyriai yra tokie: literatūros apžvalga, bandinių paruošimo ir matavimo metodikos aprašymas, gauti rezultatai ir jų analizė.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Mangano oksidų fizikinės savybės

1.1.1. Kristalografinė struktūra



1.1 pav. $\text{Re}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ junginio struktūra, kur Re – retųjų žemių metalų elementas (pvz. La^{3+}), A – legiravimo elementas (pvz. Sr^{2+}). [3]

Retųjų žemių mangano oksidai yra priskiriami mangano junginių grupei, kuri aprašoma bendra formule $\text{Re}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, kur Re – retųjų žemių metalų elementas, A – legiravimo elementas. Šių junginių struktūra yra panaši į perovskito ir beveik kubinė [3]. Ši struktūra parodyta 1.1 paveikslėlyje. Re ir A jonai užima kubo kampus, mangano jonas yra kubo centre ir jis yra apsuptas deguonies atomų, kurie turi oktaedro struktūrą.

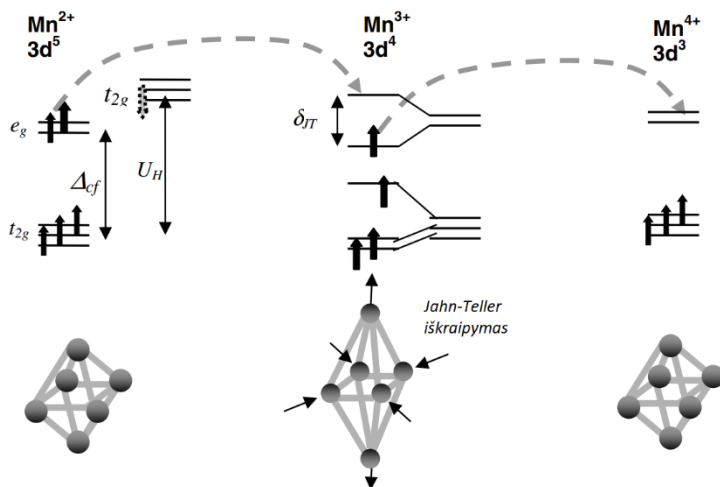
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ junginys gaunamas iš bazinio LaMnO_3 junginio. LaMnO_3 junginys turi mangano jonus, kurių krūvis yra 4+. Jei šį elementą legiruojame Sr jonais, pastarieji atlieka akceptorinių funkciją, todėl dalis iš šių mangano jonų krūvį pakeis į 3+ ir turėsime Mn^{3+} ir Mn^{4+} jonų mišinį. Legiruojant šį junginį lengvesniais Sr jonais, struktūra patiria romboidinę arba ortorombinę gardelės iškreipimą dėl atsiradusio deguonies oktaedro pakreipimo arba ištempimo (Jahn-Teller pobūdžio iškreipimai) aplink Mn jonus. Ši struktūra yra linkusi prisitaikyti prie atsiradusių jonų dydžio neatitikimų ir elektroniskai sukeltų deformacijų įvairiais didesnių narvelių iškreipimais su mažesne simetrija [14]. Stabilios struktūros bendruose ABO_3 perovskito struktūrose yra nustatomos pagal Goldschmidt'o tolerancijos faktorių t [3]:

$$t = \frac{r(\text{A})+r(\text{O})}{\sqrt{2}(r(\text{B})+r(\text{O}))} \quad (1.1)$$

kur $r(\text{A})$, $r(\text{B})$ yra vidutinis jono radiusas A ir B taškuose, $r(\text{O})$ yra O^{2-} jono radiusas. t charakterizuoja kubinę struktūrą, o iškreiptos perovskito tipo

struktūros egzistuoja maždaug $0,89 < t < 1,02$ intervale. Didžiajai daugumai manganitų $t < 1$.

1.1.2. Elektroninė struktūra



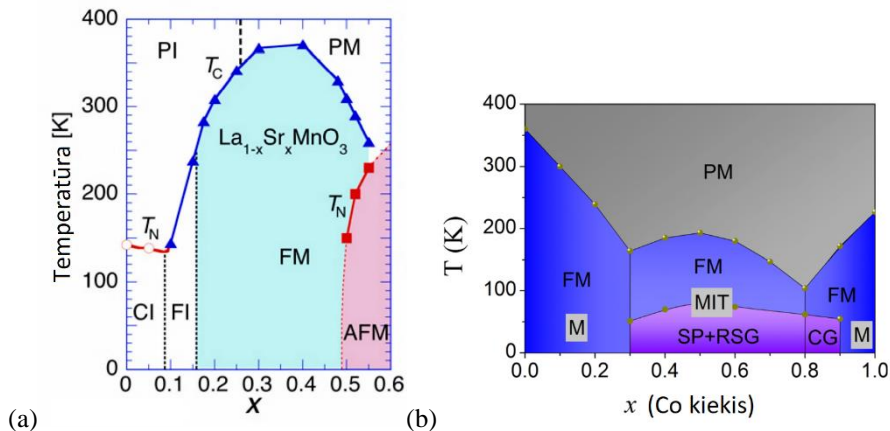
1.2 pav. 3d elektroninių būsenų Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} jonuose schema, perovskito manganituose. Δ_{cf} – kubinio kristalinio lauko skilimo energija ($\approx 1,8$ eV), δ_{JT} – Jahn-Teller skilimo energija ($\approx 0,6$ eV) atsirandanti dėl deguonies oktaedro iškreipimo, U_H – Hund'o ryšio energija (mangano atveju ≈ 2 eV). [3]

Manganitų magnetinės ir elektrinės savybės priklauso nuo 3d elektronų konfigūracijos mangano jonuose. Izoliuotame mangano jone yra galimos penkios išsigimusios orbitalės būsenos 3d elektronams. Mangano oksido kristale išsigimimas yra iš dalies pakeltas ir penkios d orbitalės yra padalintos į tris t_{2g} ir dvi e_g orbitales dėl kubinio kristalo lauko. $Re_{1-x}A_xMnO_3$ junginyje turėsime Mn^{3+} ir Mn^{4+} jonų, kai $0 < x < 1$. Mn^{3+} jonų elektroninė konfigūracija kristaliniame lauke yra $t_{2g}^3 e_g^1$ su pakeltu išsigimimu dėl deguonies oktaedro iškreipimo (žiūrėti 1.2 pav.) [3]. Mn^{4+} jonas palyginimui neturi tendencijos iškreipti deguonies oktaedro todėl elektronai pilnai užima t_{2g} orbitales. Dėl didelės Hund'o energijos elektronai užima visus lygmenis su vienodu sukiniu [15]. Paprastai, elektronai esantys t_{2g} orbitalėje yra stipriai lokalizuoti, o elektronai esantys e_g orbitalėje yra silpnai lokalizuoti ir nulemia šio junginio laidumą šuoline krūvio pernaša, kaip schematiškai parodyta 1.2 pav.

1.1.3. Fazinė manganitų diagrama

Manganitai yra tokios medžiagos, kurios gali būti įvairiose fazėse: feromagnetinės, paramagnetinės, antiferomagnetinės, pakreiptos (angl. *canted*) antiferomagnetinės ir t.t. [16, 17]. Fazinio virsmo iš

feromagnetinės fazės į paramagnetinę fazę temperatūra yra vadinama Kiuri temperatūra (T_C), o virsmo iš antiferomagnetinės fazės į paramagnetinę fazę temperatūra vadinama Neel's temperatūra (T_N). Šios temperatūros skiriasi priklausomai nuo legiravimo parametro x junginyje. 1.3 pav. parodytos $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (a) ir $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (b) junginių fazinės diagramos. Kaip matome, tokiose medžiagose priklausomai nuo jų cheminės sudėties galimi įvairūs faziniai virsmai ir tai nulemia labai sudėtingus krūvio pernašos reiškinius ir jų įvairovę.



1.3 pav. (a) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [16] ir (b) $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ [18] fazinės diagramos, kur PI – paramagnetinis izoliatorius, PM – paramagnetinis metalas, CI – pakreiptų sukinių izoliatorius, FI – feromagnetinis izoliatorius, FM – feromagnetinis metalas, AFM – antiferomagnetinis metalas, SP – superparamagnetinis izoliatorius, RSG – nukreiptų stikliškųjų sukinių fazė (angl. *reentrant spin glass*), CG – klasterizuotų stikliškųjų sukinių fazė, MIT – metalas – izoliatorius virsmas, M – metalinė būseną.

1.2. Krūvio pernašos mechanizmai mangano oksiduose

Polikristalinius sluoksnius galima nagrinėti kaip tinklą, sudarytą iš dviejų sričių tipų. Pirmoji yra kristalinė sritis, tai yra tvarkingos struktūros kristalitai, o antroji yra tarpkristalitinė sritis, kuri yra netvarkinga, defektuota. Ji gali būti nuo kelių iki dešimties nanometrų pločio. Polikristalinių medžiagų savitoji elektrinė varža yra keletą eilių didesnė nei tokios pat sudėties kristalų ar epitaksinių sluoksnių. Iš to galime daryti išvadą, kad jų elektrines savybes nulemia šios netvarkingos tarpkristalitinės sritys.

Toliau aptarsime laidumo modelius, kurie naudojami aiškinti laidumo mechanizmus manganitų sluoksniuose.

1.2.1. Dvigubos pamaininės sąveikos modelis

C. Zener pasiūlė dvigubos pamaininės sąveikos (angl. *Double exchange*, toliau DE) modelį, skirtą aprašyti manganitų elektriniam laidumui, esant temperatūroms, kurios žemesnės už fazinio virsmo temperatūrą T_C (Kiuri temperatūra) [19, 20]. Pagal šį modelį sąveiką nulemia vienalaikiai elektrono šuoliai iš e_g lygmens Mn^{3+} jone į O^{2-} joną ir iš O^{2-} jono į tuščią e_g lygmenį Mn^{4+} jone. Šio šuolio tikimybė yra aprašoma šia formule [3, 21]:

$$P = P_0 \cos(\theta/2) \quad (1.2)$$

Šuolio tikimybė P yra priklausma nuo kampo θ , kuris yra tarp Mn^{3+} ir Mn^{4+} mangano jonų magnetinių momentų. P kinta nuo 1 iki 0, kai θ kinta nuo 0 iki 180° . Šis saryšis labai gerai iliustruoja magnetovaržos, kuri stebima dvigubos pamaininės sąveikos feromagnetinėse medžiagose, kilmę. T.y. jei magnetinis laukas yra pakankamai stiprus, kad būtų suorientuoti magnetiniai momentai, medžiagos varža stipriai sumažėja [3].

1.2.2. Mott'o kintamo atstumo šuolinio laidumo modelis

Mott'o kintamo atstumo šuolinio laidumo modelis (angl. *Variable range hopping*, toliau VRH) dažniausiai naudojamas, siekiant apibūdinti elektrinį laidumą medžiagose, kur pagrindinis krūvio pernašos mechanizmas yra poliaroninis. Šis modelis yra skirtas aprašyti krūvio nešėjams, kurie yra lokalizuoti gardelėje (kaip poliaronai) ir gali judėti tuneliuojant arba atliekant šuolį per potencinį barjerą į kitą sritį, kai tai yra naudinga energetiškai [22]. Toks modelis dažniausiai tinka aprašyti paramagnetinėje fazėje esantiems epitaksiniamis manganitų sluoksniams arba monokristaliniams manganitams, taip pat polikristaliniams manganitams, kuriuose kristalitinės sritys yra atskirtos tarpkristalitinėmis sritimis, kurios pasižymi mažu laidumu. Mott'o lygtis yra [22]:

$$\sigma = e^2 R_h^2 v_{Ph} N(E_F) \exp\left(-\frac{2R}{L} - \frac{W_{ij}}{kT}\right) \quad (1.3)$$

kur R yra šuolio atstumas, v_{Ph} – fonono dažnis, $N(E_F)$ – fermi būsenų tankis, L – krūvio nešėjų lokalizacijos radiusas, W_{ij} – potencinis barjeras tarp šuolio pradžios i ir pabaigos j . Krūvio pernašos tikimybė yra didesnė jei magnetiniai momentai yra orientuoti vienodai šuolio pradžioje ir jo pabaigoje. Sukūrus išorinį magnetinį lauką arba sumažinus temperatūrą (pvz. medžiaga pereina į feromagnetinę fazę) gretimi momentai yra suorientuojami ta pačia kryptimi ir potencinis barjeras sumažėja. Šis modelis gerai aprašo eksperimentinius duomenis todėl yra plačiai naudojamas charakterizuoti manganitų magnetovaržai [23].

Pagal Mott'o VRH modelį savitoji varža trijų dimensijų šulinio laidumo atveju gali būti užrašyta taip [23, 24]:

$$\rho = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/4} \quad (1.4)$$

kur T_0 – Mott'o charakteringa temperatūra, kuri gali būti išreikšta kaip:

$$T_0 = \frac{18}{k_B N(E_F) a^3} \quad (1.5)$$

kur k_B – Boltzmann'o konstanta, $N(E_F)$ – Fermi būsenų tankis, a – lokalizacijos ilgis.

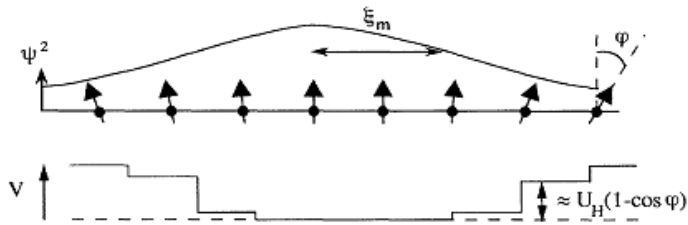
Šuolio ilgį, $R_h(T)$, ir šuolio energiją, $E_h(T)$, galima išreikšti ties tam tikra duota temperatūra taip [23, 24]:

$$R_h(T) = \left(\frac{3}{8}\right) a \left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4} \quad (1.6)$$

$$E_h(T) = \left(\frac{1}{4}\right) k_B T^{3/4} T_0^{1/4} \quad (1.7)$$

T_0 vertė gali būti gardelės iškraipymo stiprumo matas, kuris yra atvirkščiai proporcingas Fermi būsenų tankiui ir lokalizacijos ilgiui a (žiūrėti 1.5 lygtį).

1.2.3. Poliaroninis pernašos mechanizmas

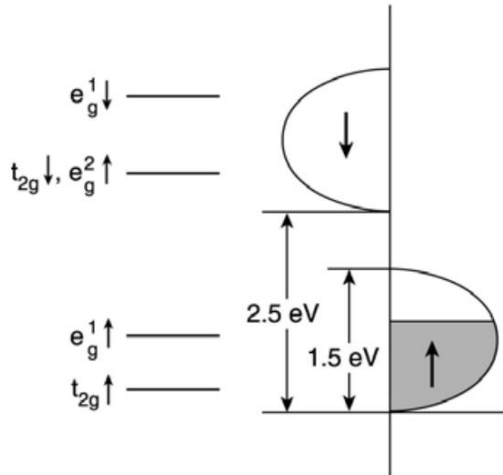


1.4 pav. Išplėstinės bangos paketo lokalizacijos pagal nuo sukinių priklausiančio potencialo svyravimus iliustracija. Kartu šie svyravimai sukuria magnetinį poliaroną. Elektronų pernaša vyksta pavieniams elektronams tuneliuojant arba šokant iš vieno bangos paketo į kitą per potencialius barjerus esančius kraštuose. ξ_m – didelio „surišto“ poliarono dydis, U_H – Hund'o ryšio energija. [14]

Esant aukštomis temperatūroms mangano oksiduose dominuoja poliaroninis laidumas [3]. Elektronams keliaujant tarp Mn^{4+} jonų yra pakeičiamas jonų krūvis iki Mn^{3+} . Tai lemia kuloninio lauko padidėjimą, o to pasekoje mangano jonas iškraipo aplink jį esantį deguonies oktaedrą. Taip yra sukuriama defektinė būseną, kuri yra vadinama Jahn-Teller poliaronu (toliau JT poliaronas). Šie elektronai nėra lokalizuoti tik viename mangano jone, o tai reiškia, kad jie lieka judrūs ir kartu su savimi „nešasi“ minėtąjį gardelės iškraipymą. Šie silpnai lokalizuoti krūvininkai feromagnetiškai veikia aplink save esančių dalelių sukinius. Dėl šio reiškinio susiformuoja feromagnėtinė

sritis, į kurią patekusių dalelių potencinės energijos dalis, kuri priklauso nuo sukiniio, sumažėja. Todėl susiformuoja potencinė duobė, kuri pavaizduota 1.4 pav. [14]. Didinant magnetinį lauką ir mažinant temperatūrą, visų medžiagos Mn atomų sukiniai yra suorientuojami, o tai reiškia, kad magnetiniai poliaronai nyksta. Tai lemia medžiagos varžos sumažėjimą.

1.2.4. Tunelinės magnetovaržos modelis



1.5 pav. $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ laidumo juostų diagrama. [8]

Tunelinės magnetovaržos modelis teigia, kad egzistuoja papildoma magnetinės sąveikos energija elektronui tuneliuojant tarp skirtingų kristalinių sričių, jei jų magnetiniai momentai nėra lygiagrečiai orientuoti. Pridėjus išorinį magnetinį lauką šie magnetiniai momentai suorientuojami, o tai padidina elektronų tikimybę tuneliuoti.

Tuneliavimo proceso metu reikia įskaityti magnetinio sąryšio energiją, kai kaimyninio kristalito magnetinis momentas nėra lygiagretus. Jei įvertinsime šios sąryšio energijos priklausomybę nuo magnetinio lauko, magnetovaržos išraišką galima užrašyti taip [8]:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = -\frac{JP}{4k_B T} [m^2(H, T) - m^2(0, T)] \quad (1.8)$$

kur J – tarpkristalitinės pamainos konstanta, P – elektrono poliarizacija, m – įmagnetėjimas, sunormuotas į soties vertę.

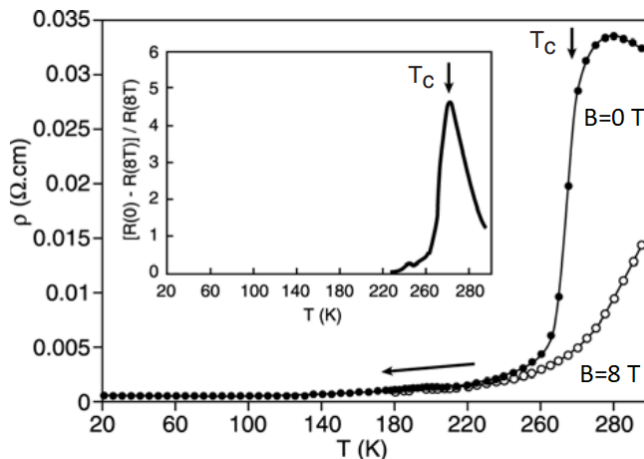
1.5 pav. pavaizduota $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ laidumo juostų diagrama. Manganituose pagrindinių krūvininkų laidumo juosta, kuri yra santykinai siaura (~1,5 eV), yra visiškai atskirta nuo šalutinių krūvininkų laidumo juostos didele Hund'o energija (~2,5 eV). Tai reiškia, kad manganituose beveik visi elektronai turi tokį patį sukinį ir poliarizaciją artimą 100 %. Būtent labai

didelis kiekis krūvininkų su tos pačios poliarizacijos sukiniiais lemia, kad manganituose stipriai pasireiškia poliarizuoto sukinio pernaša.

Pagal šį modelį būtent šis magnetinių momentų orientavimas nulemia silpno lauko magnetovaržą [8].

1.2.5. Metalas – puslaidininkis (izoliatorius) virsmas varžos nuo temperatūros priklausomybėje

Paprasti manganitų junginiai, kurie pasižymi stipria dviguba pamainine sąveika (pvz. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, kur $x \approx 0,3$), taip pat pasižymi perėjimu iš feromagnetinės metalinės būsenos žemose temperatūrose į paramagnetinę puslaidininkio ar izoliatoriaus būseną aukštesiose temperatūrose [25]. Šiuo atveju metalu vadinsime tokį junginį, kurio varža auga didėjant temperatūrai, o puslaidininkiu ar izoliatoriumi, jei varža mažėja.



1.6 pav. $\text{La}_{0,825}\text{Sr}_{0,175}\text{MnO}_3$ savitosios varžos priklausomybė nuo temperatūros esant nuliniam ir 8 T išoriniams magnetiniams laukams. Intarpe pavaizduotas magnetovaržos santykis nuo temperatūros. Rodyklė rodo Kiuri temperatūrą. [25]

Paramagnetinėje fazėje varža stipriai priklauso nuo temperatūros. Norint aprašyti eksperimentų rezultatus dažniausiai yra naudojami šie modeliai: (i) paprastas terminio aktyvavimo modelis $\rho = \rho_{\infty} \exp(E_0/k_B T)$ su tipiška 0,1 eV energijų tarpo verte; (ii) adiabatinų poliaronų šulinio laidumo modelis $\rho \sim T \exp(E_0/k_B T)$; (iii) Mott'o kintamo atstumo šulinio laidumo modelis $\rho = \rho_{\infty} \exp(T_0/T)^{1/4}$. Visi šie modeliai turi fizikinę kilmę, kuri gali būti paaiškinta atitinkamai taip: (i) pseudotarp egzistavimas Fermi lygmenyje paramagnetinėje būsenoje [26]; (ii) lokalus gardelės iškraipymas dėl judančio krūvio nešėjo (JT poliaronas); (iii) krūvio nešėjų lokalizacija dėl

magnetinės netvarkos [24]. Ribotame temperatūrų intervale, šiuos dėsnius atskirti yra praktiškai neįmanoma.

Žemose temperatūrose, kai $T < T_C$, vyksta savaiminis mangano sukinių susilygiavimas, kas lemia e_g elektronų delokalizaciją. Tai nulemia žemą savitąją varžą feromagnetinėje fazėje, kuri paprastai kinta nuo temperatūros tokiu dėsniu $\rho \approx \rho_0 + \alpha T^2$, kai $T \ll T_C$. Šis mangano sukinių susilygiavimas gali būti sustiprintas, kai $T \leq T_C$, arba sukeltas, kai $T \geq T_C$, pridendant išorinį magnetinį lauką. Maksimalus efektas yra gaunamas arti T_C (žiūrėti 1.6 pav.), nes pradinis magnetinis jautris diverguoja, kai $T \rightarrow T_C$ [25, 27].

1.3. Magnetovarža

Magnetovarža yra varžos sumažėjimo reiškinys dėl veikiamo išorinio magnetinio lauko. Magnetovarža apskaičiuojama naudojant šią formulę:

$$MR = \frac{R(B) - R(0)}{R(0)} \times 100\% \quad (1.9)$$

kur $R(B)$ ir $R(0)$ – atitinkamai varža magnetiniame lauke ir be magnetinio lauko. Manganitams yra naudojama kolosalios magnetovaržos (CMR) sąvoka [28], nes ji labai didelė, tuo tarpu kitų medžiagų struktūros yra apibūdinamos gigantinės magnetovaržos (angl. *giant magnetoresistance*, toliau GMR) sąvoka. Pagrindinis skirtumas tarp CMR ir GMR yra jų vertės, kurios gali būti arti 100% CMR atveju ir ne didesnės nei 20% GMR atveju [29].

Polikristaliniams sluoksniams yra būdinga mažesnė magnetovarža palyginus su epitaksiniais sluoksniais, tačiau polikristalinių sluoksnių magnetovarža išlieka pakankamai didelė plačiame temperatūrų intervale iki žemesnių temperatūrų ir pradeda įsisotinti tik prie 40-50 T magnetinių laukų. Epitaksiniai sluoksniai pradeda įsisotinti jau prie 5-7 T laukų ir jų magnetovarža yra didelė labai siaurame temperatūrų intervale, kuris yra arti Kiuri temperatūros. Tai reiškia, kad stiprių magnetinių laukų detektavimui geriau prietaisuose naudoti polikristalinius sluoksnius.

Polikristalinių manganitų magnetovarža yra dažniausiai nagrinėjama dviejuose magnetinio lauko intervaluose: (i) žemų laukų magnetovarža (angl. *low-field magnetoresistance*, toliau LFMR); (ii) aukštų laukų magnetovarža (angl. *high-field magnetoresistance*, toliau HFMR). LFMR yra stebima kaip staigus varžos kritimas magnetiniame lauke. Šis efektas dažniausiai stebimas magnetiniuose laukuose, kurių magnetinio srauto tankis mažesnis nei 0,5 T. Didesniuose laukuose nei 0,5 T yra stebima HFMR, kuri pasižymi mažesniu polinkiu, didinant magnetinį lauką. Šias sritis nulemiantys

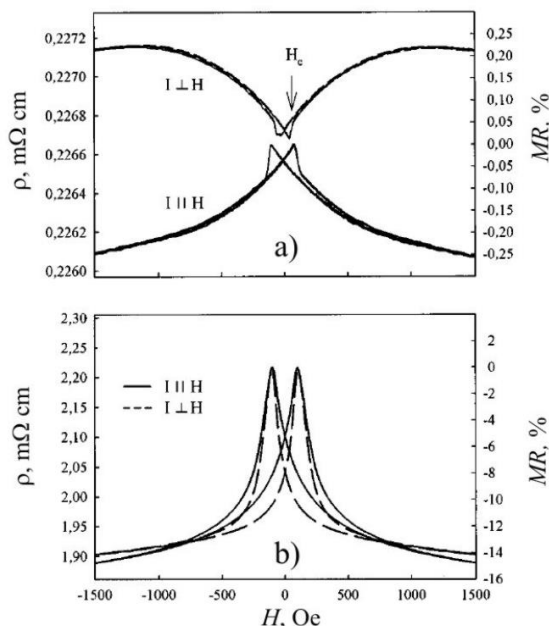
efektai yra skirtingi, todėl netvarkiose polikristalinėse medžiagose yra svarbu nustatyti šių efektų prigimtį.

1.3.1. Magnetovarža silpname magnetiniame lauke

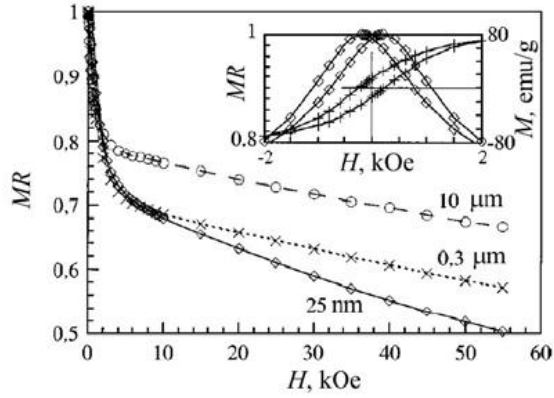
Paprastai LFMR pasireiškia tik polikristaliniuose manganitų sluoksniuose, tačiau epitaksiniuose sluoksniuose dėl tam tikrų priežasčių susidarę defektai gali nulėmti šio efekto atsiradimą ir juose. LFMR polikristaliniuose manganitų sluoksniuose yra daug kartų didesnė palyginus su epitaksiniuose sluoksniuose atsiradusia LFMR (žiūrėti 1.7 pav.)[30].

Tiriant LFMR buvo pastebėta, kad maksimali vertė yra $|MR| \leq 33\%$ ir ji nepriklauso nuo sluoksnių cheminės sudėties, t.y. nuo x parametro [7]. Taip pat buvo pastebėta, kad LFMR efektas yra stipresnis, kai kristalitų dydis yra mažinamas [31, 32], tačiau MR vertė vis tiek neviršija minėtos 33% vertės (žiūrėti 1.8 pav.)[33].

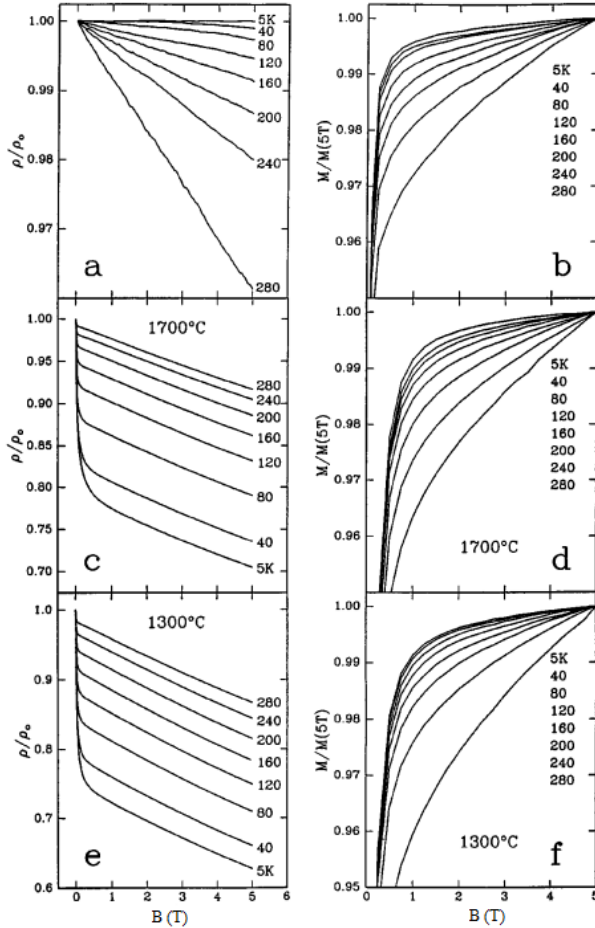
Polikristaliniuose sluoksniuose LFMR yra stebima visose temperatūrose, kurios žemesnės už Kiuri temperatūrą, bet ne monokristaluose (žiūrėti 1.9 pav.)[8]. Hwang pastebėjo, kad polikristaliniuose bandiniuose silpnų laukų intervale, kuriame pasireiškia LFMR, dominuoja poliarizuotų sukinių pernaša tarp kristalitų. Pastebėtas pagrindinis bruožas yra staigus didelis varžos kritimas labai silpnuose magnetiniuose laukuose, kurį lemia magnetinių domenų suorientavimas tarpkristalitinėje srityje [34, 35, 36].



1.7 pav. Savitosios varžos ir magnetovaržos priklausomybės nuo magnetinio lauko stiprio: a) epitaksinio sluoksniu; b) polikristalinio sluoksniu. [30]

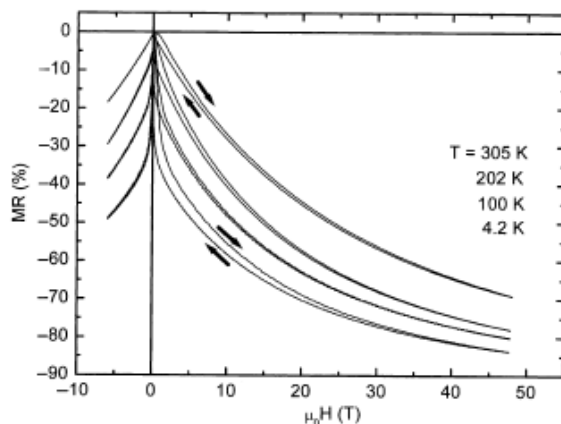


1.8 pav. Magnetovaržos priklausomybės nuo magnetinio srauto tankio, esant skirtingiems kristalitių dydžiams (keičiant sintetinio temperatūrą). [33]



1.9 pav. Monokristalinio (a, b) ir polikristalinio (c, d, e, f) LSMO magnetovaržos palyginimas. [8]

1.3.2. Magnetovarža stipriame magnetiniame lauke



1.10 pav. Magnetovaržos priklausomybės nuo magnetinio lauko esant skirtingoms temperatūroms. [37]

CMR yra stebima daugelyje polikristalinių manganitų, kuriuose magnetovaržos vertės siekia 80 % ir daugiau be aiškaus įsisotinimo, esant labai aukštiems magnetiniams laukams (iki 50 T ir daugiau) (žiūrėti 1.10 pav.) [37, 38]. Šis magnetovaržos kitimas HFMR intervale yra siejamas su magnetinių momentų sulygiavimu tarpkristalitinėse srityse. T.y. kuo daugiau sulygiuojama šių magnetinių momentų tuo labiau artėjama prie įsisotinimo.

Norint paaiškinti šį magnetovaržos kitimą yra naudojamas išplėstinis Mott'o šuolinio laidumo modelis. Jame magnetovarža gali būti aprašyta Brillouin'o funkcija B feromagnetinėje fazėje arba jos kvadratu. Tada magnetovaržą galima apskaičiuoti atitinkamai feromagnetinėje ir paramagnetinėje fazėse taip:

$$MR = A(T) \times B \left(\frac{g\mu_B J(T)B}{k_B T} \right) \quad T < T_C \quad (1.10)$$

$$MR = A(T) \times B^2 \left(\frac{g\mu_B J(T)B}{k_B T} \right) \quad T > T_C \quad (1.11)$$

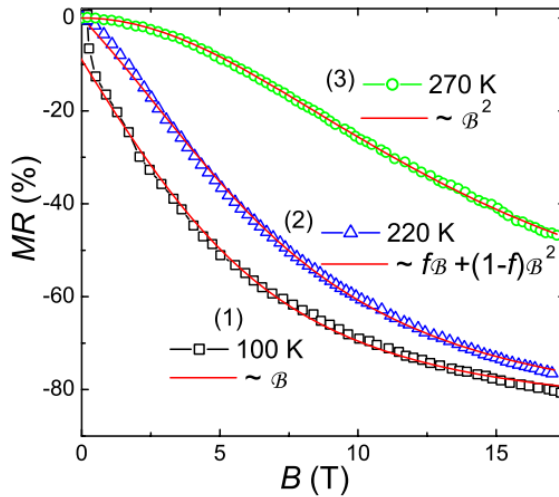
kur $A(T)$ – CMR amplitudė, kuri priklauso nuo temperatūros, $g=2$ yra giromagnetinis santykis, μ_B – Bohr'o magnetonas, B – magnetinio srauto tankis, $J(T)$ – vidutinis sukinių momentas šuolio vietoje, B yra aprašoma:

$$B = \frac{1}{j} \left\{ \left(j + \frac{1}{2} \right) \coth \left[\left(j + \frac{1}{2} \right) \chi \right] - \frac{1}{2} \coth \left[\frac{1}{2} \chi \right] \right\} \quad (1.12)$$

kur $\chi = g \times \mu_B \times J \times B / k_B T$. Brillouin'o funkcija yra naudojama apibrėžti atomų ir jonų magnetinius momentus. Jos vertės gali būti nuo 0 (kai nėra išorinio magnetinio lauko) iki 1.

Toks polikristalinių sluoksnių magnetovaržos aprašymas, panaudojant minėtąjį Mott'o šuolinio laidumo modelį, yra netikslus tarpiniame temperatūrų ruože tarp T_m (temperatūra ties kuria gaunama maksimali savitosios varžos vertė) ir fazinio virsmo temperatūros T_C , t.y. aprašymo kreivės blogai sutampa su eksperimentiniais rezultatais. Tai aiškinama tuo, kad šioje temperatūrų srityje turime dviejų fazių, feromagnetinės ir paramagnetinės, mišinį. Todėl buvo pasiūlyta šiose temperatūrose magnetovaržą aprašyti abiejų fazių indėlių suma, įvedus feromagnetinės fazės dalies įnašą kaip modeliavimo parametą f . Tada paramagnetinės fazės dalis bus $1-f$ [39]:

$$MR = A(T)[fB + (1 - f)B^2] \quad (1.13)$$



1.11 pav. Polikristalinio La-Sr-Mn-O sluoksnio magnetovaržos priklausomybė nuo magnetinio lauko (simboliai – eksperimentas, kreivės – aprašymas, panaudojant išplėstinį Mott'o šuolinio laidumo modelį). [39]

Dar vienas modelis, kuris taip pat naudojamas stipraus lauko magnetovaržos aprašymui, nagrinėja ne sluoksnių varžą, o laidumą, todėl yra įvedama magnetolaidumo (angl. *magnetoconductance*, toliau *MC*) sąvoka:

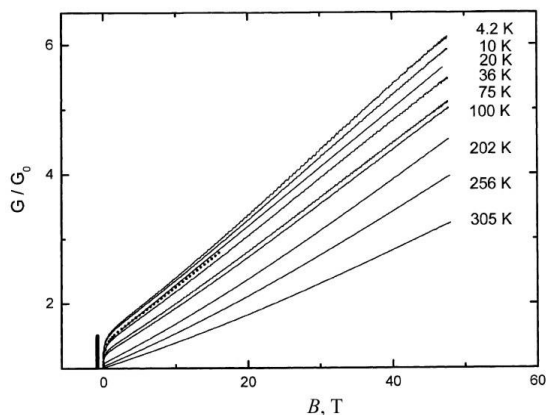
$$MC = \frac{G(H) - G(0)}{G(0)} \quad (1.14)$$

kur $G(H)$ – laidumas H stiprumo magnetiniame lauke, $G(0)$ – laidumas be išorinio magnetinio lauko. Taip pat šį magnetolaidumą galima išreikšti per kristalitinės srities įmagnetėjimą M ir tarpkristalitinės srities magnetinį jautrį χ_{GB} [37]:

$$MC = \frac{1}{3}M^2 + 2\chi_{GB}HM \quad (1.15)$$

Nagrinėjant polikristalinių sluoksnių laidumo mechanizmus dažnai grafiškai atidedama laidumų santykio priklausomybė $G/G(0)$ nuo magnetinio

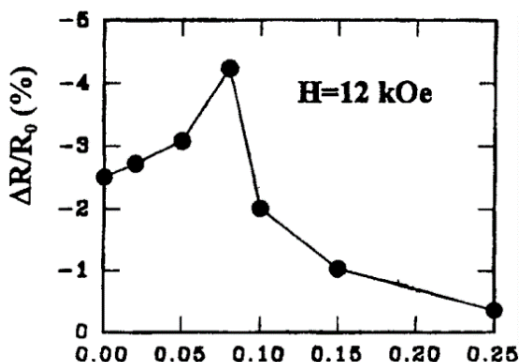
srauto tankio (žiūrėti 1.12 pav.). HFMR srityje, visame matuotame temperatūrų ruože laidumas nuo magnetinio lauko kinta tiesiškai. Keičiasi tik polinkio kampas [37] ir LFMR dalis.



1.12 pav. Polikristalinio sluoksnio laidumo priklausomybės nuo magnetinio srauto tankio, esant skirtingoms temperatūroms. [37]

1.3.3. Magnetovaržos priklausomybė nuo manganitų cheminės sudėties

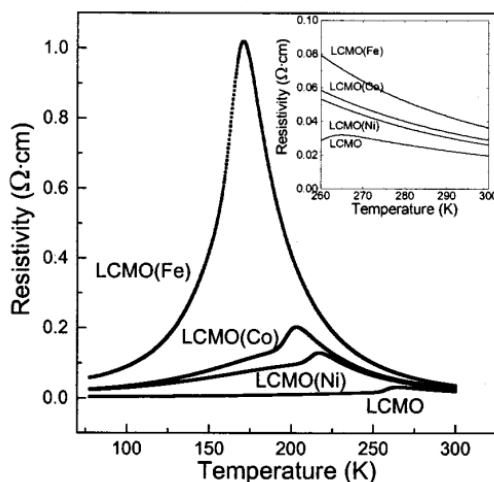
Magnetovaržos dydis tam tikrame magnetiniame lauke esant fiksuotai temperatūrai gali būti keičiamas keičiant legiravimo parametą x . Tai buvo parodyta tokiose manganitų medžiagose kaip $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ar $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{Mn}_{1-x}\text{T}_x\text{O}_3$ (T yra Fe arba Ni) [11, 40]. Aptarsime $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ atvejį. Jo fazinė diagrama yra parodyta 1.3 (b) pav. 1.13 pav. matome magnetovaržos priklausomybę nuo Co kiekio x kambario temperatūroje (293 K) esant pastoviam magnetiniam laukui.



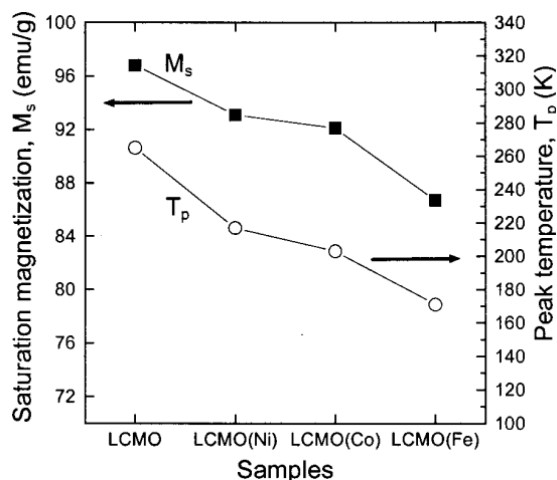
1.13 pav. $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ magnetovaržos priklausomybė nuo Co kiekio x , kai $T=293$ K ir $H=12$ kOe. [11]

Galime pastebėti, kad didinant Co kiekį iki $x=0,08$ magnetovarža didėja, o toliau didinant Co kiekį ji pradeda mažėti. Šis magnetovaržos didėjimas (kai $x<0,08$) yra siejamas su T_C ir T_m (metalas-puslaidininkis (izoliatorius) virsmo temperatūra) temperatūrų priartėjimu prie kambario temperatūros, keičiant Co kiekį [11]. Tolimesnis magnetovaržos mažėjimas (kai $x>0,08$) yra siejamas su T_{MI} temperatūros atitolimu nuo kambario temperatūros palyginus su T_C temperatūra, kuri lieka artima kambario temperatūrai (kai $x=0,1$, $T_C=315$ K, $T_{MI}=270$ K, o kai $x=0,15$, $T_C=287$ K, $T_{MI}=238$ K) [11]. Taip galima pasiekti didelę magnetovaržą fiksuotoje kambario temperatūroje, tačiau kuriant magnetinio lauko jutiklius labai svarbu, kad jie veiktų platesniame temperatūrų ruože, todėl svarbu iširti, kokie veiksniai nulemia magnetovaržos dydžio kitimą, ypač polikristaliniuose sluoksniuose, kuriuose galima stipriai praplėsti temperatūrų sritį, kurioje stebima ženkli magnetovarža [41].

Tiriant Mn pakeitimo įvairiais elementais (Fe, Ni, Co) poveikį manganitų savybėms [42], buvo nustatyta, kad legiravimas Fe toliausiai pastumia metalas-puslaidininkis (izoliatorius) temperatūrą T_m į žemesnių temperatūrų sritį ir padidina savitosios varžos maksimalią vertę (žiūrėti 1.14 pav.). Taip pat sluoksniams su Fe gaunama didžiausia sotes įmagnetėjimo vertė (žiūrėti 1.15 pav.). Tačiau magnetinio lauko jutiklių, veikiančių žemose temperatūrose, taikymams labai didelės savitosios varžos medžiagos netinka. Todėl disertaciniame darbe buvo pasirinktos tirti medžiagos, kuriose Mn iš dalies pakeistas Co.



1.14 pav. $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{X}_{0,05}\text{O}_3$ ($\text{X}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) savitosios varžos priklausomybės nuo temperatūros. Intarpe pavaizduota padidinta aukštų temperatūrų sritis. [42]



1.15 pav. $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}_{0,95}\text{X}_{0,05}\text{O}_3$ ($\text{X}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) soties įmagnetėjimo (M_s) ir temperatūros maksimumo (T_p) vertės. [42]

1.4. Magnetinė relaksacija

Kuriant magnetinio lauko jutiklius, veikiančius žemose temperatūrose, yra svarbūs magnetinės atminties efektai. Manganitų sluoksnių relaksacijos procesai, išjungus išorinį magnetinį lauką, buvo tirti, stebint įmagnetėjimo bei varžos (magnetovaržos) dinamiką, o jos matematiniam aprašymui buvo pasiūlytos įvairios matematinės išraiškos: logaritminė, ištemptosios eksponentės ir kt.

1.4.1. Logaritminė relaksacija

Panagrinėkime vieną magnetinę dalelę ar domeną. Išorinis laukas, kuris yra priešingos krypties nei pradinis dalelės įmagnetėjimas, privers dalelę įveikti energetinį barjerą ir pakeisti savo įmagnetėjimo kryptį į priešingą pradinei mažiausios energijos būsenai. Tada įmagnetėjimo M priklausomybė nuo laiko gali būti užrašyta taip [43]:

$$M(t) = M_0(2B(t) - 1) \quad (1.16)$$

kur $B(t) = \exp(-t/\tau)$ aprašo paprastą Debye relaksaciją, kuri įskaito tik vieną energijos barjerą. Įmagnetėjimo kitimo laiko konstanta τ seka Arrhenius-Neel'o dėsnį, kai temperatūra yra baigtinė [43]:

$$\tau = \nu_0^{-1} \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (1.17)$$

kur bandymų dažnis ν_0 (10^9 - 10^{11} Hz) yra siejamas su sukinio-gardelės sąveika. ΔE yra energijos barjerai, kuris yra pridėto magnetinio lauko funkcija, ir $k_B T$ yra terminės aktyvacijos energija. Nesaveikaujančių

tarpusavyje magnetinių dalelių rinkinyje nuo laiko priklausantį įmagnetėjimą lemia statistiniai individualių dalelių įmagnetėjimo pasikeitimai link terminės pusiausvyros. Todėl, sistemos magnetinė relaksacija yra [43]:

$$B(t) = \int_0^\infty \exp\left[-\frac{t}{\tau(y)}\right] g(y) dy \quad (1.18)$$

kur y yra energijos barjeras, kuris nusako įmagnetėjimo pasikeitimo laiko konstantą $\tau(y)$, $g(y)$ – energijos barjerų pasiskirstymo funkcija magnetinės dalelės sistemoje. Tada atsižvelgiant, kad pasiskirstymo funkcija yra pastovi intervale $\tau_1 \leq \tau \leq \tau_2$ ir lygi nuliui už šio intervalo ribų, įmagnetėjimo relaksacija yra aprašoma taip [43]:

$$M(t) \cong M_0 - S(H, T) \ln(t/t_0) \quad (1.19)$$

kur $S(H, T)$ yra žinomas kaip magnetinės klampos koeficientas, kuris naudojamas charakterizuoti magnetinę relaksaciją.

1.4.2. Kohlrausch-Williams-Watts relaksacija

Kohlrausch-Williams-Watts relaksacija (toliau KWW) [44], yra aprašoma šia lygtimi [43]:

$$B(t) = \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right), \quad 0 < \beta < 1. \quad (1.20)$$

Ši lygtis dar vadinama ištemptos eksponentės relaksacijos lygtimi. KWW tinka aprašyti daugeliui relaksacijos procesų netvarkiose elektroninėse ir molekulinėse sistemose. Sistemose su atsitiktinai pasiskirsčiusiomis defektų ar priemaišų potencinėmis duobėmis ir energetiniais barjeriais tokiai relaksacijai aprašyti yra dažnai naudojama ištemptos eksponentės išraiška, kai po pradinio poveikio impulso, relaksacijos kinetika yra nulemta sužadintų dalelių difuzijos į fiksuotas energetines duobes, kurios topologiškai prilygsta statiniams taškams ir yra atsitiktinai pasiskirsčiusios [45].

Aukštose temperatūrose defektų potencinės duobės gali difunduoti arba išnykti ir $\beta \rightarrow 1$, o žemų temperatūrų riboje, kur potencinės defektų duobės yra nejudančios, β yra aprašoma taip [45]:

$$\beta = \frac{d^*}{(2+d^*)}, \quad (1.21)$$

kur d^* yra efektinės fraktalinės dimensijos matmuo konfigūracijos erdvėje, kurioje vyksta relaksacija.

Atlikus plačią mokslinių darbų apžvalgą [46], buvo parodyta, kad nuosavo laidumo medžiagose, kuriose defektai ir krūvio gaudyklės (potencinės duobės) yra tolygiai pasiskirstę, d^* ir β galima įvertinti dideliu tikslumu [45]:

(i) ištemptos eksponentės formą galima atskirti nuo kitų relaksacijos funkcijų, jei duomenys apima daugiau nei tris laiko skalės eiles;

(ii) tik visiškai netvarkiuose bandiniuose ištemptos eksponentės relaksacija yra stebima tokiaame plačiame laiko intervale ir išmatuotų β verčių koreliacija su bandinio kokybe ir struktūra yra universali;

(iii) medžiagose kurioms būdinga jų tankio relaksacijai per terminius fononus ir lokalius plazmonus $d^*=d=3$, o $\beta=3/5$;

(iv) krūvio relaksacijai per terminius fononus ir plazmonus $d^*=d/2=3/2$, o $\beta=3/7=0,43$.

Apibendrinant, pritaikius ištemptos eksponentės aproksimaciją galima gauti β parametro vertę, kuri charakterizuoja bandinio nehomogeniškumo pobūdį ir mastą.

1.4.3. Kolmogorov-Avrami-Fatuzzo relaksacija

Spontaniškas arba magnetinio lauko sukeltas medžiagos įmagnetėjimo krypties pasikeitimas tiriamas jau ilgą laiką. Beveik visose medžiagose sukimo simetrija yra prarandama dėl diskrečios kristalinės struktūros, sukinio-orbitalės ryšių ar bipolinių sąveikų [47]. Šis efektas yra vadinamas magnetine anizotropija, kuri gali būti išreikšta kaip nuo kampo priklausanti magnetinė energija. Esant anizotropijai, yra reikalingas baigtinio dydžio magnetinis laukas, kad įmagnetėjimo kryptis pasikeistų. Sluoksniams su defektais, kurie veikia kaip lauko piningo centrai, nuoseklus įmagnetėjimo krypties pasikeitimas nėra tikėtinas, nes procesas nėra energetiškai naudingas. Procesas prasideda iš pradžių sluoksnyje atsirandant kryptį pakeitusiems sukiniams ar kristalitams – jų užuomazgoms. Per artimo nuotolio pakaitinį ryšį, gretimi sukiniai ar kristalitai yra labiau linkę pakeisti kryptį nei tolimesni. Todėl susidaro magnetiniai domenai, kurie susiformuoja ir auga nuo šių sukinių užuomazgų vietos. Jie laikomi kaip domenų formavimosi branduoliai. Įmagnetėjimo krypties pasikeitimas yra laikomas pasiektu, kai šie magnetiniai domenai užima visą sluoksnį. Šis Kolmogorov-Avrami (toliau KA) modelis pradžioje buvo naudojamas apibūdinti kristalų augimą [48, 49]. Remiantis KA modeliu, įmagnetėjimo krypties pasikeitimo priklausomybė nuo laiko yra išreikiama taip [43]:

$$B(t) = \exp \left(- \int_0^t n(\tau) s(t - \tau) d\tau \right) \quad (1.22)$$

kur $n(\tau)$ yra užuomazgų susidarymo greitis laiko momentu τ . $s(t-\tau)$ yra besiplečiantis domenas nuo užuomazgos, kuris atsiranda laiko momentu τ , duotam laikui t . Tada įmagnetėjimo pasikeitimas laiko momentu t yra iš pat pradžių susidariusių domenų augimo suma. Domenų augimas gali būti aprašomas laipsnine (angl. *power-law*) funkcija [43]:

$$s(t - \tau) = c(t - \tau)^\nu \quad (1.23)$$

kur c yra domenų augimo greitis, o $\gamma \geq 0$. Apsvarstykite du ribinius atvejus. Minėtasis užuomazgų susidarymas vyksta laiko momentu $\tau=0$ iš karto po priešingo išorinio lauko sukūrimo, pvz. $n(\tau)=\delta(\tau)$ [43]:

$$B(t) = \exp(-ct^\gamma) \quad (1.24)$$

Kai užuomazgos atsiranda pastoviu greičiu, pvz. $n(\tau)=n_0$, tada įmagnetėjimo pasikeitimas yra [43]:

$$B(t) = \exp\left(-\frac{cn_0}{\gamma+1}t^{\gamma+1}\right) \quad (1.25)$$

Abi lygtys yra panašios į KWW relaksacijos lygtis, bet antruoju atveju, yra žinoma, kad eksponentės rodiklis $(\gamma+1) > 1$.

Fatuzzo [50] išplėtė plonųjų sluoksnių relaksacijos aprašymą, susietą su užuomazgų susidarymu ir domenų augimu, kuris paremtas KA modeliu, darant prielaidą, kad užuomazgų susidarymo greitis eksponentiškai mažėja laike:

$$n(t) = \exp(-Rt) \quad (1.26)$$

ir rutulio formos domenai auga greičiu v :

$$s(t - \tau) = \pi v^2 (t - \tau)^2 \quad (1.27)$$

Tada relaksacija pasikeitus išorinio poveikio kryptčiai, gaunama kaip [43, 50]:

$$B(t') = \exp\left(-k^2\left(2 - 2(t' + k^{-1}) + (t' + k^{-1})^2 - 2e^{-t'}(1 - k^{-1})\right) + (1 - t')\right) \quad (1.28)$$

kur $t'=Rt$ ir parametras $k=v/Rr_C$, kur r_C užuomazgos radiusas.

Pastebime, kad įmagnetėjimo pasikeitimas kaip t' funkcija yra nulemtas tik parametro k dydžiu. Taip pat laiko priklausomybė apibrėžta (1.28) lygtimi gali būti aproksimuota taip [43, 50]:

$$B(t') = \exp\left(-\left(\frac{t'}{\tau(k)}\right)^{\beta(k)}\right) \quad (1.29)$$

arba, pastebimai ilgame laiko intervale, taip:

$$B(t') = \exp\left(-\left(\frac{Rt}{\tau(k)}\right)^{\beta(k)}\right) \quad (1.30)$$

1.16 pav. rodo $B(t)$ priklausomybę, gautą pagal (1.28) ir (1.30) lygtis, kelioms k vertėms.

Relaksacija yra charakterizuojama laiko konstanta, $t_{1/2}$, kurios metu įmagnetėjimas tampa 0 ir $B(t)=1/2$.

Dėl (1.28) lygties savybės, $t_{1/2}$ gali būti užrašyta kaip $t_{1/2}=h(k)/R$. Iš (1.30) lygties $t_{1/2}$ [43]:

$$t_{1/2} = (\ln 2)^{\frac{1}{\beta(k)}} \tau(k) / R \quad (1.31)$$

Ribiniam atvejui, kai užuomazgos neauga, pvz. $k \rightarrow 0$, gauname paprastą eksponentę:

$$B(t) = \exp(-Rt) \quad (1.32)$$

$$t_{1/2} = \ln 2/R \quad (1.33)$$

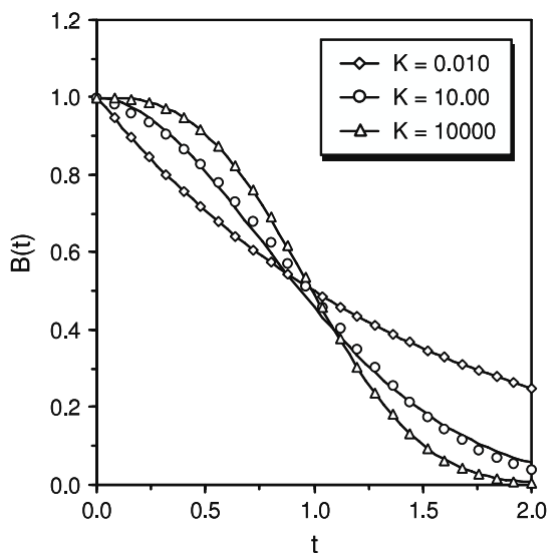
Ribiniam atvejui, kai domenai auga labai greitai, pvz. $k \rightarrow \infty$:

$$B(t) = \exp\left(-\frac{k^2 R^3 t^3}{3}\right) \quad (1.34)$$

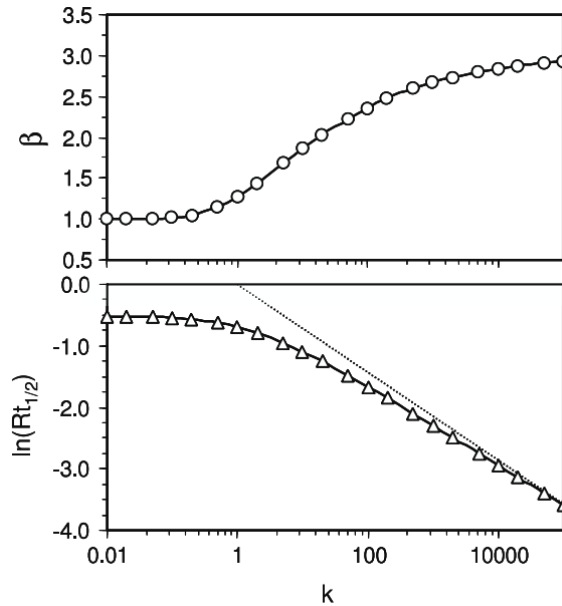
$$t_{1/2} = (3 \ln 2)^{1/3} / Rk^{2/3} \quad (1.35)$$

Taigi, $\beta(k)=3$, o tai yra lygtis (1.25) su $\gamma=2$ rutulio formos domenų augimui, kadangi domenai auga taip greitai, kad užuomazgų susidarymo greičio pokytis laikui bėgant yra nereikšmingas. 1.17 pav. rodo eksponentę β ir laiko konstantą $t_{1/2}$ kaip k funkcijas. β palaipsniui didėja nuo 1 iki 3, kai k yra nuo 0 iki $+\infty$. $t_{1/2}$ yra arti $\ln 2/R$ mažiems k ir seka (1.35) lygtį dideliems k . Užuomazgų formavimosi ir domenų augimo charakteristikos gali būti gautos aproksimuojant eksperimentinius duomenis (1.30) lygtimi ir tada konvertuojant aproksimacijos vertes β ir $t_{1/2}$ į R ir k iš šio grafiko.

Taigi, aproksimavus eksperimentinius rezultatus (1.30) lygtimi, β vertės parodo relaksacijos proceso pobūdį – jei β artima 1, relaksacija vyksta susidarant daugeliui užuomazgų, o jei artima 3 – iš kelių užuomazgų sparčiai auga domenai.



1.16 pav. (1.30) lygties ir jos aproksimacijos suspaustos eksponentės funkcijomis, prie skirtingų k verčių, atvaizdavimas. Tuščiaviduriai taškai – (1.30) lygtis, linijos – aproksimacija (1.28) lygtimi. [43]



1.17 pav. Eksponentė β ir laiko konstanta $t_{1/2}$ kaip k funkcijos. Punktyrinė linija reiškia (1.35) lygtį.[43]

1.4.4. Laipsninės funkcijos tipo relaksacija

Dar vienas įmagnetėjimo relaksacijos tipas yra laipsninė priklausomybė nuo laiko [43,51]:

$$M(t) = M_0 t^{-\zeta}, \quad \zeta > 0 \quad (1.36)$$

Ši forma buvo pastebėta Monte Carlo modeliavimuose, kurie buvo atlikti tiriant magnetinę relaksaciją vieno domeno feromagnetinėse nanodalelėse. Buvo parodyta, kad visiems dalelių tankiams įmagnetėjimas artėja į baigtinę liekamąją vertę pagal laipsninę funkciją [51].

1.5. Manganitų senėjimo procesas

Relaksaciniai procesai vyksta ir senstant bandiniams, t.y. jiems degraduojant.

Yra žinoma, kad monotoniškai mažėjančios degradacijos kinetiką, kuri išreikšta kontroliuojamo relaksacijos parametro $\eta(t)$ sumažėjimu bėgant laikui t , galima aprašyti taip [13]:

$$\frac{d\eta}{dt} = -\lambda \eta^\alpha t^\beta \quad (1.37)$$

kur λ yra proporcingumo koeficientas, t yra laikas, α ir β yra su medžiaga susijusios konstantos. Taip pat, kai vyksta monotoniškai didėjančios

degradacijos kinetika (pvz, bandinio varžos kitimas), relaksacijos paramateras $\eta(t)$ tenkina šią diferencialinę lygtį [13]:

$$\frac{d\eta}{dt} = \lambda(1 - \eta)^\alpha t^\beta \quad (1.38)$$

Tada senėjimo kinetika yra apibrėžiama funkcija, kuri vadinama relaksacijos funkcija (angl. *relaxation function*, toliau RF). Mažėjančios kinetikos atveju ši funkcija užrašom taip [13]:

$$M_\eta(t) = \frac{\eta_t - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} \quad (1.39)$$

kur η_0 ir η_∞ yra pradinės ($t=0$) ir galutinės ($t \rightarrow \infty$) $\eta(t)$ vertės, matuotos prieš ir po senėjimo proceso, η_t yra relaksacijos parametro vertės laiko momentu t . Didėjančios kinetikos atveju ši funkcija užrašoma taip [13]:

$$N_\eta(t) = 1 - M_\eta(t) = \frac{\eta_t - \eta_0}{\eta_\infty - \eta_0} \quad (1.40)$$

Iš viso yra penkios $M_\eta(t)$ ar $N_\eta(t)$ relaksacijos funkcijos, kurios atitinka skirtingas senėjimo kinetikas priklausomai nuo α ir β parametų (žiūrėti 1.1 lentelę) [13, 12].

Atveju, kai $\alpha=1$ ir $\beta=0$ mes turime gerai žinomą monomolekulinį relaksacijos procesą, kuris išreiškiamas paprasta eksponentine priklausomybe nuo laiko t (RF 1, 1.1 lentelė). Jei degradacija yra sukelta specifinių defektų ar dalelių poros rekombinacija (pvz. elektrono-skylių ir t.t.), tada pagrindinė kinetika yra aprašoma bimolekuline RF, kai $\alpha=2$ ir $\beta=0$ (RF 2, 1.1 lentelė). Degradacijos diferencialo lygties tikslus sprendinys, kai $\beta=0$, duoda RF 3 (RF 3, 1.1 lentelė), kuris rodo “ištemptą” elgesį dėl standartinės α laipsnio degeneracijos kinetikos. RF 3 lygtis dažniausiai naudojama terminiams efektams apibūdinti po švitinimo kai kuriuose oksidų stikluose [52]. Kai $\beta \neq 0$ ir $\alpha=1$, relaksacijos procesas aprašomas ištempta eksponentine RF 4 (RF 4, 1.1 lentelė), kuri labiausiai tinka kiekybiniam struktūrinių, mechaninių ir elektrinių degradacijos procesų aprašymui stikluose ar kitose kietosiose medžiagose, kurios pasižymi vadinamu dispersiniu relaksacijos pobūdžiu. Ši RF 4 buvo pasiūlyta Williams ir Watts [44], taip pat DeBast ir Gillard. Tikslus bendras degradacijos lygties sprendimas pateikiamas RF 5 (RF 5, 1.1 lentelė), kai α ir β vertės skyrėsi nuo 0 iki 1.

Tiriant manganitų sluoksnių senėjimo procesus ir jų pagreitintą sendinimą, yra žinoma, kad atkaitinant sluoksnius, pirmosiomis valandomis yra stebimas staigus varžos didėjimas, kuris po kiek laiko įsisotina [53]. Pagreitinto sendinimo (atkaitinimo procesas aukštesnėse temperatūrose nei darbinė) metu šis varžos pokytis laike turėtų būti aprašytas tomis pačiomis funkcijomis kaip senėjimo procesas topologiškai netvarkingose terpėse, kurį sukelia apdorojimas padidintoje tempertatūroje.

1.1 lentelė. Relaksacijų funkcijos, apibūdinančios skirtingas senėjimo kinetikas. [13, 12]

Monomolekulinė, RF 1 ($\alpha = 1, \beta = 0$)	$N_{\eta}(t) = 1 - e^{-\frac{t}{\tau}}$ $\tau = \frac{1}{\lambda}, \lambda \neq 0$
Bimolekulinė, RF 2 ($\alpha = 2, \beta = 0$)	$N_{\eta}(t) = 1 - \frac{1}{1 + \frac{\tau}{t}}$ $\tau = \frac{1}{\lambda}, \lambda \neq 0$
RF 3 ($\alpha \neq 0, \beta = 0$)	$N_{\eta}(t) = 1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{\tau}{t}\right)^{\kappa}}$ $\tau = \frac{1}{\lambda(\alpha - 1)}, \kappa = \frac{1}{\alpha - 1}, \alpha \neq 1, \lambda \neq 0$
DeBast-Gillard arba Williams-Watts RF, RF 4 ($\alpha = 1, \beta \neq 0$)	$N_{\eta}(t) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\kappa}\right]$ $\tau = \frac{1 + \beta}{\lambda}, \kappa = 1 + \beta, \beta \neq -1, \lambda \neq 0$
RF 5 ($\alpha \neq 0, \beta \neq 0$)	$N_{\eta}(t) = 1 - \frac{1}{\left(1 + \left(\frac{\tau}{t}\right)^{\kappa}\right)^r}$ $\kappa = 1 + \beta, r = \frac{1}{\alpha - 1}, \tau = \left(\frac{1 + \beta}{\lambda(\alpha - 1)}\right)^{\frac{1}{1 + \beta}},$ $\alpha \neq 1, \beta \neq -1, \lambda \neq 0$

Normalizuota relaksacijos funkcija polikristaliniams manganitams gali būti užrašyta taip:

$$N_{\rho}(t) = \frac{\rho_t - \rho_0}{\rho_{\infty} - \rho_0} \quad (1.41)$$

kur ρ_t yra savitoji varža senėjimo proceso momentu t , ρ_0 yra pradinė savitosios varžos vertė prieš senėjimo procesą, ρ_{∞} yra savitosios varžos vertė senėjimo proceso pabaigoje (kai $t \rightarrow \infty$). Šiuo atveju labiausiai tinkama ištemptos eksponentės relaksacijos funkcija. Augančios funkcijos (savitosios varžos) kinetikai, ištemptos eksponentės savitosios varžos kitimas gali būti užrašytas taip:

$$\frac{\rho_t - \rho_0}{\rho_0} = \frac{\rho_{\infty} - \rho_0}{\rho_0} \left(1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^k\right]\right) \quad (1.42)$$

kur k yra ištemptos eksponentės rodiklis, τ yra charakteringoji proceso trukmė. Ištemptos eksponentės rodiklis mums gali parodyti kokie relaksacijos mechanizmai vyksta senėjimo proceso metu. Šie mechanizmai yra skirstomi į

pagrindines dvi grupes. Pirmoji grupė – mechanizmai netvarkingose struktūrose esant dispersinėms pernašos sąlygoms [12, 54]. Defektai, kurie yra atsakingi už nukrypimą nuo termodinaminės pusiausvyros, dalyvauja daugybėje sužadintų krūvininkų pagavimo ir pašalinimo veiksmų, kol jie galutinai stabilizuojami. Kiekybiniai pagavimo ir pašalinimo veiksmų parametrai sudaro ištisinį spektrą, kuris sutinka su netvarkingų kietųjų kūnų struktūriniais ypatumais. Tipinės ištemptos eksponentės rodiklio k vertės yra nuo 0,43 iki 0,6 [12, 46]. Antroji grupė tiria mechanizmus, kurie aiškinami hierarchiškai apribotos relaksacijos dinamikos modeliu [13, 46]. Šiame modelyje, kiekviena relaksacija netvarkingame kietajame kūne yra galima, jei prieš tai vykusį relaksacija suformavo palankias sąlygas jos realizacijai. Tipinės ištemptos eksponentės rodiklio k vertės yra nuo 0,8 iki 0,9 [12, 13].

Įvertinus eksperimentines k vertes ir jų pokytį senėjimo proceso metu, galima nustatyti, kokie relaksacijos mechanizmai vyksta medžiagoje, ir juos valdyti.

1.6. Apibendrinimas

Naujų pažangių medžiagų paieška magnetinio lauko jutiklių kūrimui yra aktuali problema. Pademonstravus, kad kolosalios magnetovaržos reiškiniu pasižymintys lantano manganitų polikristaliniai sluoksniai yra tinkami magnetinio lauko jutiklių kūrimui kambario temperatūrose, yra ieškoma būdų, kaip padidinti tokių jutiklių jautrį kambario temperatūroje tiek silpname, tiek ir stipriame magnetiniuose laukuose. Buvo nustyta, kad pakeičiant manganitų sluoksnių cheminę sudėtį – dalį Mn atomų pakeitus nedideliu kiekiu Co, monokristalinių manganitų-kobaltitų sluoksnių magnetovarža kambario temperatūroje stipriai išauga dėl sumažėjusios fazinio virsmo iš paramagnetinės į feromagnetinę fazę temperatūros bei padidėjusios savitosios varžos. Tačiau kaip buvo parodyta, tokių sluoksnių magnetovarža didelė tik arti fazinio virsmo temperatūros. Todėl svarbu ištirti plonų nanostruktūrizuotų (polikristalinių) manganitų-kobaltitų sluoksnių magnetovaržines savybes, siekiant padidinti magnetovaržą, lyginant su manganitų sluoksniais, plačiame temperatūrų ruože, kas iki šiol nebuvo detalai tirta. Taip pat magnetinio lauko jutiklių veikimo temperatūros praplėtimas į kriogeninių temperatūrų sritį yra svarbus kondensuotų medžiagų fizikos tyrimams bei žematemperatūrių jutiklių taikymams. Kitų autorių buvo nustatyta, kad epitaksinį manganitų-kobaltitų fazinio virsmo temperatūra slenka į žemų temperatūrų sritį, didinant Co kiekį tokiuose sluoksniuose. Todėl siekiant didesnių magnetovaržos verčių kriogeninėse temperatūrose, svarbu ištirti reiškinis, lemiančius magnetovaržos pokyčius nanostruktūrizuotų manganitų-kobaltitų

sluoksniuose, kas iki šiol nebuvo sistemिंगai tirta. Literatūroje yra pateikta nemažai magnetinės atminties tyrimų netvarkiuose magnetiniuose sluoksniuose, tačiau nanostruktūrizuotų manganitų-kobaltitų sluoksniuose tokie tyrimai nebuvo atlikti. Taip pat literatūros apžvalga pademonstravo, kad prietaisų kūrimui labai svarbu stabilizuoti sluoksnių parametrus ir atlikti įvairias pagreitinto sendinimo procedūras. Didelė „senėjimo“ procesų įvairovė skirtingose medžiagose parodė, kaip svarbu detaliam iširti šiuos procesus ir nustatyti jų prigimtį. Manganitų sluoksnių „senėjimo“ procesai buvo ir anksčiau tirti, o penkiakomponentėje medžiagoje (La-Sr-Mn-Co-O) šie procesai nebuvo detaliam iširti, todėl svarbu nustatyti jų prigimtį, siekiant stabilizuoti sluoksnių pagrindinius parametrus (savitąją varžą ir magnetovaržą).

2. BANDINIŲ PARUOŠIMAS IR MATAVIMO METODIKA

2.1. Bandinių paruošimas ir jų pagrindiniai parametrai

2.1.1. La-Sr-Mn-O ir La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių paruošimas naudojant PI MOCVD technologiją ir jų pagrindiniai parametrai

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_z\text{O}_3$ (LSMO) ir $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_z\text{O}_3$ (LSMCO) sluoksniai buvo nusodinti, naudojant impulsinį injekcinį cheminį nusodinimą iš metaloorganinių junginių garų fazės (PI MOCVD) technologiją [55, 56]. Pagrindinis PI MOCVD principas yra tas, kad lakus metaloorganinis (MO) kompleksas arba kompleksų mišinys ištirpinamas organiniame tirpiklyje ir supilamas į rezervuarą. Kompiuteriu valdomas elektromagnetinis injektorius mikrodozėmis (1-10 mg) įpurškia tirpalą iš rezervuaro į įkaitusį garintuvą. Į garintuvą patekusi tirpalo mikrodozė vakuume iškart išgaruoja, o garai nešančiųjų dujų srauto nunešami prie padėklo, kur MO junginiai termiškai skyla ir ant padėklo auga lantano manganito-kobaltito sluoksnis. Tokiu būdu garų sudėtis gali būti lengviau kontroliuojama, keičiant tirpalo sudėtį, o augimo greitis – keičiant injekcijos parametrus (dažnį, injekcijos trukmę).

Sluoksnių nusodinimui buvo naudoti La, Sr, Mn ir Co prekursoriai – 2,2,6,6-tetrametil 3,5-heptandionatai: $\text{La}(\text{tmhd})_3$, $\text{Sr}(\text{tmhd})_3$, $\text{Mn}(\text{tmhd})_3$, $\text{Co}(\text{tmhd})_3$. Naudotas tirpiklis šiems prekursoriams yra 1,2-dimetoksietanas (monoglimas).

Sluoksniai buvo auginami 600 °C ir 750 °C temperatūroje ant polikristalinio Al_2O_3 arba monokristalinio LaAlO_3 padėklų, esant $\sim 1,33 \times 10^3$ Pa bendram ($\text{Ar} + \text{O}_2$) slėgiui bei $\sim 4,66 \times 10^2$ Pa daliniam deguonies slėgiui ir 2 Hz injekcijų dažniui. Nusodinti sluoksniai buvo *in-situ* atkaitinami 10 min. deguonies atmosferoje ($\sim 1,01 \times 10^5$ Pa) ir lėtai (5°/min.) aušinami iki kambario temperatūros. Užaugintų sluoksnių storis buvo apie 350-360 nm.

Šiame darbe buvo tirtos keturios La-Sr-Mn-Co-O bandinių grupės: 1-oje grupėje buvo sluoksniai, kuriuose buvo keičiamas $\text{Co}/(\text{La}+\text{Sr})$ santykis (0-0,086); 2-oje grupėje – sluoksniai, kuriuose buvo keičiamas $\text{Mn}/(\text{La}+\text{Sr})$ santykis, išlaikant $\text{Co}/(\text{La}+\text{Sr})$ santykį pastovų, stengiantis užaugintame sluoksnyje išaišyti $z=(\text{Mn}+\text{Co})/(\text{La}+\text{Sr})$ santykį pastovų ($z=1,18-1,19$); 3-oje grupėje – sluoksniai, kuriuose buvo keičiamas $\text{Co}/(\text{La}+\text{Sr})$ santykis (0-0,14); 4-oje grupėje buvo sluoksniai, kurie buvo užauginti skirtingais augimo greičiais (9 nm/min, 13 nm/min ir 27 nm/min), išlaikant $\text{Co}/(\text{La}+\text{Sr})$ santykį pastovų (0,06). Tai pat buvo tomis pačiomis sąlygomis paruoštas atraminis LSMO sluoksnis, kuris buvo naudojamas palyginimui. Šių sluoksnių pagrindiniai parametrai pateikti 2.1 ir 2.2 lentelėse.

2.1 Lentelė. 1-3 grupių bandinių pagrindiniai parametrai, kai buvo keičiama sluoksnių cheminė sudėtis

	T_{dep} , °C	T_m , K	ρ_m , Ωcm	Mn/(La+Sr)	Co/(La+Sr)
1-oji bandinių grupė	750	275	0,15	1,1	0
	750	250	0,3	1,075	0,025
	750	230	0,69	1,042	0,058
	750	185	1,03	1,014	0,086
2-oji bandinių grupė	750	240	0,37	1,05	0
	750	210	0,86	1,05	0,12
	750	215	0,79	1,07	0,12
	750	220	0,57	1,11	0,12
3-oji bandinių grupė	750	275	0,3	1,16	0
	750	225	1,16	1,12	0,06
	750	235	0,9	1,07	0,12
	750	185	2,5	1,05	0,14

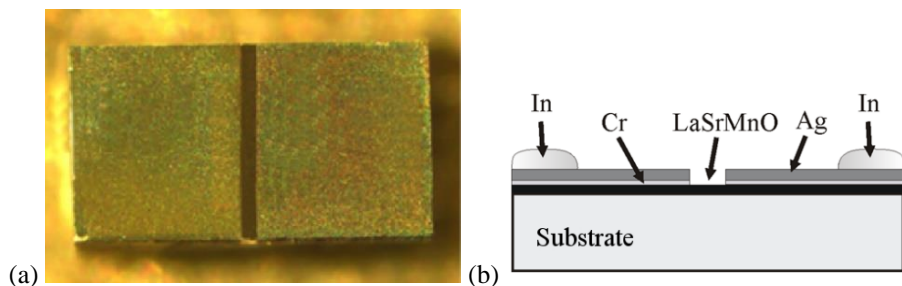
2.2 Lentelė. 4 grupės bandinių pagrindiniai parametrai, kai buvo keičiamas sluoksnių auginimo greitis, išlaikant sluoksnių cheminę sudėtį pastoviai.

4-oji bandinių grupė						
T_{dep} , °C	Atkaitinimo atmosfera	Auginimo greitis, nm/min	T_m , K	ρ_m , Ωcm	Mn (La + Sr)	Co (La + Sr)
600	Ar	9	220	1,52	1,09	0,06
600	Ar	13	210	1,78	1,09	0,06
600	Ar	27	200	2,69	1,09	0,06
600	O ₂	9	210	1,32	1,09	0,06
600	O ₂	13	215	1,39	1,09	0,06
600	O ₂	27	225	0,97	1,09	0,06

2.1.2. Elektrodo nusodinimas

Elektrodai buvo nusodinti atliekant Ag terminį nusodinimą *in-situ* po Cr pasluoksnio nusodinimo. Cr pasluoksnis buvo nusodinamas, siekiant pagerintos adhezijos tarp manganito-kobaltito sluoksnio ir Ag elektrodo. Nusodinimo metu bandinio temperatūra yra išlaikoma ~200 °C, o slėgis ~10⁻⁵ Pa. Po nusodinimo buvo atliekamas terminis apdorojimas 450 °C temperatūroje argono arba deguonies aplinkoje, kurio trukmė 1 h. [57] buvo parodyta, kad taip paruoštų manganitų bandinių kontaktų varža yra ~10³ kartų

mažesnė palyginus su manganito sluoksnio aktyvios srities varža, todėl tai neturi reikšmingos įtakos matavimų tikslumui. Ypač tai aktualu impulsinio magnetinio lauko matavimuose, kai svarbu naudoti tik du elektrodus. Paruošti elektrodai yra stačiakampio formos, kur vieno elektrodo plotas $\sim 0,25 \text{ mm}^2$, o tarpas tarp elektrodų yra $50 \text{ }\mu\text{m}$. Kaip atrodo bandinys parodyta 2.1 pav. (a). Toliau naudojant indį yra prilituojami sidabro arba vario laidai, kurių skersmuo $50\text{-}150 \text{ }\mu\text{m}$. Indis buvo pasirinktas litavimui, nes yra minkštesnis kriogeninėse temperatūrose. Toliau laidai yra bifiliariškai susukti, kad sumažinti indukuotą parazitinę įtampą indukuotą dėl stiprių impulsinių magnetinių laukų (dėl didelės išvestinės dB/dt).



2.1 pav. (a) Bandinio nuotrauka, (b) bandinio schema su nusodintais elektrodais.

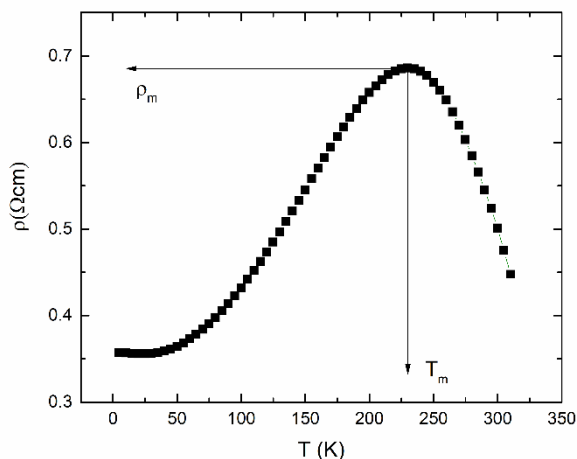
2.1.3. Bandinio varžos priklausomybė nuo temperatūros

Tiriant skirtingas bandinių grupes, buvo matuojamos šių bandinių varžos temperatūrinės charakteristikos. Norint eliminuoti geometrinių dydžių įtaką, varža buvo perskaičiuojama į savitąją varžą, naudojant šią formulę:

$$\rho = R \times w \times d/l \quad (2.1)$$

kur R – varža, d – sluoksnio storis, l – sluoksnio ilgis (atstumas tarp kontaktų), w – sluoksnio plotis.

2.2 pav. yra parodyta tipinė varžos priklausomybė nuo temperatūros LSMCO sluoksniui su mažu Co kiekiu, užaugintam ant polikristalinio Al_2O_3 padėklo. Iš 2.2 pav. matome, kad LSMCO sluoksnio savitosios varžos priklausomybė nuo temperatūros pasižymi manganitams būdingu savitosios varžos maksimumu ties T_m , kuris skiria metalinio laidumo sritį ($dp/dT > 0$) nuo puslaidininkinio laidumo srities ($dp/dT < 0$).



2.2 pav. Tipiška bandinio savitosios varžos priklausomybė nuo temperatūros, kur T_m – perėjimo iš metališkos eigos (feromagnetinė sritis, kai $T < T_m$) į puslaidininkinę eigą (paramagnetinė sritis, kai $T > T_m$) temperatūra, ρ_m – savitosios varžos maksimumas.

2.2. Matavimo įranga ir metodikos

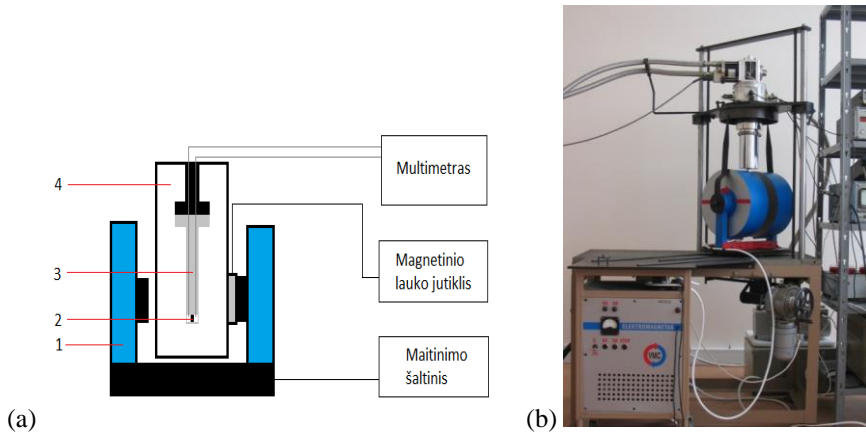
Šiame skyriuje bus trumpai aptartos naudotos metodikos ir įranga šio darbo metu.

2.2.1. Varžos ir magnetovaržos matavimas silpnuose pastoviuose magnetiniuose laukuose

Tyrimų bandinių su LSMCO sluoksniais varžos priklausomybės nuo temperatūros ir priklausomybės nuo pastovaus magnetinio lauko buvo matuojamos naudojant du standus.

Pirmąjį standą sudaro uždaro ciklo helio kriostatas, kurio temperatūrų ruožas yra nuo 5 K iki 320 K, ir pastovus elektromagnetas, kuris gali generuoti pastovius magnetinius laukus iki magnetinio srauto tankio 0,8 T. 2.3 pav. yra pavaizduota supaprastinta matavimo pastoviuose magnetiniuose laukuose įrangos schema. Magnetinis laukas yra sukuriamas paleidžiant 0-10 A srovę per elektromagneto rites naudojant jo šaltinį Agilent Technologies N5769A (1,5 kW). Šio elektromagneto laikiklio konstrukcija leidžia keisti magnetinio lauko kryptį vienoje plokštumoje bandinio atžvilgiu. Pasinaudojant šia funkcija galima išmatuoti magnetovaržos priklausomybę nuo magnetinio lauko krypties. Mažiausias atstumas tarp magneto polių yra 2,5 cm, o tai mums leido keisti magnetinio srauto tankį 0-0,8 T intervale, priklausomai nuo srovės dydžio. Bandiniai yra priklijuojami prie specialaus

laikiklio, kuris patalpinamas į kriostatą. Temperatūros reguliavimas vyksta naudojant programuojamą temperatūros kontrolerį Lake Shore 340. Bandinių varžos yra matuojamos naudojant didelio tikslumo programuojamus multimetrus, kas leidžia nustatyti magnetovaržos pokyčius net esant labai mažiems varžos pokyčiams.



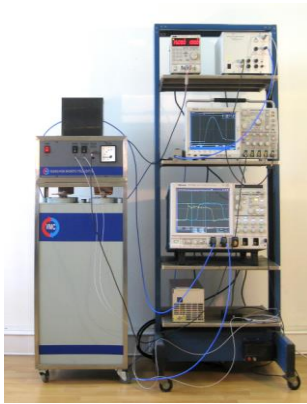
2.3 pav. (a) Suprastinta matavimo pastoviam magnetiniame lauke įrangos schema, kur 1 – elektromagnetas, 2 – bandinys, 3 – bandinių laikiklis, 4 – kriostato vakuuminė kamera, (b) pastoviam magnetiniame lauke matavimų įrangos vaizdas.

Antrąjį matavimų standą sudaro elektromagnetas, kuris gali generuoti pastovius magnetinius laukus iki 2,4 T. Šiuo standu galima matuoti 270 – 350 K temperatūrų intervale. Temperatūros stabilizavimas yra atliekamas naudojant Peltje elementą. Temperatūra stabilizuojama 50 mK tikslumu.

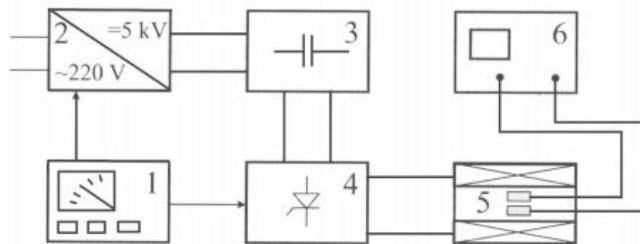
Abiejų standų atveju matavimo procesas yra automatizuotas naudojant “LabView” programos paketą ir valdomas naudojant personalinį kompiuterį.

2.2.2. Varžos ir magnetovaržos matavimas stipriuose impulsiniuose magnetiniuose laukuose

Magnetovaržos tyrimams dideliuose impulsiniuose magnetiniuose laukuose buvo naudojamas impulsinių magnetinių laukų generatorius, kuris paremtas kondensatorių baterijos iškrovimu per specialią daugkartinio naudojimo ritę – specialiai pagamintą induktorių [58]. 2.4 pav. pavaizduota šio impulsinio magnetinio lauko generatoriaus supaprastinta blokinė schema, kuri susideda iš: 1 – valdymo prietaiso, 2 – šaltinio, 3 – kondensatorių baterijos, 4 – didelės galios tiristorinio rakto, 5 – ritės, 6 – matavimo prietaiso (oscilografas arba CMR-B-skaliarinis jutiklis).



(a)



(b)

2.4 pav. (a) Stiprių impulsinių magnetinių laukų generatorius, (b) stiprių impulsinių laukų generatoriaus supaprastinta blokinė schema [59].

2.3 Lentelė. Pagrindiniai impulsinio magnetinio lauko generatoriaus ričių parametrai.

	1-oji ritė	2-oji ritė
Impulso trukmė	900 μ s	260 μ s
Vidinis skersmuo	14 mm	10 mm
Išorinis skersmuo	34 mm	19 mm
Ilgis	48 mm	40 mm
Sluoksniai	4	2
Apvijų skaičius sluoksnyje	10	10
Apvijos	40	20
Laidų matmenys	4,2×2,37 mm ²	3,8×2 mm ²

Trumpai aptarsime veikimo principą. Naudojant valdymo pultą 1 yra įkraunama kondensatorių baterija 3, kuri po to yra iškraunama per ritę 5, atidarant didelės galios tiristorinį raktą 4. Pvz. magnetinio lauko generatorius su 5,4 mF 4 kV kondensatorių baterija gali generuoti iki 40 kA srovę per induktorių, kuris sugeneruotų iki 40 T impulsinį magnetinį lauką.

Kaip buvo minėta, magnetinio lauko amplitudė priklauso nuo kondensatorių baterijos užkrovimo įtamos, o impulso trukmė priklauso nuo

ritės geometrinių parametrų ir apvijų skaičiaus. Šio darbo metu buvo naudojamos dvi skirtingos ritės. Jų parametrai surašyti 2.3 lentelėje. Pirmoji ritė buvo naudojama magnetovaržos matavimams iki 20 T impulsiniuose magnetiniuose laukuose, o antroji ritė – varžos relaksacijos matavimams po magnetinio impulso (amplitudė iki 10 T) išjungimo. Pastaruoju atveju buvo naudojamas nemetalinis ritės šarvas, siekiant staigaus magnetinio lauko išjungimo. Taip pat dalis matavimų (magnetiniai laukai iki 60 T) buvo atlikti Drezdno stiprių magnetinių laukų laboratorijoje.

Trumpai aptarsime eksperimentą. Kaip jau minėta, magnetinis laukas yra generuojamas impulsinių magnetinių laukų generatoriumi. Šie magnetiniai laukai yra matuojami naudojant kilpinį jutiklį, kuris prijungtas prie realaus laiko oscilografo. Tiriamų sluoksnių varžos kitimas magnetiniame lauke yra matuojamas, naudojant FTMC sukurtą signalo registravimo sistemą [4]. Oscilografas ir matavimo sistema aktyvuojami sinchroimpulsu, sugeneruotu impulsinio magnetinio lauko generatoriaus valdymo bloko. Signalas yra įrašomas į matuoklio atmintį ir šviesolaidiniais kableliais perduodamas į personalinį kompiuterį. Temperatūros stabilizavimas atliekamas, naudojant skystą azotą ir kaitinant bandinių zoną krosnele, kuri kontroliuojama temperatūros valdymo prietaisu.

2.2.3. Sluoksnių senėjimo tyrimo metodika

Šiame skyriuje aptarsime senėjimo tyrimo metodiką. Senėjimo tyrimas yra atliekamas, siekiant nustatyti sluoksnių paruošimo sąlygų įtaką jų magnetovaržinių parametrų stabilumui. Šis tyrimas susideda iš kelių etapų. Pirmasis yra minėtų parametrų charakterizavimas paruošus bandinius skirtingose sąlygose (atkaitinant elektrodus Ar arba O₂ atmosferoje) naudojant jau aptartas metodikas. Toliau bandiniai yra patalpinami į eksikatorių 6 mėnesių laikotarpiui (ilgalaikis sendinimas). Praėjus šiam laiko tarpui bandinių varžos charakteristikos bei magnetovarža yra vėl pamatuojamos. Antrąjo etapo metu atliekama pagreitinto sendinimo procedūra, t.y. bandiniai yra atkaitinami argono arba deguonies atmosferoje 100 °C temperatūroje 8 h. Tada vėl yra matuojamos bandinių varžos charakteristikos ir magnetovarža. Paskutinis etapas yra antrojo pakartojimas t.y. papildomas 8 h trukmės bandinių atkaitinimas ir charakteristikų matavimas.

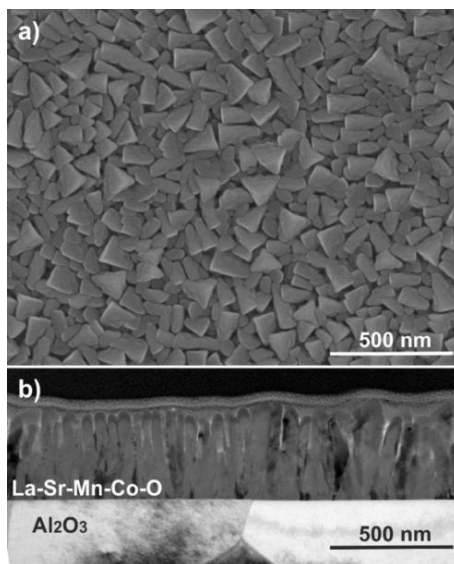
3. REZULTATAI

3.1. LSMCO sluoksnių su mažu Co kiekiu magnetovaržinės savybės

Šiame poskyryje aptarsime $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_{1,1}\text{O}_3$ sluoksnių su mažu Co kiekiu $y < 0,08$ tyrimų rezultatus (1 bandinių grupė, žiūrėti 2.1 lentelę) [P2].

3.1.1. Nanostruktūrizuotų La-Sr-Mn-Co-O ($y < 0,08$) sluoksnių mikrostruktūra

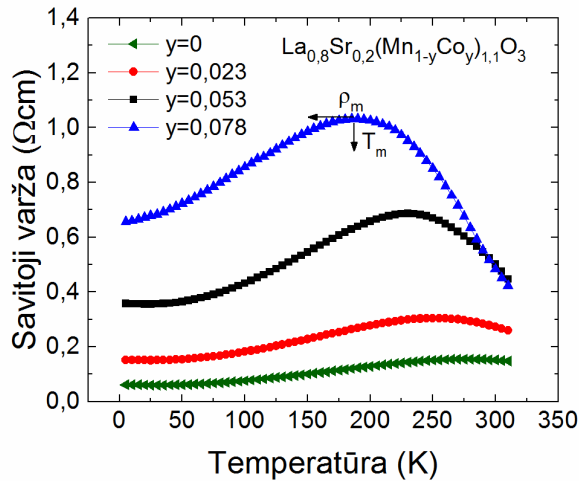
Sluoksnių morfologija (žiūrėti 3.1 pav. a)) buvo ištirta naudojant SEM (Hitachi SU70). Detali mikrostruktūra buvo charakterizuota naudojant TEM (Tecnai G2 F20 X-TWIN). Buvo rasta, kad tyrimai sluoksniai yra nanostruktūrizuoti ir sudaryti iš 40-100 nm pločio kolonų formos kristalitų, išsidėsčiusių per visą sluoksnio storį. Šių kristalitų ilgosios ašys buvo statmenos padėklui (žiūrėti 3.1 pav. b)). Sluoksnių su skirtingais Co kiekiais SEM ir TEM vaizdai buvo panašūs. Šis rezultatus rodo, kad pagrindinės La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių su skirtingais Co kiekiais savybės yra nulemtos reiškinų susijusių su Mn pakeitimu Co, o ne dėl sluoksnių morfologijos ir mikrostruktūros.



3.1 pav. Nanostruktūrizuoto $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}(\text{Mn}_{0,977}\text{Co}_{0,023})_{1,1}\text{O}_3$ sluoksnio užauginto ant polikristalinio Al_2O_3 padėklo SEM a) ir TEM b) vaizdai.

3.1.2. Nanostruktūrizuotų La-Sr-Mn-Co-O ($y < 0,08$) sluoksnių savitoji varža

Pirmos grupės La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių savitosios varžos priklausomybės nuo temperatūros pasižymėjo perėjimu iš metališkos būsenos į izoliatoriaus būseną, esant temperatūrai T_m (žiūrėti 3.2 pav.). Buvo pastebėta, kad didant Co kiekį sluoksnyje, T_m mažėja ir savitosios varžos maksimumas ρ_m didėja. T_m ir ρ_m vertės La-Sr-Mn-Co-O sluoksniams su Co kiekiu $y=0; 0,023; 0,058; 0,078$ buvo atitinkamai tokios: 1) 275 K, 0,155 Ωcm , 2) 250 K, 0,304 Ωcm , 3) 230 K, 0,686 Ωcm , 4) 185 K, 1,03 Ωcm .

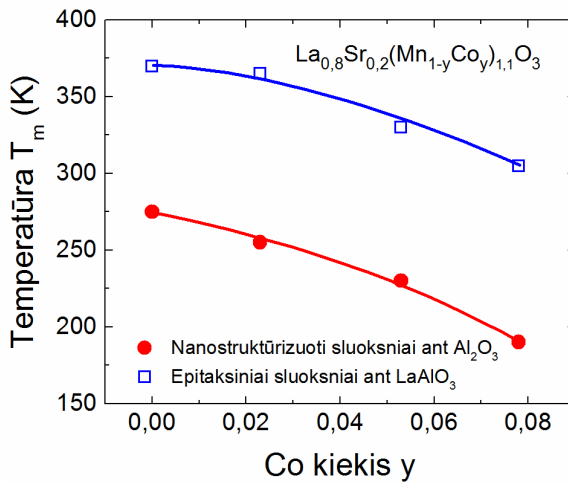


3.2 pav. Savitosios varžos priklausomybės nuo temperatūros nanostruktūrizuotiems La-Sr-Mn-Co-O sluoksniams su skirtingais Co kiekiais $y=0; 0,023; 0,053; 0,078$.

Metalas-puslaidininkis virsmo temperatūros sumažėjimas taip pat buvo pastebėtas kitų autorių darbuose tiriant manganitų-kobaltitų junginius [11, 60] ir mūsų grupės atliktame tyrime su epitaksiniais sluoksniais (žiūrėti 3.3 pav.). Reikia pažymėti, kad T_m sumažėjimas nanostruktūrizuotiems sluoksniams palyginus su epitaksiniais sluoksniais, kurių cheminė sudėtis yra vienoda, yra siejamas su tarpkristalitinių sričių struktūrine netvarka tarp kolonų formos kristalitų, kurie turi tvarkingą kristalinę struktūrą. Tačiau, nepaisant didelės metalas-puslaidininkis virsmo temperatūros, epitaksinius sluoksnius yra sunku panaudoti magnetinių laukų jutiklių kūrimui, nes jų magnetovarža yra reikšminga tik siaurame temperatūros intervale arti T_m vertės.

Šie gauti rezultatai gali būti paaiškinti pasinaudojant dvigubos-pamaininės sąveikos modelį [20]. Šio modelio rėmuose pakeitus A elementą (pvz. La) divalenčiu katijonu (pavyzdžiui $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, kur $\text{A}=\text{Sr}, \text{Ca}$), vyksta krūvininkų šuoliai tarp Mn jonų per deguonį: $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$.

Feromagnetinės-paramagnetinės būsenos virsmo temperatūra yra susijusi su perdavimo integralu tarp mangano jonų ir to pasekoje su ryšio kampu tarp jų [61, 62]. Mn pakeitimas Co sluoksnyje sunaikina $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ ryšius, todėl yra susilpninama dviguba-pamaininė sąveika. Dėl to yra stebimas laidumo sumažėjimas. Kitų autorių darbuose [18] buvo parodyta, kad perovskito $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ junginiuose dviguba-pamaininė sąveika yra sunaikinama Mn jonų pakeitimu Co, kai Co kiekis $y > 0,3$, dėl stiprios konkurencijos tarp dvigubos-pamaininės sąveikos ir supersąveikos mechanizmų Co/Mn jonuose taip pat dėl sukinių frustracijos tokioje sistemoje.



3.3 pav. Metalas-puslaidininkis virsmo temperatūros priklausomybės nuo Co kiekio y nanostruktūrizuotuose (raudoni taškai) ir epitaksinuose (mėlyni kvadratai) La-Sr-Mn-Co-O sluoksniuose. Ištininės kreivės vaizduoja kitimo tendenciją.

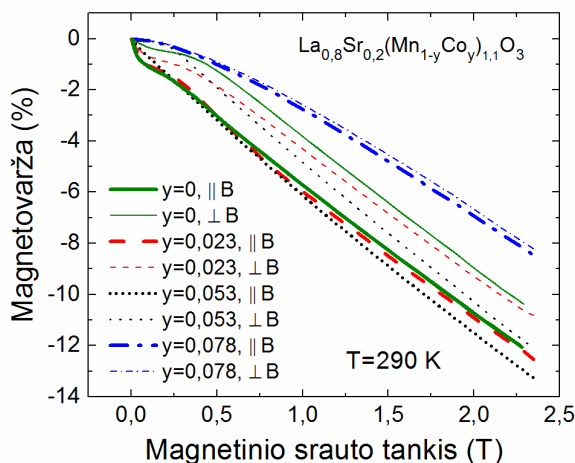
3.1.3. Nanostruktūrizuotų La-Sr-Mn-Co-O ($y < 0,08$) sluoksnių magnetovarža: silpni pastovūs magnetiniai laukai

Tirtų sluoksnių magnetovaržos (MR) priklausomybės nuo magnetinio srauto tankio B pavaizduotos 3.4 pav. Magnetovarža yra nustatoma taip:

$$MR = 100\% \times (\rho(B) - \rho(0)) / \rho(0) \quad (3.1)$$

kur $\rho(B)$ ir $\rho(0)$ yra atitinkamai savitosios varžos, esant tam tikram magnetiniam laukui ir be magnetinio lauko. Galime pastebėti, kad nepaisant metalas-puslaidininkis virsmo temperatūros T_m sumažėjimo žemiau nei kambario temperatūra, didinant Co kiekį sluoksnyje (žiūrėti 3.2 ir 3.3 pav.), sluoksnio, kurio Co kiekis $y = 0,053$, magnetovarža 290 K temperatūroje yra didžiausia, išskyrus labai silpnų laukų sritį ($< 0,23$ T). Staigus magnetovaržos

padidėjimas labai silpnų laukų srityje yra siejamas su sukinio-poliarizuotu tuneliavimu per tarpkristalines sritis [7, 8]. Kaip buvo minėta literatūros apžvalgoje, šis reiškiny yra vadinamas silpnų laukų magnetovarža (LFMR). Jis yra stebimas feromagnetinėje būsenoje ir yra labiau išreikštas kriogeninėse temperatūrose. Kadangi sluoksnių su Co kiekiu $y=0$; 0,023 metalas-puslaidininkis virsmo temperatūra yra aukštesnė, staigus magnetovaržos pokytis kambario temperatūroje yra stebimas tik šiuose sluoksniuose. Sluoksnis su didžiausiu šios bandinių grupės Co kiekiu $y=0,078$ pasižymėjo mažiausia magnetovarža palyginus su kitais sluoksniais. Tai matyt nulemia žymiai mažesnė šio sluoksnio metalas-puslaidininkis virsmo temperatūra T_m (185 K) palyginus su kambario temperatūra 290 K, kurioje buvo atliekami matavimai.



3.4 pav. La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių su skirtingu Co kiekiu $y=0$; 0,023; 0,053; 0,078 magnetovaržos priklausomybės nuo magnetinio srauto tankio silpnuose magnetiniuose laukuose. Gauti duomenys pateikti dviem magnetinio lauko orientacijoms sluoksnio plokštumos atžvilgiu: statmenai ir lygiagrečiai.

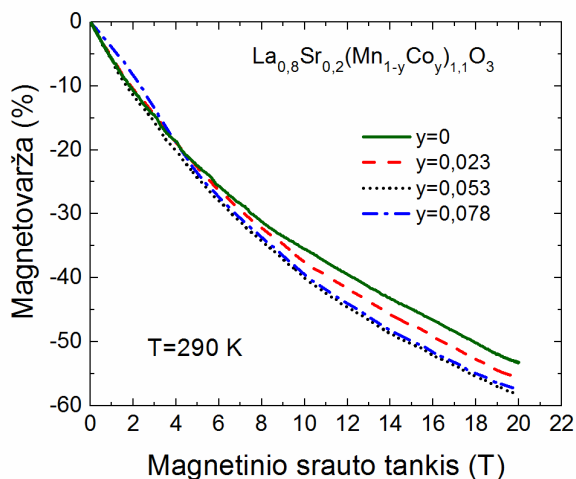
Taip pat kuriant B-skaliarinius jutiklius, matuojančius magnetinio lauko vertę nepriklausomai nuo jo krypties, svarbus parametras yra magnetovaržos anizotropija (MRA). Ji yra nustatoma taip:

$$MRA = 100\% \times (MR(\parallel) - MR(\perp)) / MR(\parallel) \quad (3.2)$$

kur $MR(\parallel)$ ir $MR(\perp)$ yra atitinkamai magnetovaržos vertės, kai magnetinis laukas orientuotas lygiagrečiai arba statmenai sluoksnio plokštumai. Reikia paminėti, kad nanostruktūrizuotiems sluoksniams MR vertės, kai magnetinis laukas yra lygiagretus sluoksnio plokštumai ir lygiagretus ar statmenas srovės krypčiai, yra panašios. Magnetinio lauko intervale 0-2,35 T sluoksnis su Co

kiekiu $y=0,053$ pasižymėjo mažiausia stebėta anizotropija $MRA=13\%$, kai $B=2,35$ T (žiūrėti 3.4 pav.). Sumažėjusios MRA vertės palyginus su manganitų sluoksniu ($y=0$) yra siejamos su sluoksnių su Co ($y=0,023; 0,053$) padidėjusiomis magnetovaržos vertėmis, kai magnetinis laukas yra statmenas. Verta paminėti, kad B-skaliarinio jutiklio tikslumas nėra nulemtas MRA vertės, bet maždaug $1/2$ MRA dydžio, nes jutiklis yra kalibruojamas atsižvelgiant į $MR(\parallel)$ ir $MR(\perp)$ verčių vidurkį [63].

3.1.4. Nanostruktūrizuotų La-Sr-Mn-Co-O ($y<0,08$) sluoksnių magnetovarža: stiprūs impulsiniai magnetiniai laukai



3.5 pav. Nanostruktūrizuotų La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių su skirtingais Co kiekiais $y=0; 0,023; 0,053; 0,078$ magnetovaržos priklausomybės nuo magnetinio srauto tankio.

3.5 pav. parodyti La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių su skirtingais Co kiekiais magnetovaržos rezultatai stipriuose magnetiniuose laukuose. Rezultatai buvo gauti atliekant matavimus, kai magnetinis laukas yra lygiagretus sluoksnio plokštumai. Galime pastebėti, kad kaip ir silpnų laukų intervale (0,23-2,35 T) didžiausia magnetovarža pasižymi sluoksnis su Co kiekiu $y=0,053$. Šiuos rezultatus būtų galima paaiškinti taip. Pereinamųjų metalų perovskito struktūros oksidų magnetovaržos ypatumai dažniausiai yra paaiškinami esančia stipria sąveika tarp magnetinių, elektros krūvio pernašos ir struktūrinių savybių [1, 61, 62]. Manganitų-kobaltitų sluoksniams struktūros netvarka apibrėžta kaip tolerancijos koeficientas priklausantis nuo lantanidų, deguonies ir pereinamųjų metalų jonų spindulių, vaidina labai svarbų vaidmenį. Buvo pademonstruota, kad padidintas perovskito gardelės iškraipymas, įvedant į gardelę kitokio spindulio jonus ir taip sumažinant

tolerancijos koeficientą, nulemia nulinio magnetinio lauko savitosios varžos maksimumo padidėjimą ir metalas-puslaidininkis virsmo temperatūros sumažėjimą [62]. Buvo pastebėta, kad šie parametrai taip pat yra glaudžiai susiję su magnetovaržos vertėmis, t.y. kuo didesnė savitoji varža, tuo mažesnė T_m ir aukštesnė maksimali magnetovarža [61,62].

Bendru atveju, bet koks struktūrinis iškraipymas gali pakeisti $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ ryšių kampą ir to pasekoje nulemti krūvininkų efektyvios masės padidėjimą arba medžiagos elektrinio laidumo sumažėjimą [62]. Todėl Mn pakeitimo Co kiekis yra pagrindinis parametras kontroliuojantis magnetovaržos atsaką mūsų tiriamuose $La_{0.8}Sr_{0.2}(Mn_{1-y}Co_y)_{1.1}O_3$ sluoksniuose. Tačiau, reikia pažymėti, kad įvertinant magnetovaržos dydį tam tikroje temperatūroje (mūsų atveju $T=290$ K) reikia atkreipti dėmesį ne tik į maksimalią savitosios varžos vertę ρ_m ir metalas-puslaidininkis virsmo temperatūrą T_m , bet ir į santykį T/T_m , t.y. kaip toli nuo temperatūros T_m yra atliekami magnetovaržos matavimai temperatūroje T . Pavyzdžiui, [39] darbe buvo ištirtos polikristalinių manganitų sluoksnių su skirtingu struktūrinės netvarkos lygiu, kuris buvo gautas nusodinant sluoksnius prie skirtingų temperatūrų, magnetovaržos. Didžiausios magnetovaržos vertės buvo rastos arti T_m temperatūros sluoksniui, kuris pasižymėjo didžiausia struktūrine netvarka, kas taip pat nulėmė didžiausią ρ_m ir mažiausią T_m . Tačiau, kambario temperatūroje $T>T_m$, magnetovaržos vertės šiam sluoksniui buvo nustatytos mažesnės nei kitų sluoksnių, kurių struktūrinė netvarka buvo mažesnė ir T_m didesnė. Todėl, tiriamo sluoksnio su Co kiekiu $y=0,053$ magnetovaržos vertės kambario temperatūroje ($T=290$ K) buvo didžiausios, nes sluoksnio su Co kiekiu $y=0,078$ metalas-puslaidininkis virsmo temperatūra $T_m=185$ K yra žymiai mažesnė nei kambario temperatūra ($T=290$ K).

Šiame tyrime taip pat buvo nustatyta, kad stipresniuose magnetiniuose laukuose (>5 T) magnetovaržos anizotropija sumažėja iki kelių procentų ir nepasiekia didesnės nei 5 % vertės. Toks MRA mažėjimas kartu su magnetiniu lauku yra siejamas su demagnetizacijos reiškiniu (formos anizotropija), kuris yra svarbus tik silpnuose magnetiniuose laukuose, todėl į jį galima neatsižvelgti esant stipriems magnetiniams laukams [64].

3.2. LSMCO sluoksnių su pastoviu vidutiniu Co kiekiu, kintant Mn pertekliui, magnetovaržinės savybės

Šiame skyriuje yra pateikti $La_{1-x}Sr_x(Mn_{1-y}Co_y)_zO_3$ sluoksnių fizikinių savybių tyrimai, kai keičiamas Mn kiekis sluoksnyje, o tuo pačiu ir (Mn+Co) perteklius $z=(Mn+Co)/(La+Sr)=1,17; 1,19; 1,23$, išlaikant pastovų Co kiekį $Co/(La+Sr)=0,12$ (2 bandinių grupė, žiūrėti 2.1 lentelę) [P3]. Šiuo atveju

$y \approx 0,10$. Šiame tyrimo etape buvo pasirinktas didesnis Co kiekis, nes buvo siekiama ištirti sluoksnių magnetovaržines savybes, esant žemoms temperatūroms, siekiant pritaikyti juos žematemperatūrių magnetinio lauko jutiklių kūrimui.

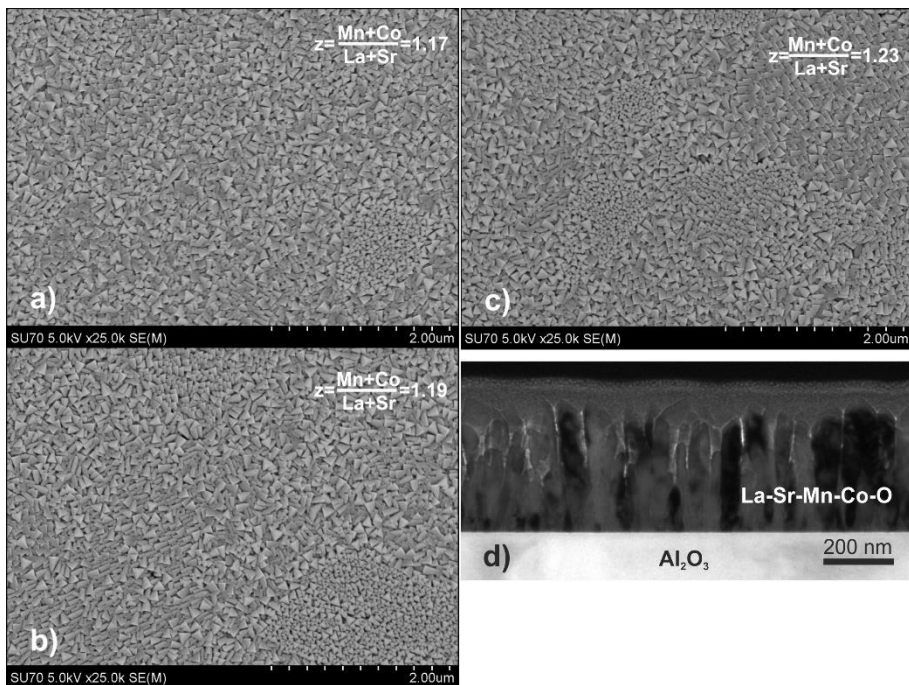
3.2.1. Nanostruktūrizuotų La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių su skirtingu Mn pertekliumi mikrostruktūra

La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių su skirtingais $z=(\text{Mn}+\text{Co})/(\text{La}+\text{Sr})$ santykiais, bet pastoviu Co kiekiu mikrostruktūra parodyta 3.6 a, b, c pav. SEM vaizdai rodo, kad sluoksniai yra polikristaliniai, sudaryti iš mažų kristalitų. Vidutinis kristalitų dydis buvo 115 nm. Papildomas tyrimas su TEM parodė, kad sluoksniai pasižymėjo kolonine kristalitų struktūra kaip ir mažo Co kiekio atveju, kuri sudaryta iš 40-120 nm pločio kolonų išsidėsčiusių per visą sluoksnio storį. Šių kolonų ilgosios ašys buvo statmenos padėklui, o tarpkristalitinės sritys tarp jų buvo 5-7 nm dydžio (žiūrėti 3.6 d). SEM ir TEM vaizdai parodė, kad sluoksnių su skirtingais (Mn+Co) kiekiais, kai Co kiekis yra pastovus, morfologija ir mikrostruktūra yra panaši. Šis rezultatas parodo, kad pagrindinės La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių su skirtingais (Mn+Co) kiekiais, kai Co kiekis pastovus, savybės yra nulemtos reiškinų, susijusių su Mn pakeitimu Co, o ne dėl sluoksnių morfologijos ir mikrostruktūros.

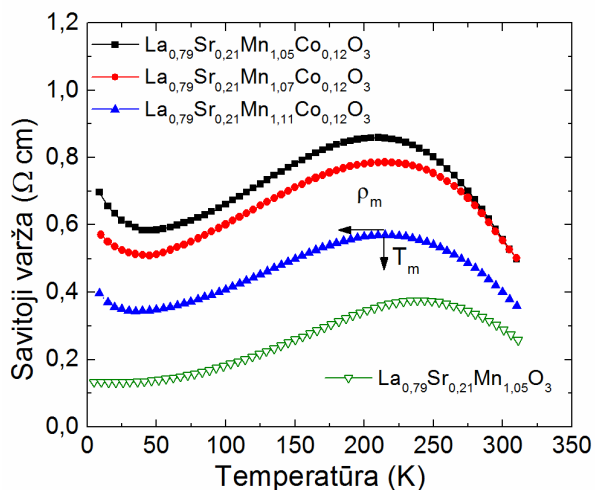
3.2.2. Nanostruktūrizuotų La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių su skirtingu Mn pertekliumi savitoji varža

Sluoksnių su skirtingais $z=(\text{Co}+\text{Mn})/(\text{La}+\text{Sr})$ savitosios varžos priklausomybės nuo temperatūros pavaizduotos 3.7 pav. Šios priklausomybės parodė tipinį manganitų perėjimą iš metališkos būsenos į puslaidininkinę būseną ties temperatūra T_m . Buvo nustatyta, kad šiuo atveju Mn pakeitimas didesniu Co kiekiu (lyginant su rezultatais, aprašytais 3.1 skyriuje) taip pat nulemia metalas-puslaidininkis virsmo temperatūros T_m sumažėjimą ir savitosios varžos ρ_m padidėjimą, palyginus su sluoksniu be Co ($y=0$) užaugintu tomis pačiomis sąlygomis. T_m temperatūra sumažėjo nuo 240 K iki 205 K, o savitoji varža ρ_m padidėjo nuo 0,37 Ωcm iki 0,86 Ωcm atitinkamai $\text{La}_{0,79}\text{Sr}_{0,21}\text{Mn}_{1,05}\text{O}_3$ ir $\text{La}_{0,79}\text{Sr}_{0,21}\text{Mn}_{1,05}\text{Co}_{0,12}\text{O}_3$ sluoksniams. Kaip jau buvo minėta 3.1 skyriuje, šis temperatūros T_m sumažėjimas pastebėtas ir bandiniuose, kur Co kiekis buvo iki $y=0,078$, taip pat ir kitų autorių darbuose [11, 18, 60]. Šiame tyrimo etape buvo pasirinktas aukštesnis Co kiekis $\text{Co}/(\text{La}+\text{Sr})=0,12$ ($y \approx 0,10$), nes buvo norima ištirti sluoksnių magnetovaržos savybes, esant žemoms temperatūroms. Santykio $z=(\text{Mn}+\text{Co})/(\text{La}+\text{Sr})$ pokytis nuo 1,17, 1,19 iki 1,23 didinant Mn kiekį kol yra išlaikomas pastovus Co kiekis $\text{Co}/(\text{La}+\text{Sr})=0,12$, nulėmė

metalas-puslaidininkis virsmo temperatūros T_m padidējimą: atitinkamai 210 K, 215 K, 220 K.



3.6 pav. a) – c) La-Sr-Mn-Co-O sluoksniņi su skirtingais $(Mn+Co)/(La+Sr)$ santykiais SEM vaizdai, d) sluoksni su $z=1,17$ TEM vaizdas.

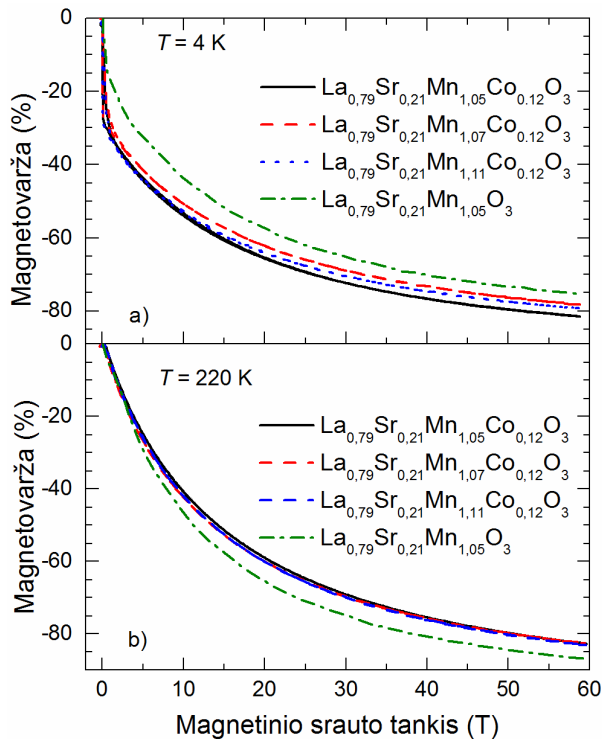


3.7 pav. La-Sr-Mn-O sluoksni be Co ir La-Sr-Mn-Co-O sluoksniņi su skirtingais $(Mn+Co)/(La+Sr)$ santykiais savitosios varžos priklausomybės nuo temperatūros.

Žemiausia virsmo temperatūra $T_m=210$ K atitinka beveik stechiometrinį Mn kiekį sluoksniuose: $Mn/(La+Sr)=1,05$. La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių su pastoviu Co kiekiu $Co/(La+Sr)=0,12$ ir santykiu $z=1,17, 1,19$ ir $1,23$ savitosios varžos ρ_m vertės buvo atitinkamai $0,86 \Omega\text{cm}$, $0,79 \Omega\text{cm}$, $0,57 \Omega\text{cm}$. Tokie rezultatai mums rodo, kad lantano mangano oksidų B pozicijos (Mn pozicija) legiravimo su Co metu, reikalingas geras Mn kiekio suregulavimas, siekiant išlaikyti aukštą feromagnetinę tvarką. Dvigubos pamaininės sąveikos modelio [20] rėmuose dėl feromagnetinės sąveikos manganituose esantys krūvininkai dalyvauja krūvio pernašoje tarp Mn jonų per deguonies joną: $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$. Mn pakeitimas Co iš dalies sunaikina $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ ryšius, o tai nulemia dvigubos pamaininės sąveikos susilpnėjimą. To pasekoje laidumas sumažėja (savitoji varža padidėja) ir metalas-puslaidininkis virsmo temperatūra T_m sumažėja. Taip pat dviguba pamaininė sąveika manganituose gali būti sumažinta Mn pozicijos legiravimu Co dėl stiprios konkurencijos tarp dvigubos pamaininės sąveikos ir taip vadinamos supersąveikos mechanizmų, bei sukinių frustracijos sistemoje, esant didesniam Co kiekiui [18]. Žemose temperatūrose $\rho(T)$ priklausomybė turi pakilimą (varža vėl didėja), kuris buvo pastebėtas oksiduose su netvarkia struktūra ir yra aiškinamas Kondo tipo mechanizmu [60, 65].

3.2.3. Nanostruktūrizuotų La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių su skirtingu Mn pertekliumi magnetovarža: stiprūs impulsiniai magnetiniai laukai

Tirtų sluoksnių magnetovaržos priklausomybės nuo magnetinio srauto tankio buvo išmatuotos žemesnėse temperatūrose nei metalas-puslaidininkis virsmo temperatūra T_m ($4-230$ K temperatūrų intervale) ir iki magnetinio srauto tankio vertės $B=60$ T. 3.8 pav. yra pavaizduotos tirtų sluoksnių magnetovaržos priklausomybės nuo magnetinio srauto tankio žemiausioje matuotoje temperatūroje (4 K) ir temperatūroje, kuri arti metalas-puslaidininkis virsmo temperatūros (220 K). Esant 4 K temperatūrai, galime pamatyti staigų magnetovaržos kritimą intervale iki kelių šimtų mT. Tai yra jau minėta LFMR, kuri aiškinama polikristalinių medžiagų tarpkristalitinėse srityse vykstančiu sukinių-poliarizuotu tuneliavimu [7, 8]. Galime pastebėti, kad sluoksniai legiruoti Co pasižymi didžiausiomis LFMR vertėmis. Tai galima paaiškinti šių sluoksnių tarpkristalitinių sričių didesne netvarka, kas atitinka šių sluoksnių didesnę savitąją varžą, palyginus su sluoksniu, kuris nėra legiruotas Co (žiūrėti 3.7 pav.). Stipriuose magnetiniuose laukuose magnetovarža didėja netiesiškai su tendencija įsisotinti. La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių gautos magnetovaržos vertės yra labai panašios.

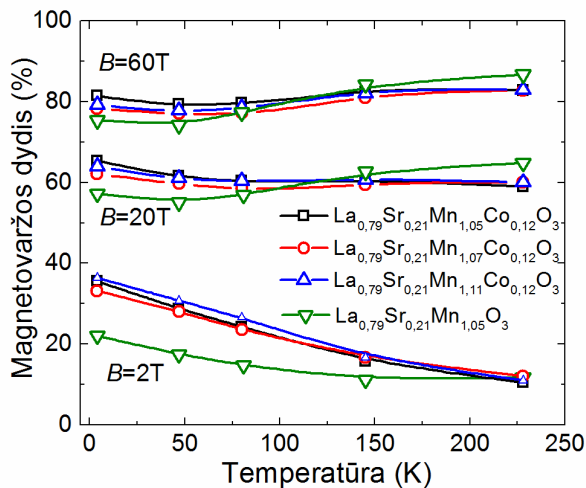


3.8 pav. Magnetovaržos priklausomybės nuo magnetinio srauto tankio dviejose temperatūrose: a) arti skysto helio temperatūros ($T=4 \text{ K}$); b) arti metalas-puslaidininkis virsmo temperatūros ($T=220 \text{ K}$).

Didžiausios vertės buvo pastebėtos bandiniui su $\text{Mn}/(\text{La}+\text{Sr})=1,05$. Tačiau, jei palyginsime su sluoksniu, kuris nėra legiruotas Co, žemose temperatūrose (4 K), La-Sr-Mn-Co-O sluoksniai pasižymi didesnėmis magnetovaržos vertėmis, o arčiau metalas-puslaidininkis virsmo temperatūros (220 K) La-Sr-Mn-O pasižymi didesne magnetovarža (žiūrėti 3.8 pav. b)). Tai yra susiję su skirtingomis sluoksnių T_m vertėmis, nes esant 220 K temperatūrai La-Sr-Mn-O sluoksnis yra vis dar feromagnetinėje fazėje (šio sluoksnio $T_m = 240 \text{ K}$). Esant 220 K temperatūrai LFMR yra nestebima dėl didelio paramagnetinės netvarkos lygio jau ir kristalituose silpnuose magnetiniuose laukuose. Stipresniuose magnetiniuose laukuose magnetovaržos vertės yra panašios visiems manganitų-kobaltitų sluoksniams su skirtingomis sudėtimis ir jos didėja netiesiškai kartu su magnetiniu lauku.

3.9 pav. yra parodytos La-Sr-Mn-Co-O magnetovaržos absoliutinės vertės priklausomybės nuo temperatūros, esant skirtingoms magnetinio srauto tankio vertėms: 2 T; 20 T; 60 T. Palyginimui yra parodytos La-Sr-Mn-O sluoksnio be Co $MR(T)$ priklausomybės. Galime pastebėti, kad žemose temperatūrose manganitų-kobaltitų sluoksniai pasižymi didesnėmis magnetovaržos

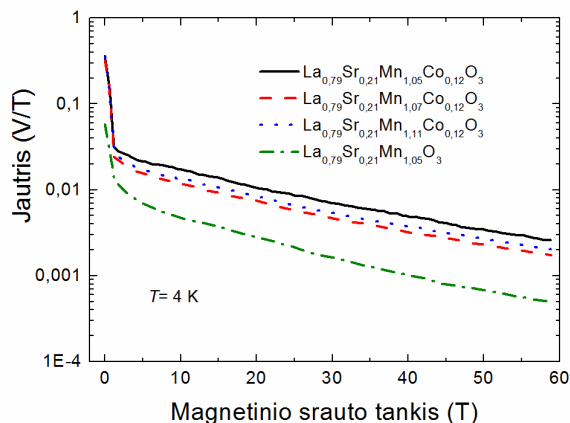
vertėmis. Magnetovarža turi minimumą ties 80 K, kai $B=20$ T ir ties 50 K, kai $B=60$ T, ir didėja mažinant temperatūrą. Gauti rezultatai gali būti paaiškinti taip pat kaip ir mažų Co kiekių atveju. Manganitų-kobaltitų sluoksniams struktūros netvarka apibrėžta tolerancijos koeficientu, priklausančiu nuo lantanidų, deguonies ir pereinamųjų metalų jonų spindulių, vaidina labai svarbų vaidmenį. Buvo pademonstruota, kad padidintas perovskito gardelės iškraipymas, įvedant į gardelę kitokio spindulio jonus taip sumažinant tolerancijos koeficientą, nulemia nulinio lauko savitosios varžos maksimumo padidėjimą ir metalas-puslaidininkis virsmo temperatūros sumažėjimą [62]. Buvo pastebėta, kad šie parametrai taip pat yra glaudžiai susiję su magnetovaržos vertėmis: kuo didesnė savitoji varža, tuo mažesnė T_m ir aukštesnė maksimali magnetovarža [61, 62]. Bendru atveju, bet koks struktūrinis iškraipymas gali pakeisti $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ ryšių kampą ir to pasekoje nulemti krūvininkų efektyvios masės padidėjimą arba medžiagos elektrinio laidumo sumažėjimą [62]. Taip pat, Kondo tipo efektas padidina nanostruktūrizuotų manganitų-kobaltitų savitąją varžą esant žemoms temperatūroms $T < 50$ K (žiūrėti 3.7 pav. savitosios varžos padidėjimas), kas nulemia didesnes magnetovaržos vertes žemose temperatūrose. Todėl, Mn pakeitimas Co yra pagrindinis parametras kontroliuojantis tirtų sluoksnių magnetovaržos atsaką.



3.9 pav. La-Sr-Mn-O ir La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių su skirtingomis sudėtimis (skirtingi Mn kiekiai) magnetovaržos dydžio (absoliutinės vertės) priklausomybės nuo temperatūros. Magnetinio srauto tankio vertės pateiktos prie kreivių rinkinių.

Manganitų-kobaltitų sluoksnių pritaikymui magnetinių laukų jutikliams labai svarbus parametras yra jautris, t. y. išmatuoto signalo atsako pokytis

magnetinio lauko pokyčio atžvilgiu. 3.10 pav. yra pavaizduotos magnetinio lauko jutiklio iš manganitų-kobaltitų sluoksnių jautris S esant 4 K temperatūrai. Jautris yra išreiškiamas kaip: $S=(\delta V_{res}/\delta B)$, kur V_{res} yra jutiklio signalo atsakas (įtampa). Galime pastebėti, kad manganitų-kobaltitų sluoksnių S yra didesnis palyginus su manganitų sluoksniu. Didžiausias jautrio skirtumas yra stebimas silpnuose magnetiniuose laukuose (<1 T). To priežastis yra didesnė manganitų-kobaltitų magnetovarža silpnuose magnetiniuose laukuose (žiūrėti 3.8 pav. a)). Stipresniuose magnetiniuose laukuose jautris sumažėja, nes magnetovarža pradeda įsisotinti. Vis dėlto, yra labai svarbu, kad net esant 60 T, sluoksnis su $Mn/(La+Sr)=1,05$ pasižymi 2,5 mV/T jautriu, o tai yra pakankamai geras rezultatas magnetinių laukų matavimui. Kitų manganitų-kobaltitų sluoksnių su didesniu Mn kiekiu jautris buvo mažesnis (~ 2 mV/T). Manganitų sluoksnio (sluoksnis be Co) jautris buvo 0,5 mV/T, esant didžiausiam išmatuotam magnetiniui laukui.



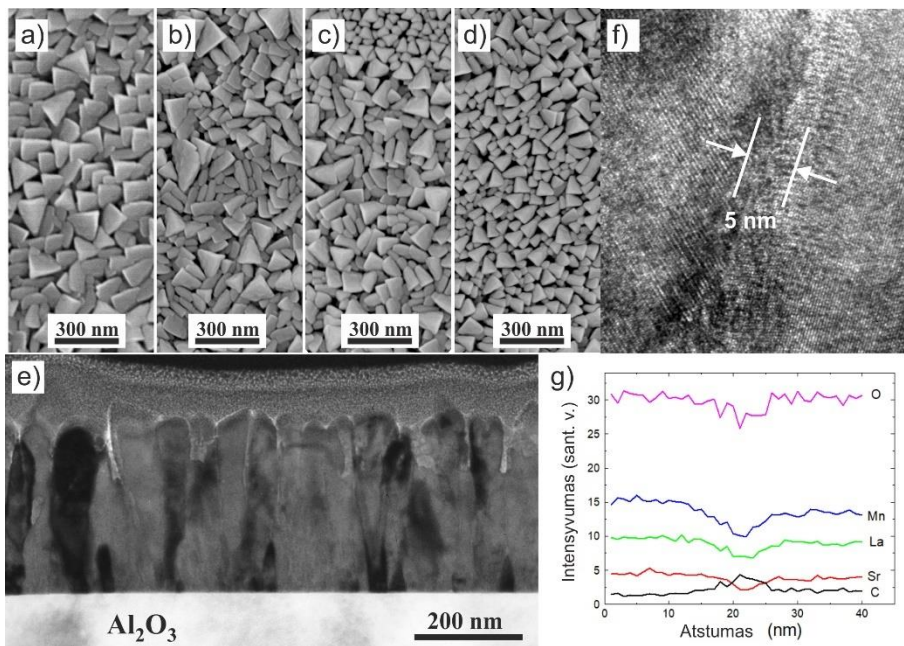
3.10 pav. La-Sr-Mn-O sluoksnio ir La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių su skirtingais Mn kiekiais jautrio priklausomybė nuo magnetinio srauto tankio, esant 4 K temperatūrai.

3.3. LSMCO sluoksnių su vidutiniu Co kiekiu magnetovaržinės savybės

Šiame skyriuje yra pateikti $La_{1-x}Sr_x(Mn_{1-y}Co_y)_zO_3$ sluoksnių fizikinių savybių tyrimai, kai keičiamas Co kiekis sluoksnyje $Co/(La+Sr)=0,06; 0,12; 0,14$, išlaikant $z=(Mn+Co)/(La+Sr)$ santykį kiek įmanoma pastovų ($z=1,18-1,19$) (3 bandinių grupė, žiūrėti 2.1 lentelę) [P4].

3.3.1. Nanostruktūrizuotų La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių su skirtingu Co kiekiu mikrostruktūra

Buvo nustatyta, kad $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_z\text{O}_3$ sluoksnių su skirtingu vidutiniu Co kiekiu $\text{Co}/(\text{La}+\text{Sr})=0,06; 0,12; 0,14$, užaugintų ant polikristalinio Al_2O_3 padėklo, morfologija ir mikrostruktūra yra panaši į LSMO sluoksnių be Co. Jie yra nanostruktūrizuoti (žiūrėti 3.11 pav. a), b), c), d)), sudaryti iš kolonų formos kristalitų išsidėsčiusių per visą sluoksnio storį (žiūrėti 3.11 pav. e)).

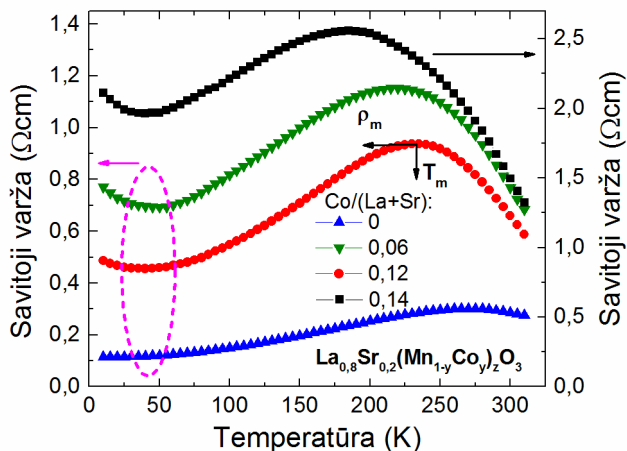


3.11 pav. Nanostruktūrizuotų La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių su skirtingu $\text{Co}/(\text{La}+\text{Sr})$ santykiu: a) 0; b) 0,06; c) 0,12; d) 0,14 SEM vaizdai ir e) sluoksnio su $\text{Co}/(\text{La}+\text{Sr})=0,06$ TEM vaizdas. f) vaizdo (e) didelės raiškos TEM vaizdas dviejų kaimyninių kristalitų srityje. g) La, Sr, Mn, O, C elementų TEM-EDS profilis, gautas skenuojant per LSMO tarpkristalitinę sritį.

Buvo pastebėta, kad vidutiniai dažniausiai randamų kristalitų dydžiai D šiek tiek sumažėja didinant Co kiekį. Kai $\text{Co}/(\text{La}+\text{Sr})=0, 0,06, 0,12$ ir $0,14$, buvo nustatytos tokios D vertės: 90 nm, 80 nm, 72 nm, 68 nm, atitinkamai. Tačiau galime pastebėti, kad yra mažos kristalitų "salos", kur kristalitų dydžiai ≤ 50 nm, tikriausiai dėl skirtingos polikristalinio Al_2O_3 padėklo kristalitų orientacijos jo paviršiuje. Panašūs SEM vaizdai leidžia daryti išvadą, kad La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių, turinčių skirtingus Co kiekius, savybės yra labiau nulemtos krūvio pernašos ir magnetinių reiškinių, susijusių su Co kiekio skirtumais, bet ne su sluoksnio mikrostruktūra ir morfologija. Taip pat, didelės

raiškos TEM parodo (žiūrėti 3.11 pav. f)), kad atskiros kolonos turi tobulą kristalinę struktūrą, o tarpkristalitinėje srityje ši struktūra yra sunaikinta. Tarpkristalitinės sritys šiame sluoksnyje yra 5-7 nm pločio ir turi panašią cheminę sudėtį kaip kristalitai, kurių santykinė koncentracija mažesnė (žiūrėti 3.11 pav. g)) dėl didelio defektų kiekio ir dalinio anglies užterštumo, kuris yra MOCVD auginimo problema.

3.3.2. Nanostruktūrizuotų La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių su skirtingu Co kiekiu savitoji varža



3.12 pav. Sluoksnių su skirtingais Co/(La+Sr) kiekiais savitosios varžos priklausomybės nuo temperatūros.

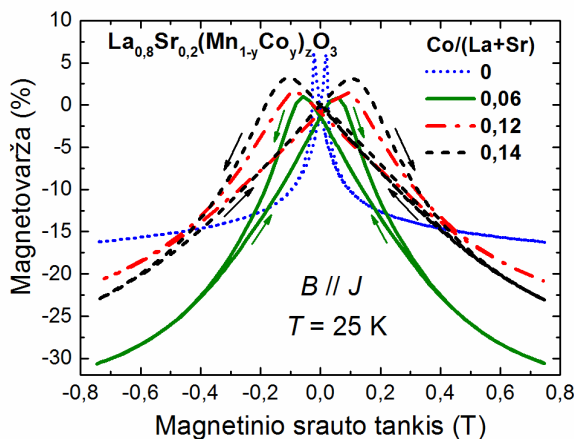
LSMCO sluoksnių su skirtingais Co kiekiais ir sluoksnio be Co savitosios varžos priklausomybės nuo temperatūros pavaizduotos 3.12 pav. Galime pastebėti, kad didinat Co kiekį savitosios varžos maksimumas ρ_m padidėja nuo 0,3 Ωcm iki 2,5 Ωcm ir metalas-puslaidininkis virsmo temperatūra T_m sumažėja nuo 275 K iki 185 K atitinkamai sluoksniui be Co ir su Co/(La+Sr)=0,14. Tirtų sluoksnių pagrindiniai parametrai yra pateikti 3.1 lentelėje. Reikia pažymėti, kad nanostruktūrizuoti sluoksniai gali būti laikomi kristalitų atskirtų tarpkristalitinėmis sritimis tinklu, todėl toks sluoksnių, turinčių didesnę Co kiekį, savitosios varžos pokytis yra santykinai mažesnio aukštos kristalinės kokybės kristalitų kiekio ir santykinai didesnio netvarkingų tarpkristalitinių sričių, turinčių žymiai mažesnę laidumą, kiekio rezultatas. Taip pat, Mn pakeitimas Co sunaikina tolimąją feromagnetinę $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{4+}$ tinklo tvarką taip susilpnindamas dvigubą pamaininę sąveiką, dėl kurios sumažėja metališkas laidumas. Savitosios varžos padidėjimas esant mažesnei nei 50 K temperatūrai yra siejamas su sluoksnių, kurie legiruoti Co,

netvarkos padidėjimu [60], kuris nulemia magnetovaržos padidėjimą žemose temperatūrose. Reikia paminėti, kad sluoksnių legiravimas kobaltu kai $\text{Co}/(\text{La}+\text{Sr})$ kiekis $\geq 0,14$ lemia stiprų savitosios varžos padidėjimą, kuris dar labiau padidėja sluoksnių ilgalaikio sendinimo metu (daugiau nei dvigubai po 6 mėnesių laikotarpio) dėl didelio kiekio susidarantių defektų nestechiometriškuose sluoksniuose. Todėl tokių sluoksnių rezultatai šiame darbe nebuvo analizuoti.

3.1 Lentelė. LSMCO sluoksnių su skirtingais $\text{Co}/(\text{La}+\text{Sr})$ kiekiais pagrindiniai parametrai.

Cheminė sudėtis	T_m , K	ρ_m , Ωcm	MR , % ties 0,5 T, 25 K (20 T, 80 K)	S , mV/T ties 1 T, 80 K (20 T, 80 K)
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1,16}\text{O}_3$	275	0,3	-15 (-46,5)	12 (2,8)
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1,12}\text{Co}_{0,06}\text{O}_3$	225	1,16	-25 (-55)	40 (10)
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1,07}\text{Co}_{0,12}\text{O}_3$	235	0,9	-15,5 (-57,5)	40 (7)
$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1,05}\text{Co}_{0,14}\text{O}_3$	185	2,5	-17,5 (-61)	40 (8)

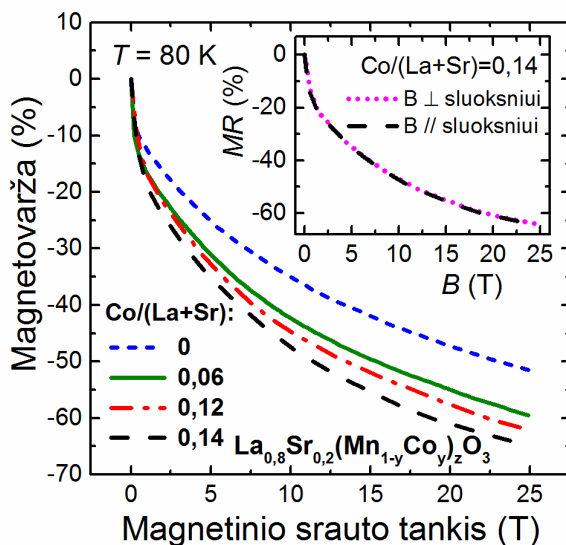
3.3.3. Nanostruktūrizuotų La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių su skirtingu Co kiekiu magnetovarža: silpni ir stiprūs magnetiniai laukai



3.13 pav. Silpnų laukų magnetovaržos priklausomybės nuo magnetinio srauto tankio sluoksniams su skirtingais Co kiekiais, išmatuotos 25 K temperatūroje. Magnetinio lauko kryptis buvo lygiagreti bandinio plokštumai.

Sluoksnių magnetovaržos priklausomybės nuo magnetinio srauto tankio, išmatuotos silpnuose pastoviuose magnetiniuose laukuose esant 25 K temperatūrai, pavaizduotos 3.13 pav. Galime pastebėti, kad LFMRY yra stipriai

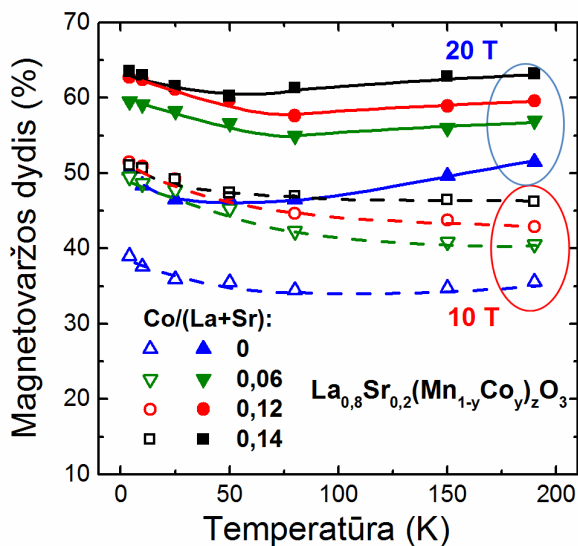
padidėjusi po B pozicijos legiravimo kobaltu. Buvo gautos išskirtinai didelės LFMR vertės, palyginus su kitais sluoksniais, bandiniui su mažu Co kiekiu (0,06): 25 % esant 0,5 T magnetiniam laukui. Tai yra geras rezultatas manganitų sluoksniams, užaugintiems be dirbtinio izoliacinio sluoksnio suformavimo tarp kristalitų [66]. Tokį rezultatą galima paaiškinti padidėjusia sluoksnio savitąja varža ir tuo pačiu pakankamai dideliais kristalalais, kurių struktūros kokybė ir magnetinė tvarka žemoje temperatūroje yra pakankamai aukšta. Dėl to, sukūrus mažą išorinį magnetinį lauką drastiškai pasikeičia sluoksnio savitoji varža dėl krūvininkų sukini-poliarizuoto tuneliavimo per plonas netvarkingas tarpkristalitinės sritis [8]. Didesnių Co kiekių atveju greičiausiai auga mažesni kristalalai, turintys labiau netvarkingas tarpkristalitinės sritis, ir vyksta neelastinis sukini-poliarizuotas tuneliavimas, todėl sumažėja LFMR vertės.



3.14 pav. Sluoksnių su skirtingais Co kiekiais magnetovaržos priklausomybė nuo magnetinio srauto tankio. Intarpas parodo magnetovaržos priklausomybę nuo magnetinio srauto tankio esant skirtingoms magnetinio lauko kryptims sluoksnio plokštumos atžvilgiu.

Sluoksnių magnetovaržos priklausomybės nuo magnetinio srauto tankio buvo išmatuotos stipriuose impulsiniuose laukuose iki 25 T, temperatūrų intervale 4–200 K. 3.14 pav. yra pavaizduotos sluoksnių su skirtingais Co kiekiais magnetovaržos priklausomybės nuo magnetinio srauto tankio, kai temperatūra yra 80 K. Matome, kad magnetovaržos vertės didėja, didinant Co kiekį sluoksnyje. Kaip jau buvo minėta, tai galima paaiškinti daliniu

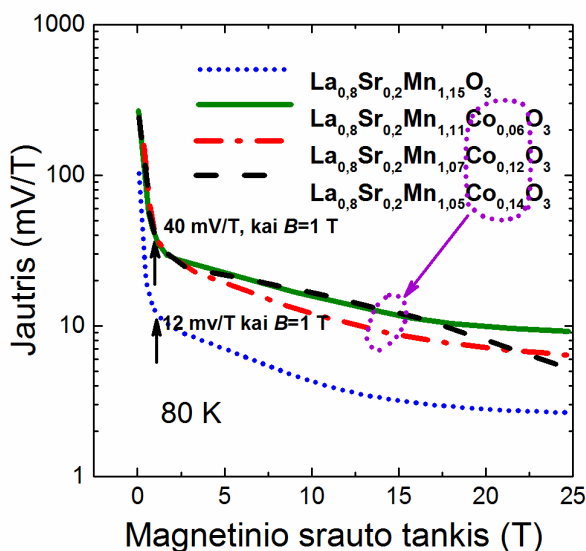
$Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ ryšių sunaikinimu, kai Co jonai pakeičia Mn jonus gardelėje, todėl padidėja savitoji varža. Paveikus stipriu magnetiniu lauku netvarkingi jonų momentai yra sulygiuojami, todėl padidėja sluoksnių laidumas ir to pasekoje magnetovarža. Reikia pažymėti, kad *MR* stipriuose magnetiniuose laukuose nepriklauso nuo magnetinio lauko krypties sluoksnio atžvilgiu (žiūrėti 3.14 pav. intarpą), o tai labai svarbu B-skaliarinių jutiklių kūrimui. 3.15 pav. yra pavaizduotos magnetovaržos priklausomybės nuo magnetinio srauto tankio, išmatuotos esant dviems skirtingoms magnetinio srauto tankio vertėms ($B=10$ T, 20 T). Visame temperatūrų ruože Co kiekio padidėjimas nulemia magnetovaržos verčių padidėjimą. Reikia pažymėti, kad magnetovarža tik nežymiai pasikeičia tirtame temperatūrų intervale maždaug nuo metalas-puslaidininkis virsmo temperatūros iki 4 K. Toks rezultatas yra labai svarbus magnetinių jutiklių pritaikymui. Mažas magnetovaržos pokytis, stebimas temperatūrų intervale 4-50 K, greičiausiai yra susijęs su savitosios varžos padidėjimu šiame intervale (žiūrėti 3.12 pav.) ir yra nulemta antiferomagnetinės sąveikos, kurią galima pakeisti sulygiuojant sukinius paveikus išoriniu magnetiniu lauku.



3.15 pav. Sluoksnių su skirtingais Co kiekiais magnetovaržos priklausomybė nuo temperatūros.

Kaip jau buvo minėta, magnetinio lauko jutikliams labai svarbus parametras yra jų jautris: $S=(\delta V_{res}/\delta B)$ (žiūrėti 3.16 pav.). Yra akivaizdu, kad LSMCO sluoksnių jautris S yra didesnis (40 mV/T, kai $B=1$ T) palyginus su LSMO sluoksnio jautriu S (12 mV/T). Toks jautrio padidėjimas gali būti

paiškintas manganitų-kobaltitų sluoksnių didesne silpnų magnetinių laukų magnetovarža. Staigus jautrio pasikeitimas silpnuose laukuose taip pat yra LFMR rezultatas (žiūrėti 3.15 pav.). Stipriuose laukuose magnetovarža pradeda išsotinti (žiūrėti 3.15 pav.), todėl jautris mažėja. Turime pažymėti, kad net esant 25 T Co legiruotų sluoksnių jautris yra arti 10 mV/T. Skirtingos sudėties sluoksnių magnetovaržos ir jautrio S parametrų palyginimas yra pateiktas 3.1 lentelėje.



3.16 pav. LSMCO sluoksnių jautris magnetiniam laukui, išmatuotas naudojant 2,5 V šaltinio įtampą.

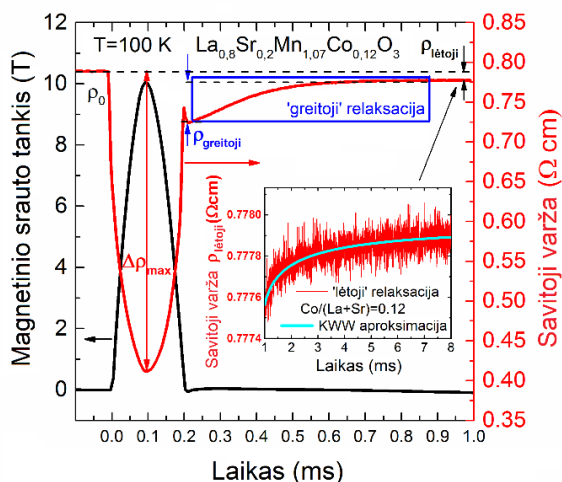
3.4. LSMCO sluoksnių su vidutiniu Co kiekiu varžos relaksacijos

Šiame skyriuje pateikiami La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių su vidutiniu Co kiekiu $Co/(La+Sr)=0,06; 0,12; 0,14$ varžos relaksacijos, pasibaigus magnetinio lauko impulsui, tyrimų rezultatai [P4].

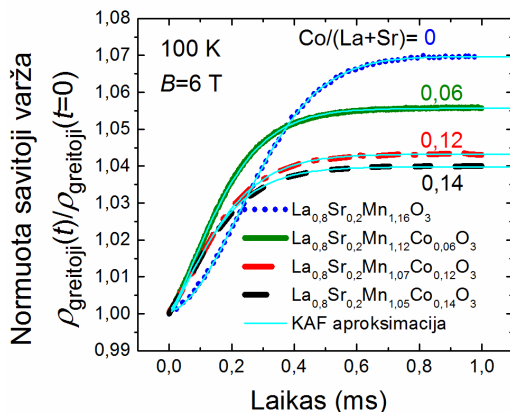
3.4.1. Nanostruktūrizuotų La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių su skirtingu Co kiekiu varžos relaksacija

Magnetinio lauko jutiklių taikymams žemose temperatūrose yra labai svarbi magnetinė atmintis. Todėl buvo tiriama sluoksnių varžos relaksacija, išjungus magnetinio lauko impulsą. 3.17 pav. yra parodytas magnetinio lauko impulsas ir savitosios varžos pokytis šio impulso metu ir iškart po jo. Galime pastebėti, kad relaksacijos procesas sluoksniuose vyksta tokiose skirtingose

laiko skalėse: itin greita ($<1 \mu\text{s}$), kai varžos pokytis seka magnetinį impulsą; 'greitoji' ($\sim 300\text{--}400 \mu\text{s}$) ir 'lėtoji' ($>1 \text{ms}$), kurios vyksta iš karto po magnetinio impulso išjungimo. 'Greitosios' savitosios varžos relaksacijos dinamika yra pateikta 3.18 pav. Savitoji varža $\rho(t)$ buvo normuota į $\rho(t=0)$, kai laiko momentas $t=0$ buvo pasirinktas tuo momentu, kai magnetinio lauko impulsas buvo išjungtas. Galime pastebėti, kad didinant Co kiekį sluoksnyje santykis $\rho(t)/\rho(t=0)$ mažėja.



3.17 pav. Magnetinio lauko impulsas (kairioji skalė) ir savitosios varžos pokytis (dešinioji skalė) magnetinio impulso metu ir po jo. Įterptas grafikas rodo 'lėtosios' relaksacijos dalį. Žydras spalvos kreivė parodo rezultatus, kai jie yra aprašyti, naudojant KWW modelį su ištemptąja eksponente.

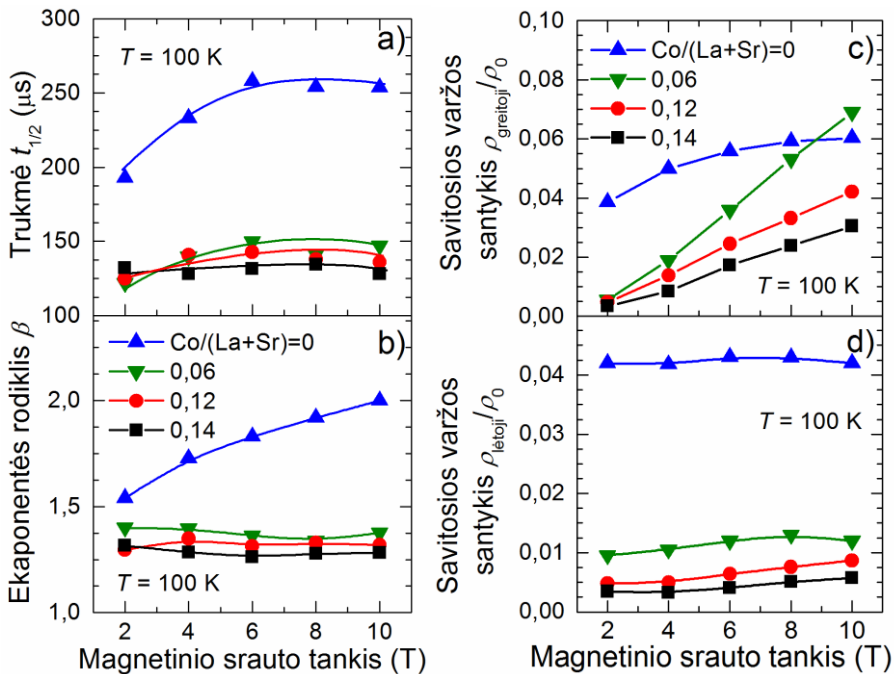


3.18 pav. 'Greitoji' liekamosios savitosios varžos dinamika normuota į savitosios varžos vertę, kai $t=0$, kuri parinkta magnetinio lauko impulso išjungimo momentu. Žydras kreivės rodo rezultatus, kai aprašymui naudotas KAF modelis su suspausta eksponente.

‘Greitosios’ relaksacijos dinamikos forma yra panaši į S formą, todėl šis procesas buvo analizuojamas naudojant Kolmogorov-Avrami-Fatuzzo modelį [48, 49, 50], atsižvelgiant į magnetinių domenų persiorientavimą į pusiausvyros būseną. Todėl, rezultatai buvo aprašyti suspaustos eksponentės dėsniumi [43]:

$$\sigma(t) = \frac{1}{\rho(t)} = \sigma_{0,greitoji} + \sigma_{greitoji} \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_{greitoji}} \right)^\beta \right], 1 < \beta < 3 \quad (3.3)$$

kur $\tau_{greitoji}$ yra proceso laiko konstanta, $\sigma_{0,greitoji}$ yra laidumas, kai ‘greitosios’ relaksacijos procesas yra laikomas pasibaigusiu ir $\sigma_{greitoji}$ yra liekamojo laidumo amplitudė. Normuotos aprašymo kreivės yra pateiktos 3.18 pav. žydrėmis kreivėmis. Nustatytas skirtingų sluoksnių charakteringas laiko konstantas yra sunku palyginti, kai parametras β taip pat skiriasi. Vietoj to įvertinome trukmę $t_{1/2}$, kuri parodo laiką, reikalingą, kad relaksuotų pusė sluoksnio liekamojo laidumo [67]. Parametro β ir įvertintų $t_{1/2}$ priklausomybės nuo magnetinio srauto tankio yra pateiktos 3.19 pav. a), b).



3.19 pav. Pagrindinių varžos relaksacijos proceso parametų priklausomybės nuo magnetinio srauto tankio: a) trukmė $t_{1/2}$; b) eksponentė β ; c) ‘greitoji’ ir d) ‘lėtoji’ savitoji varža normuota į maksimalų savitosios varžos pokytį.

Akivaizdu, kad legiravimas Co sumažina šių parametų vertes palyginus su manganitų sluoksniu. Ši magnetinės relaksacijos reiškinį galima būtų

paiškinti taip. Magnetinio lauko sukeltas medžiagos įmagnetėjimo krypties pasikeitimas, grįžtant į pradinę pusiausvyrą būseną, yra pirmiausia nulemtas magnetinių domenų užuomazgų, turinčių įmagnetėjimo kryptį, būdingą pusiausvyrą būsenai, susidarymu. Per artimo nuotolio pakaitinį ryšį, gretimi mangano atomai yra labiau linkę pakeisti magnetinio momento/sukinio kryptį nei tolimesni. Todėl susidaro magnetiniai domenai, kurie susiformuoja ir auga nuo šių sukinių užuomazgų susidarymo vietos. Jie laikomi domenų formavimosi (nukleacijos) centrais. Remiantis Kolmagorov-Avrami-Fatuzzo modeliu [43, 50] ir darant prielaidą, kad užuomazgų susidarymo greitis eksponentiškai mažėja, o susidarę magnetiniai domenai auga pastoviu greičiu, buvo išvesta matematinė išraiška [43], apibūdinanti šio proceso relaksacinės funkcijos dinamiką (žr. (1.28) lygtį). Analizuojant eksperimentinius rezultatus, svarbu atsižvelgti į du kraštinius atvejus. Pirmasis – kai magnetiniai domenai auga labai greitai ir nukleacijos centrų skaičiaus pokytis yra nežymus. Tada magnetinės relaksacijos dinamiką gerai aprašo suspaustos eksponentės lygtis (3.3) su parametru $\beta=3$ (taip pat žiūrėti lygtį (1.30), kur pateiktas detalesnis KAF modelio kraštinių atvejų aprašymas). Antrasis kraštinis atvejis – kai domenai neauga ir turime paprastąją eksponentę ($\beta=1$), aprašančią kiekvieno mangano atomo įmagnetėjimo krypties grįžimą į pradinę būseną, išjungus magnetinį lauką. Mūsų atveju, manganitų-kobaltitų sluoksniams $1<\beta<1,5$ parodo, kad relaksacijos procesas yra daugiausia nulemtas daugelio užuomazgų centrų susidarymu, bet ne magnetinių domenų augimu. Dalies Mn paketas Co suardo dvigubą pamaininę $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ sąveiką ir tolimąją feromagnetinę tvarką sluoksnyje, todėl didesni magnetiniai domenai neauga, palyginus su LSMO sluoksniu, kuriam β vertės didesnės. Mažesnės LSMCO sluoksnių β vertės lyginant su LSMO sluoksniu taip pat parodo, kad sluoksniai pasižymi aukštesniu netvarkos lygiu. Taip pat svarbu atkreipti dėmesį, kad S-formos magnetinė relaksacija aprašo procesus kristalituose, kuriuose dėl pakankamai tvarkingos struktūros yra galimybė formotis magnetiniams domenams. Reikia pažymėti, kad didėjant temperatūrai liekamoji savitoji sluoksnių varža mažėja, o β vertė artėja prie 1 vertės arti kambario temperatūros, o tai reiškia, kad sluoksniams esant paramagnetinėje fazėje vyksta paprasta eksponentinė relaksacija.

‘Lėtoji’ varžos relaksacija (žiūrėti 3.17 pav.) buvo išanalizuota, naudojant Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) [44] modelį, o eksperimentiniai duomenys buvo aprašyti su ištemptąja eksponente [43, 68]:

$$\sigma(t) = \sigma_{0,l\acute{e}toji} + \sigma_{l\acute{e}toji} \exp \left[- \left(\frac{t-t_0}{\tau_{l\acute{e}toji}} \right)^\beta \right], 0 < \beta < 1 \quad (3.4)$$

kur t_0 yra laiko momentas, kai ‘greitosios’ relaksacijos procesas yra laikomas pasibaigusiu ir pradedamas analizuoti ‘lėtosios’ relaksacijos procesas (mūsų atveju tai yra ~ 1 ms), $\tau_{lėtoji}$ yra proceso laiko konstanta, $\sigma_{0,lėtoji}$ yra laidumas, kai ‘greitosios’ relaksacijos procesas yra laikomas pasibaigusiu ir $\sigma_{lėtoji}$ yra liekamojo laidumo amplitudė. Šis modelis atsižvelgia į magnetinių momentų sąveika netvarkingose tarpkristalitinėse srityse, turinčiose stikliškųjų medžiagų savybes. Gautos β vertės buvo $\sim(0,4-0,5)$, tačiau dėl mažos skiriamosios gebos buvo sunku nustatyti priklausomybę nuo cheminės sudėties ir magnetinio srauto tankio. Visgi galima teigti, kad gautos vertės $\beta < 1$ rodo, jog išjungus magnetinį lauką magnetinė relaksacija vyksta per defektus tarpkristalitinėse srityse, veikiančius kaip magnetinio lauko piningo centrai (žiūrėti detalesnį modelio aprašymą 1.4.2 poskyryje).

Atsižvelgiant į manganitų-kobaltitų sluoksnių panaudojimą, kuriant impulsinių magnetinių laukų jutiklius, yra labai svarbu įvertinti jų tikslumą dėl magnetinės atminties efektų. Siekiant palyginti sluoksnius, buvo analizuojamos liekamosios savitosios varžos $\rho_{greitoji}$ ir $\rho_{lėtoji}$ (žiūrėti 3.17 pav.), kurios buvo sunormuotos į nulinio lauko savitąją varžą, parodant kokia visos varžos dalis nėra relaksavusi į pradinę būseną, išjungus magnetinį lauką. Savitosios varžos santykių $\rho_{greitoji}/\rho_0$ ir $\rho_{lėtoji}/\rho_0$ priklausomybės nuo magnetinio srauto tankio parodytos 3.19 pav. c), d). Galime pastebėti, kad ‘greitosios’ relaksacijos proceso, susijusio su įmagnetėjimo relaksacija kristalituose, liekamoji savitoji varža didėja didinant magnetinį lauką. Mažesnės Co legiruotų sluoksnių vertės gali būti susijusios su mažesniu kristalitų įmagnetėjimo dydžiu ties tam tikru magnetiniu lauku dėl didesnės netvarkos laipsnio, susijusio su $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ ryšių suardymu dėl Co. Matuotame magnetinio lauko intervale LSMO sluoksniuose be Co yra stebima $\rho_{greitoji}/\rho_0$ tendencija įsisotinti, o sluoksniuose su Co santykinė liekamoji savitoji varža toliau didėja. Panašu, kad šiems Co legiruotiems sluoksniams turintiems didesnį netvarkos laipsnį (tai parodo didesnė savitoji varža) reikia stipresnių magnetinių laukų, norint stebėti įsisotinimo tendenciją.

‘Lėtosios’ relaksacijos procesas buvo priskirtas netvarkiųjų tarpkristalitinių sričių procesams, todėl šiame magnetinių laukų intervale jis yra tik šiek tiek priklausomas nuo magnetinio lauko.

Labai svarbus jutiklių tikslumui parametras yra liekamosios savitosios varžos ir maksimalaus savitosios varžos pokyčio ($\Delta\rho_{max}$, žiūrėti 3.17 pav.) santykis $\rho_{greitoji}/\Delta\rho_{max}$ magnetinio lauko impulso metu. Buvo nustatyta, kad ‘greitosios’ relaksacijos santykinė liekamoji savitoji varža žemose temperatūrose (100 K) yra mažesnė (2 % esant 2 T, 12-16 % esant 10 T) sluoksniams su Co, palyginus su LSMO sluoksniais (22 % esant 2 T ir 17 % esant 10 T) ir mažėja artėjant prie temperatūros T_m . ‘Lėtosios’ relaksacijos

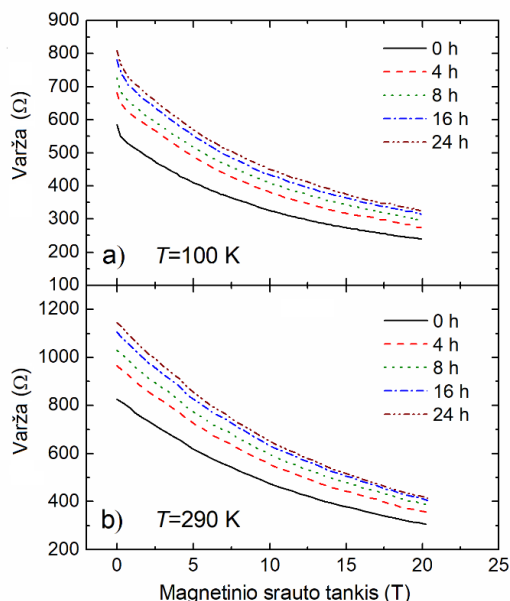
proceso santykinė liekamoji savitoji varža $\rho_{\text{lėtoji}}/\Delta\rho_{\text{max}}$ žemoje temperatūroje (100 K) LSMO sluoksniui yra 24 %, o sluoksniams, kurie legiruoti Co, ši vertė yra mažesnė nei 5 %. Mažiausia santykinė liekamosios savitosios varžos dalis (~2,5%) gaunama sluoksniams su didžiausiu Co kiekiu.

Reikia pažymėti, kad relaksacijos procese mažesnės santykinės liekamosios savitosios varžos vertės LSMCO sluoksniuose palyginus su LSMO sluoksniais yra gaunamos iš dalies ir dėl didesnių magnetovaržos verčių (maksimalus varžos pakitimas magnetinio impulso momentu) žemose temperatūrose, nulemtų iš dalies feromagnetinės sąveikos suardymu kobaltu pakeitus manganą gardelėje ir didesniu laidumo padidėjimu, sulygiuojant magnetinius momentus stipriu magnetiniu lauku.

3.5. LSMCO sluoksnių senėjimas

Šiame skyriuje pateikiami La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių senėjimo ir pagreitinto sendinimo tyrimų rezultatai [P5]. Tyrimams naudoti tos pačios cheminės sudėties $\text{La}_{0,81}\text{Sr}_{0,19}\text{Mn}_{1,09}\text{Co}_{0,06}\text{O}_3$ sluoksniai, užauginti esant pakankamai žemai temperatūrai (600 °C) ir keičiant auginimo spartą, tuo būdu sukuriant skirtingo lygio netvarką polikristaliniuose sluoksniuose (4 bandinių grupė, žiūrėti 2.2 lentelę).

3.5.1. Senėjimo įtaka La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių varžai



3.20 pav. Varžos priklausomybės nuo magnetinio srauto tankio, atkaitinus LSMO sluoksnį 100 °C temperatūroje 0, 4, 8, 16 ir 24 h. a) $T=100$ K, b) $T=290$ K.

Iš pradžių buvo ištirti LSMO sluoksniai ($\text{La}_{0,83}\text{Sr}_{0,17}\text{MnO}_3$) ir įvertinta pagreitinto sendinimo įtaka sluoksnių varžai ir magnetovaržai [P1]. Tyrimai buvo atlikti atkaitinus sluoksnį 100 °C temperatūroje 4, 8, 16 ir 24 h.

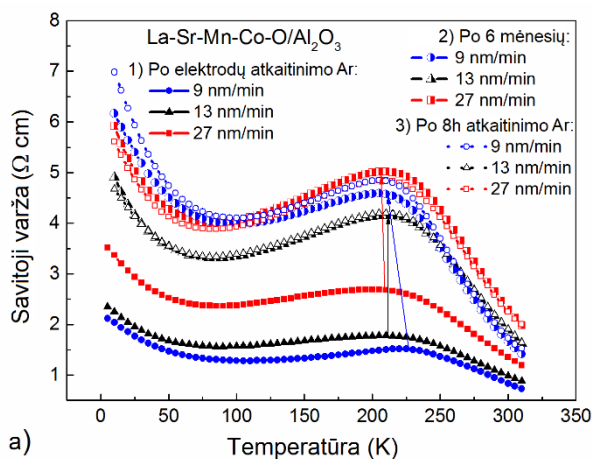
Didžiausias varžos pokytis buvo stebimas po pirmojo atkaitinimo 4 h (žiūrėti 3.20 pav.). Toliau pokytis mažėja vis ilgiau kaitinant. Magnetovaržos pokytis buvo gautas nedidelis ($B=20$ T, $MR(0h)=59,0$ %, $MR(24h)=59,6$ %, kai $T=100$ K; $MR(0h)=62,6$ %, $MR(24h)=63,2$ %, kai $T=290$ K). Tai galima paaiškinti deguonies nuskurdimu ir difuzija netvarkiose tarpkristalitinėse srityse, dėl ko sumažėja šuolinio laidumo centrų $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{4+}$ kiekis tiek magnetiniame lauke tiek ir be jo.

Toliau buvo ištirti LSMCO sluoksniai. Pirmuoju žingsniu buvo įvertinta atkaitinimo atmosferos įtaka sluoksnių savitajai varžai elektrodų formavimo metu LSMCO/ Al_2O_3 sluoksniams. Buvo nustatyta, kad sluoksnis užaugintas su didžiausia nusodinimo sparta (27 nm/min) pasižymi didžiausia savitąja varža po elektrodų formavimo ir atkaitinimo Ar atmosferoje, ir mažiausia savitąja varža po paruošimo O_2 atmosferoje (žiūrėti 3.21 pav. a), b)). Tai yra siejama su tarpkristalitinių sričių tvarka nanostruktūrizuotuose sluoksniuose ir krūvio nešėjų skaičiaus pakitimu dėl deguonies vakansijų. Bandinys užaugintas su didžiausia nusodinimo sparta turi labiau netvarkią struktūrą ir dėl to yra labiau jautrus deguonies prisotinimo lygio pokyčiams atkaitinant O_2 atmosferoje.

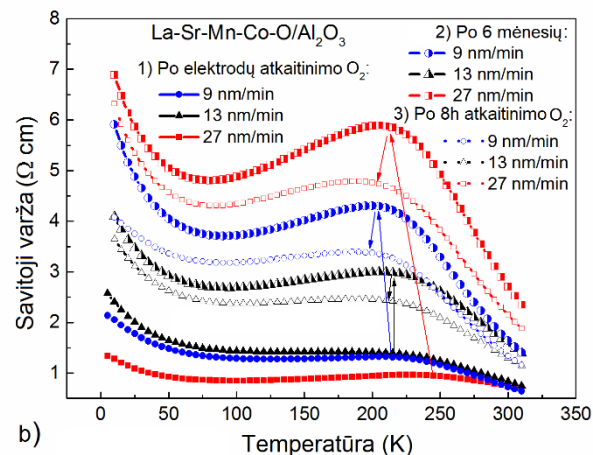
Antruoju žingsniu buvo įvertinta ilgalaikio sendinimo (sluoksniai laikomi eksikatoriuje, kambario temperatūroje, 6 mėnesius) įtaka LSMCO sluoksniams. Iš 3.21 pav. a), b) galime pamatyti, kad šio laikotarpio metu visų sluoksnių savitosios varžos vertės stipriai išaugo (parodyta strėlėmis), o metalas-puslaidininkis virsmo temperatūra T_m , kuri atitinka ρ_m , pasislinko labai mažai į mažesnių temperatūrų pusę arba visiškai nepasikeitė (sluoksniams augintiems 13 nm/min sparta). Sluoksniai paruošti Ar atmosferoje ir užauginti didžiausia sparta (27 nm/min) parodė mažesnę ρ_m pokytį (1,8 karto) palyginus su bandiniais atkaitintais O_2 (6,2 karto). ρ_m pokyčiai kitiems sluoksniams buvo panašūs abiejais Ar ir O_2 atmosferos atvejais. Tai gali būti paaiškinta didele deguonies prisotinimo lygio įtaka labiausiai netvarkingų sluoksnių (27 nm/min) savybėms. 6 mėnesių sendinimo laikotarpiu deguonis, kuris yra silpnai surištas (mažos ryšio energijos) tarpkristalitinėse srityse, gali tapti nesurištu ir palikti sluoksnį difunduojant į paviršių per tarpkristalitines sritis kaip didesnio difuzijos koeficiento kanalus [69].

Trečiuoju etapu buvo įvertinta papildoma pagreitinto sendinimo (atkaitinimas žemoje temperatūroje (100 °C) 8h Ar arba O_2 atmosferoje) įtaka LSMCO sluoksniams. 3.21 pav. a), b) matome, kad atkaitinimas Ar

atmosferoje turėjo nedidelę įtaką (pokytis mažas) ρ vertėms aplink T_m , o atkaitinimas O_2 atmosferoje nulėmė didelį ρ_m sumažėjimą. Nanostruktūrizuotų sluoksnių savitoji varža labiausiai priklauso nuo tarpkristalinių sričių medžiagos kokybės, todėl didžiausi pokyčiai yra stebimi sluoksniams, kurie užauginti didžiausia sparta (27 nm/min). Pakartotinis visų bandinių atkaitinimas Ar atmosferoje 8 h (iš viso 16 h) parodė nereikšmingus savitosios varžos pokyčius (grafike neparodyta), o atkaitinimas O_2 atmosferoje vėl parodė ρ_m sumažėjimą dėl deguonies vakansijų skaičiaus sumažėjimo, dėl ko padidėjo skylių krūvininkų skaičius [70].



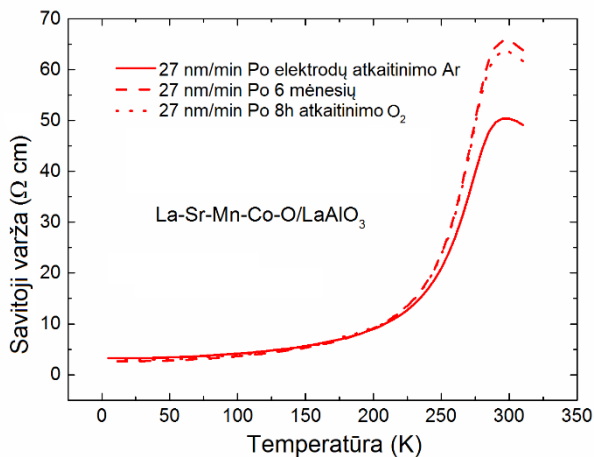
a)



b)

3.21 pav. LSMCO sluoksnių užaugintų ant Al_2O_3 padėklo skirtingais nusodinimo greičiais ir atkaitintuose Ar (a) arba O_2 (b) atmosferoje savitosios varžos priklausomybės nuo temperatūros. 1) po elektrodų nusodinimo; 2) po ilgalaikio sendinimo kambario temperatūroje 6 mėnesius; 3) po atkaitinimo $100\text{ }^\circ\text{C}$ 8 h.

Norint pagrįsti teiginį, kad bandiniai turintys labiau netobulą tarpkristalinių sričių struktūrą dėl didesnės auginimo spartos yra labiau jautresni O₂ pokyčiams, buvo ištirtas epitaksinis sluoksnis užaugintas ant LaAlO₃ (LAO) padėklo 27 nm/min auginimo sparta. Sluoksnis buvo užaugintas tomis pačiomis sąlygomis kaip ir polikristaliniai sluoksniai ant Al₂O₃ padėklų. Buvo atliekamas elektrodų formavimas ir atkaitinimas Ar atmosferoje ir ilgalaikis sendinimas, norint pasiekti tokias pat sąlygas kaip ir polikristaliniams bandiniams. Po to buvo atliktas papildomas atkaitinimas 100 °C temperatūroje 8 h O₂ atmosferoje. 3.22 pav. parodo, kad ρ_m padidėja dėl ilgalaikio sendinimo, o papildomas atkaitinimas O₂ atmosferoje prie 100 °C turi nereikšmingą įtaką sluoksnio savitajai varžai. Akivaizdu, kad atkaitinimas žemose temperatūrose gali pakeisti deguonies vakansijų skaičių daugiausiai netvarkingose tarpkristaliniuose srityse, kur deguonis yra surištas su maža ryšio energija ir gali difunduoti su didesniu difuzijos koeficientu, palyginus su epitaksiniu sluoksniu, kuris turi tobulą struktūrą. Todėl galime padaryti išvadą, kad tarpkristalinių sričių kokybė ir deguonies prisotinimo lygio pokytis turi didžiausią įtaką sendinimo procesui ir savitosios varžos pokyčiams nanostruktūrizuotuose sluoksniuose.



3.22 pav. LSMCO sluoksnio užauginto ant LaAlO₃ padėklo, kai auginimo sparta 27 nm/min, savitosios varžos priklausomybės nuo temperatūros. Vientisa linija – po elektrodų suformavimo; linija su tarpais – po ilgalaikio sendinimo (6 mėnesiai); taškų linija – po atkaitinimo 100 °C temperatūroje 8 h O₂ atmosferoje.

Procesas vykstantis sendinimo metu taip pat gali būti išanalizuotas įvertinant krūvininkų šuolio ilgio ir lokalizacijos ilgio pokytį, panaudojant Mott'o kintamo atstumo šuolinio laidumo modelį (VRH) [24]. Buvo nustatyta, kad visų tirtų LSMCO sluoksnių savitosios varžos priklausomybės nuo

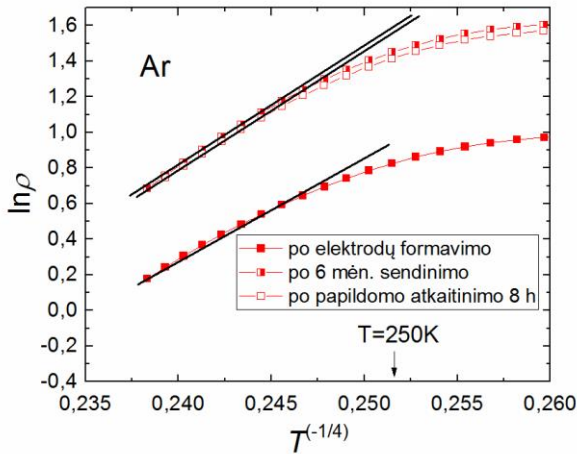
temperatūros paramagnetinėje būsenoje, kai $T > T_m$, galima gerai aprašyti lygtimi:

$$\rho = \rho_{\infty} \exp(T_0/T)^{1/4} \quad (3.5)$$

kur ρ_{∞} yra liekamoji savitoji varža, T_0 yra charakteringoji temperatūra, kuri yra atvirkščiai proporcinga krūvininkų lokalizacijos ilgiui (a) ir galimų būsenų tankiui $N(E)$:

$$T_0 = 18/k_B N(E) a^3 \quad (3.6)$$

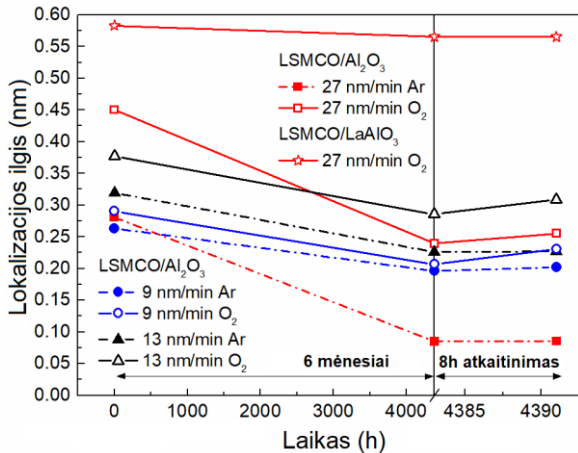
kur k_B yra Boltzmann'o konstanta. $k_B T_0$ yra surišta su šuolio energija, o tai reiškia, kad ji gali parodyti gardelės iškraipymo lygį. Panaudojus VRH modelį [24] ir (3.5)-(3.6) formules, buvo įvertintas lokalizacijos ilgio pokytis ilgalaikio ir pagreitinto sluoksnio sendinimo metu. ρ matavimų duomenys, kurie pateikti 3.21 pav., kai $T > T_m$, buvo atidėti Arrhenius-tipo grafike kaip $\ln(\rho)$ priklausomybė nuo $T^{-1/4}$ (žiūrėti 3.23 pav.). Naudojant (3.5) lygtį iš tokių grafikų tiesinės dalies polinkio buvo nustatomas parametras T_0 , o lokalizacijos ilgis a apskaičiuojamas naudojant (3.6) lygtį. Matuotiems sluoksniams su Sr kiekiu $x=0,19$, būsenų tankio vertė $N(E)=7 \times 10^{26} \text{ m}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ buvo paskaičiuota iš [24], kuriame pateikti rezultatai, kai $x=0,3$, ir darant prielaidą, kad $N(E)$ yra proporcingas tikimybei, kad Mn pozicija yra neužimta: $\sim(1-x)$, ir tikimybei, kad ši pozicija gali priimti elektroną.



3.23 pav. $\ln(\rho)$ nuo $T^{-1/4}$ priklausomybė sluoksniui, augintam 27 nm/min sparta. Iš šio grafiko tiesinės dalies polinkio yra nustatoma parametro T_0 vertė.

Tirtų sluoksnių lokalizacijos ilgio a pokyčiai po ilgalaikio sendinimo ir pagreitinto sendinimo yra pavaizduoti 3.24 pav. Reikia paminėti, kad paskaičiuotos a vertės atrodo nesuderinamos su kintamo atstumo šulinio laidumo modeliu [24], nes a turi būti didesnis nei Mn-Mn atstumas gardelėje.

Toks rezultatas gali būti paaiškintas netikslia $N(E)$ verte, kai $T > T_m$. Todėl mes įvertinome tik lokalizacijos ilgio a priklausomybę nuo laiko ir aptarėme jo pokyčio priežastis. Visų sluoksnių lokalizacijos ilgio a sumažėjimas per 6 mėnesių laikotarpį gali būti paaiškintas deguonies vakansijų sukūrimu. Kaip jau buvo minėta, netvarkingose sistemose deguonies difuzijos sparta senėjimo metu yra skirtinga sluoksnio kristalitams ir tarpkristalitinėms sritims [69].

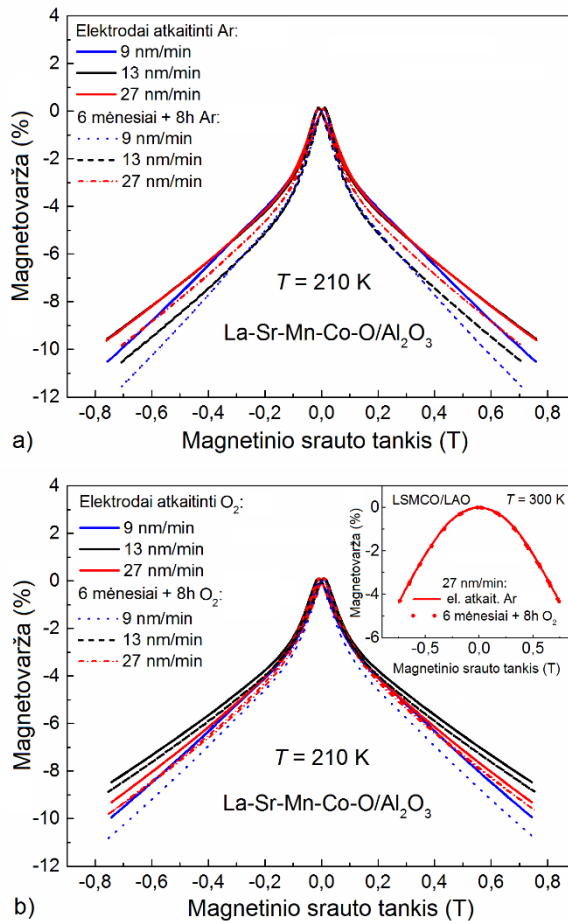


3.24 pav. Lokalizacijos ilgio pokytis po 6 mėnesių ilgalaikio sendinimo ir atkaitinimo 8 h Ar arba O₂ atmosferoje. Laiko ašis yra padalinta į dvi dalis: 4383 h dalis, kuri atitinka 6 mėnesius, bei padidinta dalis, kuri detaliau parodo 8 h laikotarpį.

Struktūrinė tarpkristalitinių sričių tvarka gali sąlygoti deguonies ryšio energijos susilpnėjimą ir to pasekoje deguonies difuzijos spartos padidėjimą. Todėl, deguonies difundavimas vyksta tarpkristalitinėse srityse. Dėl vykstančio deguonies vakansijų skaičiaus didėjimo dvigubos pamaininės sąveikos mechanizmas yra apribojamas ir to pasekoje krūvininkų banginės funkcijos lokalizacijos ilgis mažėja. Atkaitinant sluoksnį O₂ atmosferoje sluoksnis yra prisotinamas deguonimi, todėl lokalizacijos ilgis a vėl padidėja, o po atkaitinimo Ar atmosferoje jis lieka beveik nepakitęs. Reikia pažymėti, kad naudojant VRH modelį, galima įvertinti ir šuolio energiją E_h (žr. (1.7) lygtį) fiksuotoje temperatūroje. Kambario temperatūroje (290 K) sluoksniui, augintam didžiausia sparta (27 nm/min), E_h vertės yra 92 meV, 225 meV ir 225 meV atitinkamai po elektrodų formavimo, po 6 mėn. sendinimo ir papildomo 8h atkaitinimo Ar atmosferoje. Tuo tarpu O₂ atmosferoje didžiausia sparta augintam sluoksniui gauname E_h vertes atitinkamai 64 meV, 103 meV ir 98 meV. Tai rodo, kad po 6 mėn. sendinimo šuolio energija padidėja, o papildomo atkaitinimo Ar nesikeičia, o O₂ vėl sumažėja, o tai

galima paaiškinti deguonies vakansijų pokyčių senėjimo ir pagreitinto sendinimo procesų metu.

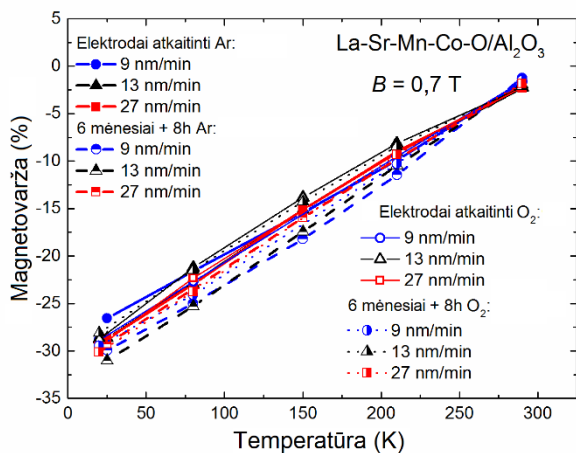
3.5.2. Senėjimo įtaka La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių magnetovaržai



3.25 pav. LSMCO/Al₂O₃ sluoksnių, užaugintų skirtingomis augimo spartomis ir atkaitintų Ar (a) arba O₂ (b) atmosferoje, magnetovaršos priklausomybės nuo magnetinio srauto tankio, kai magnetinis laukas lygiagretus sluoksniu plokštumai. Įterptas grafikas (b): epitaksinio LSMCO/LaAlO₃ sluoksniu, užauginto 27 nm/min augimo sparta, magnetovaršos priklausomybės nuo magnetinio srauto tankio. Vientisos linijos – po elektrodų suformavimo; taškų kreivės – po 6 mėnesių ilgalaikio sendinimo ir atkaitinimo 8 h 100 °C temperatūroje.

Po kiekvieno sendinimo etapo buvo ištirta sluoksnių magnetovarža pastoviam (silpnam) ir impulsiniam (stipriam) magnetiniuose laukuose. 3.25 pav. yra pavaizduotos sluoksnių, užaugintų skirtingomis augimo spartomis ir atkaitintų Ar (a) arba O₂ (b) atmosferoje, magnetovaršos

priklausomybės nuo magnetinio srauto tankio B silpnuose magnetiniuose laukuose. Temperatūra $T=210$ K buvo pasirinkta arti ρ_m temperatūros T_m . Magnetovaržos priklausomybės nuo magnetinio srauto tankio buvo išmatuotos po kiekvieno sendinimo etapo, tačiau, dėl nereikšmingos papildomo 8 h atkaitinimo įtakos, buvo atvaizduotos tik po 1-o ir 3-o etapų. Beveik sutampanti sluoksnių, kurie užauginti didesnėmis augimo spartomis Ar atmosferoje (3.25 pav. a)), silpno lauko magnetovarža (LFMR) yra susijusi su sukinio-polarizuotu tuneliavimo procesu per tarpkristalines sritis tarp kristalitų, turinčių panašias dimensijas ir matyt panašias savybes. Sluoksnių paruošimas O_2 atmosferoje pakeičia deguonies prisisotinimo lygį tarpkristalitinėse srityse, todėl tai turi skirtingą įtaką sluoksnių LFMR (3.25 pav. b)). Sendinimas kiek padidina LFMR vertes dėl deguonies difuzijos iš sluoksnio per tarpkristalines sritis, ko pasekoje sumažėja magnetiniai ryšiai tarp kristalitų ir dėl to padidėja LFMR. Epitaksiniam sluoksniui (žiūrėti 3.25 pav. b) įterptą grafiką) sendinimo procesas neturėjo jokios įtakos (išmatuota, kai $T=300$ K, kas yra arti sluoksnio T_m). Šie rezultatai parodo, kad nanostruktūrizuotų sluoksnių tarpkristalinių sričių kokybė ir deguonies prisisotinimo lygio pokytis senėjimo metu turi svarbią įtaką magnetovaržos stabilumui.

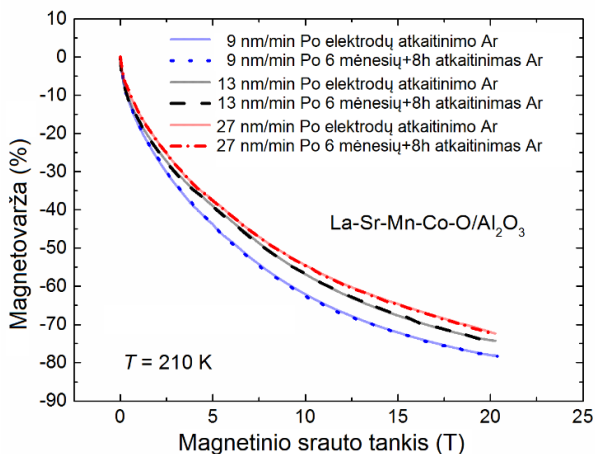


3.26 pav. LSMCO sluoksnių užaugintų ant Al₂O₃ padėklo prie skirtingų auginimo spartų ir atkaitintų Ar arba O₂ atmosferoje magnetovaržos priklausomybės nuo temperatūros. Simboliai rodo magnetovaržos vertes pamatuotas esant $B=0,7$ T.

3.26 pav. yra pavaizduoti visi rezultatai gauti temperatūrų intervale 20-290 K, kai magnetinis laukas 0,7 T. Kai bandiniai buvo atkaitinti Ar arba O₂ atmosferoje, galime pastebėti, kad magnetovaržos pokyčiai tarp visų sluoksnių yra maži ir magnetovaržos pokyčiai po sendinimo procesų yra labai

panašūs visiems bandiniams. Šie maži pokyčiai rodo deguonies prisisotinimo lygio įtaką sluoksnio parametru stabilumui, kas koreliuoja su sluoksnio struktūros netobulumais.

Stipriuose magnetiniuose laukuose (iki 20 T) buvo pastebėta nereikšminga ilgalaikio sendinimo ir atkaitinimo įtaka magnetovaržos vertėms. Magnetovarža buvo išmatuota tarp 80 K ir 290 K, tačiau parodyta tik ties 210 K, arti T_m , kur tikimasi didžiausių magnetovaržos pokyčių. 3.27 pav. yra pavaizduotos magnetovaržos priklausomybės nuo magnetinio srauto tankio po pirmojo ir trečiojo sendinimo etapo. Iš karto galime pastebėti, kad viso sendinimo proceso metu, nepaisant pasikeitusios sluoksnių savitosios varžos, magnetovaržos pokyčiai stipriuose magnetiniuose laukuose yra nereikšmingi. Esant 20 T, magnetovarža tik šiek tiek priklauso nuo paruošimo sąlygų visame tirtame temperatūrų intervale: magnetovarža $\sim(68-72)$ % esant 80 K ir $\sim(55-62)$ % esant 290 K.



3.27 pav. LSMCO sluoksnių užaugintų prie skirtingų auginimo spartų ir atkaitintų Ar atmosferoje magnetovaržos priklausomybės nuo magnetinio srauto tankio. Vientisos linijos – po elektrodo suformavimo; brūkšniuota arba taškinė linija – po 6 mėnesių ir atkaitinimo 8 h 100 °C temperatūroje.

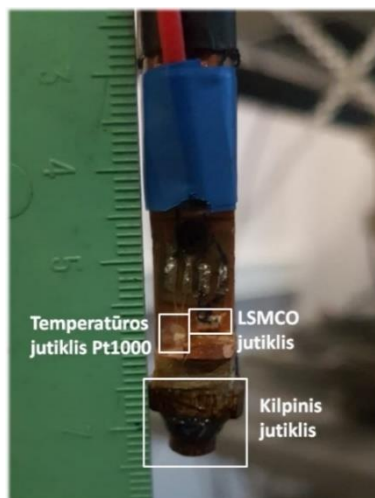
Tokius rezultatus galima paaiškinti atsižvelgiant į tai, kad polikristalinių sluoksnių magnetovarža gali būti analizuojama naudojant kristalitų ir tarpkristalitinių sričių tinklą. Darant prielaidą, kad sendinimo procesas turi įtakos struktūriškai ir magnetiškai netvarkingai tarpkristalitinių sričių medžiagai dėl deguonies trūkumo, galima tikėtis krūvininkų šuolio centrų $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ skaičiaus sumažėjimo tarpkristalitinėse srityse ir tarpkristalitinių sričių savitosios varžos padidėjimo. Stipriuose magnetiniuose laukuose kristalitų magnetinė tvarka yra pasiekama beveik pilnai [22], todėl

magnetinis laukas labiausiai veikia Mn sukinių sulygiavimą tarpkristalitinėse srityse, tuo tarpu magnetovarža priklauso nuo santykio $R(B)/R(0)$, kuris turėtų būti nepriklausomas nuo šuolio centrų skaičiaus. Todėl, nepaisant didelio savitosios varžos pokyčio ilgalaikio sendinimo ir pagreitinto atkaitinimo metu, bendras magnetovaržos pokytis yra nereikšmingas. Gauti magnetovaržos pokyčių rezultatai pagreitinto sendinimo metu yra svarbūs stiprių magnetinių laukų jutiklių kūrimui, užtikrinant jų parametrų ilgalaikį stabilumą.

3.6. Praktinis LSMCO sluoksnių pritaikymas

3.6.1. Jutiklio, pagaminto panaudojant LSMCO sluoksnį, pritaikymas matuojant magnetinio lauko pasiskirstymą ritėje

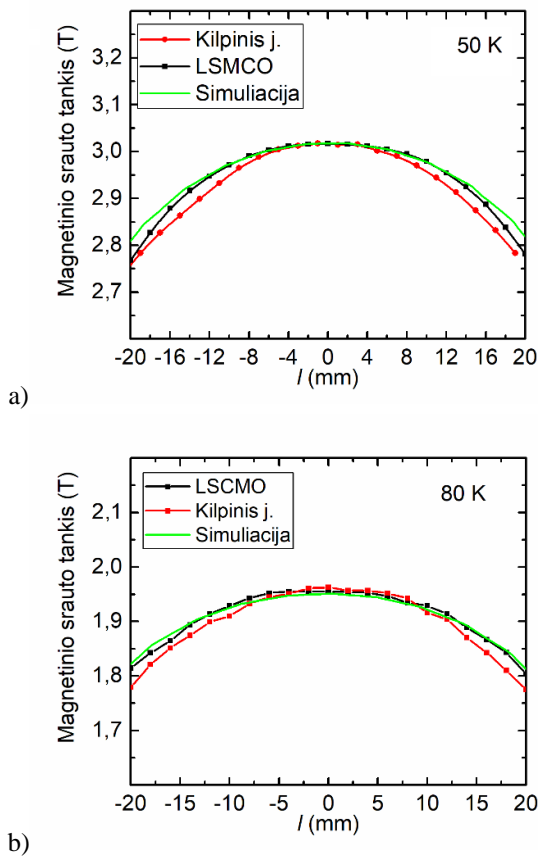
Išanalizavus gautus rezultatus buvo pasirinktas $\text{La}_{0,79}\text{Sr}_{0,21}\text{Mn}_{1,07}\text{Co}_{0,12}\text{O}_3$ sluoksnis ir jo pagrindu pagamintas jutiklis. Jis buvo panaudotas naujai suprojektuotos bei pagamintos impulsinio magnetinio lauko ritės magnetinio lauko pasiskirstymo matavimui žemose temperatūrose. Bendras laikiklio vaizdas, kuriame patalpintas LSMCO jutiklis, temperatūros ir kilpinis jutikliai yra parodytas 3.28 pav.



3.28 pav. Laikiklio su LSMCO, temperatūros (Pt1000) ir kilpinio jutikliais vaizdas.

Kalibravimo metu buvo analizuojamas magnetinio lauko pasiskirstymas išilgai ritės ašies. Tuo tikslu buvo keičiama kriostato su laikikliu padėtis ritėje. Dėl egzistuojančios magnetovaržos anizotropijos esant žemai temperatūrai (20-100 K) bei silpniems laukams (iki 1 T), matavimai buvo atlikti viena

kryptimi. Tai padėjo sumažinti matavimo paklaidas. Gauti skirtingų jutiklių matavimo rezultatai buvo palyginti su „COMSOL Multiphysics“ modeliavimo rezultatais. Rezultatai esant 50 K ir 80 K temperatūroms yra pateikti atitinkamai 3.29 pav. a) ir b). Kaip matyti iš šių grafikų, magnetinis laukas išmatuotas jutikliu iš LSMCO sluoksnio gerai sutampa su „COMSOL Multiphysics“ simuliacija. Taip pat, didėjant atstumui nuo centro, kilpinio jutiklio paklaida didėja greičiau palyginus su LSMCO jutikliu. Tai gali būti susiję su aktyvaus intergratoriaus netikslumu ir kilpinio jutiklio padėtimi atžvilgiu magnetinio lauko krypties, kuri ties ritės kraštais nėra lygiagreti kilpinio jutiklio plokštumos normaliai.



3.29 pav. Magnetinio srauto tankio pasiskirstymas nuo ritės centro ($l=0$ mm) iki jos krašto (į abi puses). a) $T=50$ K ir b) $T=80$ K.

Šie rezultatai gerai parodo, kad LSMCO pagrindu pagaminti magnetinio lauko jutikliai tinka matuoti magnetinius laukus kriogeninėse temperatūrose.

IŠVADOS

1. Keičiant nanostruktūrizuotų $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_z\text{O}_3$ (LSMCO) sluoksnių cheminę sudėtį (Mn+Co) pozicijoje, galima keisti pagrindinius sluoksnių parametrus – fazinio virsmo temperatūrą, savitąją varžą, magnetovaržos ir jos anizotropijos dydžius. Didėjant sluoksniuose Co kiekiui $\text{Co}/(\text{La}+\text{Sr})$ iki 0,14, kai kita cheminė sudėtis nekinta, padidėja sluoksniu savitoji varža ir sumažėja T_m lyginant su $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_z\text{O}_3$ sluoksniais.
2. Kambario temperatūroje manganitų-kobaltitų sluoksniai $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_z\text{O}_3$ su mažu Co kiekiu ($0,023 \leq y \leq 0,078$) yra jautriausi magnetiniam laukui iki 230 mT, kai $y \approx 0,023$, tuo tarpu stipresniuose magnetiniuose laukuose – kai $y \approx (0,05-0,06)$. 290 K temperatūroje 20 T magnetiniame lauke sluoksniams, kurių Co kiekis $y=0,053$, galima pasiekti magnetovaržos dydį iki 60 %.
3. Magnetovaržos anizotropiją (*MRA*) silpnuose (0,7 T) magnetiniuose laukuose galima sumažinti, pakeičiant LSMO sluoksniuose ~0,06 dalį Mn jonų kobaltu. Lyginant su sluoksniais, nelegiruotais Co, tokių LSMCO sluoksnių *MRA* sumažėja net 1,5 karto. Virš 5 T, LSMCO sluoksnių *MRA* yra mažesnė nei 5 %.
4. Auginant nestechiometrinės sudėties nanostruktūrizuotus lantano manganitų-kobaltitų sluoksnius $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_z\text{O}_3$ su $z > 1$ ir pastoviu Co kiekiu ($\text{Co}/(\text{La}+\text{Sr})=0,12$), svarbu gerai kontroliuoti Mn perteklių $\text{Mn}/(\text{La}+\text{Sr})$, kurio kiekiui sluoksnyje esant $> 1,05$, mažėja sluoksnių savitoji varža ρ_m , o metalas-puslaidininkis virsmo temperatūra T_m didėja, ir šie parametrai artėja prie ρ_m ir T_m verčių, būdingų manganito $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn})_z\text{O}_3$ sluoksniui be Co.
5. Žemoje temperatūroje ($T=80$ K) manganitų-kobaltitų sluoksniai su didesniu Co kiekiu ($\text{Co}/(\text{La}+\text{Sr})=0,12; 0,14$) pasižymi didesniu jautriu magnetiniam laukui, lyginant su mažesnio Co kiekio sluoksniais. 80 K temperatūroje, esant 25 T, galima pasiekti tokias *MR* vertes: atitinkamai -62% ir -64%, kai Co kiekis 0,12 ir 0,14.
6. Nanostrukturizuotų La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių varžos relaksacija, pasibaigus magnetinio lauko impulsui, pasireiškia dviejų skirtingų trukmių ruožuose: ‘greitoji’ (~100 μs) ir ‘lėtoji’ (>1 ms). ‘Greitoji’ relaksacijos proceso komponentė yra gerai aprašoma Kolmogorov-Avrami-Fatuzzo modeliu su suspautąja eksponente, esant jos rodiklio vertėms intervale 1,3-1,5, kas parodo, kad dominuojantis relaksacijos mechanizmas yra magnetinių domenų užuomazgų susiformavimas ir persiorientavimas į pusiausvyrinę būseną. Tuo tarpu

‘lėtoji’ magnetinės relaksacijos proceso komponentė yra gerai aprašoma Kohlrausch-Williams-Watts modeliu, nagrinejančiu magnetinių momentų sąveiką netvarkiose tarpkristalitinėse srityse, pasižyminčiose sukinių stikliškosiomis savybėmis. Šio proceso dinamiką gerai aprašo išstemptoji eksponentė su jos rodiklio vertėmis intervale 0,4-0,5.

7. Kuriant impulsinio magnetinio lauko matuoklį, veikiančią 270-320 K temperatūrose, tikslinga naudoti $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3)_{1,1}\text{O}_3$ sluoksnius su $y \approx (0,05-0,06)$, pasižyminčius kambario temperatūroje didesne magnetovarža ir mažesne magnetovaržos anizotropija, lyginant su manganitų $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1,1}\text{O}_3$ ir manganitų-kobaltitų $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3)_{1,1}\text{O}_3$ ($y \geq 0,078$) sluoksniais. Kuriant impulsinio magnetinio lauko matuoklį, veikiančią žemose (≤ 80 K) temperatūrose, tikslinga naudoti manganitų-kobaltitų sluoksnius su vidutiniu legiravimo Co laipsniu $\text{Co}/(\text{La}+\text{Sr})=0,12; 0,14$, pasižyminčius žemesnę T_m bei didesne MR , esant stipriems magnetiniams laukams bei mažesne magnetine atmintimi.
8. Stabilizuojant jautiklių iš manganitų-kobaltitų sluoksnių pagrindinius parametrus – varžą ir magnetovaržą – tikslinga juos pagreitintai pasendinti, atkaitinant 100 °C temperatūroje Ar atmosferoje bent 8 h.

SUMMARY

1. Introduction

Recently, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO) manganites have been intensively studied due to the discovery of colossal magnetoresistance (CMR) phenomenon and their application in practice [1, 2, 3]. Polycrystalline manganite films were used for the development of CMR-B-scalar sensors, which are capable of measuring the magnitude of high pulsed magnetic fields (up to 40 T) in very small volumes [4]. Such sensors based on LSMO films have been used at room temperatures to measure the distribution of magnetic fields in railguns [5] and non-destructive pulsed-field magnets [6]. The non-homogeneous structure of polycrystalline films results in their unique properties, such as low-field magnetoresistance (LFMR) [7, 8] and high CMR over a wide temperature range, which does not saturate up to 50 T [9] or even up to megagauss fields (~ 91 T) for nanostructured films grown using a special technology [10]. However, in many applications, weak (<0.5 T), medium and strong (<20 T) magnetic fields need to be measured. In this case, the magnitude of the magnetoresistance (MR) and its anisotropy (MRA) play a significant role. The origin of these phenomena in nanostructured films has not been fully revealed yet, so their research is relevant. Therefore, the search of ways to increase the magnetoresistance of the films is of great importance. It has been demonstrated that by changing the chemical composition of manganite films, by substitution of some Co atoms for Mn, the magnetoresistance of monocrystalline manganite-cobaltite films strongly increases at room temperature due to the decreased temperature of phase transition from paramagnetic to ferromagnetic state and increased resistivity [11]. The possibility to extend the operation temperature of magnetic field sensors to the range of cryogenic temperatures is also important for the research of condensed matter physics and the applications of low temperature sensors. The magnetoresistive properties of nanostructured five-component La-Sr-Mn-Co-O films consisting of crystallites with perfect crystalline structure and disordered grain boundaries have not been studied in detail, especially in the case of non-stoichiometric composition with (Mn+Co) element excess, so it is important to reveal the CMR origin in these films. When developing magnetic field sensors, it is very important to ensure the stability of their basic parameters, resistance and magnetoresistance, for a long period of time during their use. The change in resistance and magnetoresistance (MR) of polycrystalline manganite films over time (the so-called ageing process) is greatly influenced by oxygen migration in the

grain boundary areas. Therefore, accelerated film ageing methods are used [12, 13], when annealing films for some time at temperatures higher than the operation temperature of the sensor, but much lower than the growth temperature of the films.

The main idea of this dissertation is to change the chemical composition of manganite films (part of Mn atoms with Co atoms) in order to increase the *MR* of the films, reduce the *MRA* at low magnetic fields and expand the operating temperature range of CMR-B-scalar sensors based on such films to cryogenic temperatures. It is also important to stabilize the basic parameters of the films over the time, thus the studies of their ageing phenomena are relevant. Investigation of the above phenomena in nanostructured manganite-cobaltite films would allow to control their magnetoresistive properties and use the films for the development of CMR-B-scalar magnetic field sensors.

The aim of this work:

To investigate the magnetoresistance and its anisotropy phenomena of nanostructured manganite-cobaltite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_z\text{O}_3$ films, grown by Pulsed Injection (PI) MOCVD, in a wide range of magnetic fields and temperatures, to determine the underlying charge carrier transfer mechanisms and to develop prototypes of CMR-B-scalar pulsed magnetic field sensors operating at room (~ 290 K) and low (~ 80 K) temperatures exhibiting higher response and sensitivity to magnetic field in comparison to sensors based on manganite films.

Tasks to be solved:

1. To investigate how the resistivity and metal-semiconductor transition temperature of manganite-cobaltite films depend on the degree of cobalt doping and the size of crystallites.

2. To investigate the mechanisms of charge carrier transfer that determine the magnetoresistance (*MR*) of manganite-cobaltite films in weak (<0.5 T), medium and strong (0.5-20 T) magnetic fields and the anisotropy of magnetoresistance (*MRA*).

3. To study the resistance relaxation processes of manganite-cobaltite films, which take place after the magnetic field pulse is switched off, and to determine the origin of these phenomena.

4. To study the change of resistivity and magnetoresistance of nanostructured manganite-cobaltite films used for magnetic field sensors over the time, using various accelerated ageing techniques, and to determine the optimal conditions to ensure the stability of sensors' parameters.

5. To find out the possibilities to use the investigated manganite-cobaltite films for the development of pulsed magnetic field sensors operating at room (~290 K) and low (~80 K) temperatures.

Scientific novelty of the work:

The magnetoresistive properties of non-stoichiometric lanthanum manganite-cobaltite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_z\text{O}_3$ films were investigated at low and high magnetic fields over a wide range of temperatures, and mechanisms responsible for these properties were determined. The processes of electrical conductivity (resistivity) relaxation in nanostructured manganite-cobaltite films after the magnetic field pulse was switched off were also investigated and the phenomena causing these processes were determined.

Practical value:

It has been found that a small amount of Co increases the magnetoresistance of the manganite-cobaltite films and reduces its anisotropy at room temperature, what allows the use of these films for the development of magnetic field sensors operating at room temperature. The average Co content of ~0.12 increases the magnetoresistance of the films and decreases their magnetic memory at temperatures below the metal-semiconductor transition temperature, what allows them to be used for the development of magnetic field sensors operating at cryogenic temperatures. Technological conditions of accelerated ageing of the films have also been determined, ensuring the stability of their main parameters – resistivity and magnetoresistance.

Statements to be defended:

1. In nanostructured non-stoichiometric ($z > 1$) films of lanthanum manganite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_z\text{O}_3$ by replacing a small part (~0.05-0.06) of manganese atoms with cobalt, the magnetic resistance of such films increases at room temperature (~290 K), and the anisotropy of the magnetoresistance decreases. Meanwhile, replacing the average part of cobalt $\text{Co}/(\text{La}+\text{Sr}) \approx (0.12-0.14)$, increases the magnetoresistance at temperatures lower than the metal-semiconductor transition temperature T_m in comparison to the La-Sr-Mn-O films. Changes in magnetoresistance can be explained by the destruction of double exchange interaction $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ due to partial replacement of Mn atoms by Co in the manganite lattice, which results in increase of the film resistivity ρ_m and decrease of the temperature T_m , while morphology and microstructure of the films has no significant influence on

the magnetoresistance changes, because for $\text{Co}/(\text{La}+\text{Sr})\leq 0.14$ the crystallite sizes in the films change only slightly with increase of Co content.

2. The 'fast' component of the resistance relaxation process of nanostructured manganite-cobaltite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_z\text{O}_3$ films with an average amount of Co ($0.06\leq\text{Co}/(\text{La}+\text{Sr})\leq 0.14$), which occurs in microsecond time scale after the magnetic field pulse is switched-off, is determined by the formation of nucleation centers of magnetic domains and their reorientation to the equilibrium state. The dynamics of this process is well described by the Kolmogorov-Avrami-Fatuzzo model with a compressed exponent. Meanwhile, the 'slow' component, which occurs in the millisecond time scale after the magnetic field pulse, is determined by the processes taking place in the disordered grain boundaries of the films and is well described by the Kohlrausch-Williams-Watts model with a stretched exponent.

3. Annealing of nanostructured manganite-cobaltite films in argon gas atmosphere at higher than operating temperatures accelerates the ageing process of the films and stabilizes their resistance and magnetoresistance, while annealing in oxygen atmosphere causes a decrease of film resistance and its significant changes over time. The increase in resistance during the long-term ageing process is determined by the depletion of disordered grain boundary areas by oxygen and its diffusion through these areas to the film surface.

4. Nanostructured manganite-cobaltite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_z\text{O}_3$ films with low Co content $\text{Co}/(\text{La}+\text{Sr})=(0.05-0.06)$, characterized by higher sensitivity to magnetic field at room temperature, are more promising for magnetic field sensors operating at room temperatures, while films with an average Co content of $\sim(0.12-0.14)$ with higher magnetoresistance and lower values of relative remnant resistivity after the end of the magnetic field pulse, are suitable for magnetic field sensors operating at low temperatures.

Approval of work results:

Five scientific articles are published in journals included in the Thomson Reuters Web of Knowledge database on the topic of the dissertation.

The results of the research conducted in the dissertation were presented at seven scientific conferences in Lithuania and abroad:

1. 62nd International Conference for Students of Physics and Natural Sciences "OpenReadings", Vilnius, Lithuania, March 19-22, 2019.
2. 43rd Lithuanian National Physics Conference, Kaunas, October 3-5, 2020.

3. 22nd International Conference-School “Advanced Materials and Technologies” Palanga, August 24-28, 2020.

4. The International Magnetics Conference INTERMAG-2017, Dublin, April 24-28, 2017.

5. 7th Euro-Asian pulsed power conference EAPPC & BEAMS 2018, Changsha, China, September 16-20, 2018.

6. The Joint European Magnetic Symposia – JEMS, Virtual conference, December 7-11, 2020.

7. The International Magnetics Conference INTERMAG-2021, Virtual conference, April 26-30, 2021.

Author’s contribution:

All the results presented in this dissertation were obtained by the author together with the co-authors of the articles. The author performed preparations for experiments, carried out experiments investigating the properties of LSMO and LSMCO films, and processing of the obtained data. The interpretation and analysis of these results was done by the author together with the academic supervisor and co-authors.

Structure of the dissertation:

The dissertation consists of an introduction, three main chapters, general conclusions, references, and list of publications. The main three chapters are the following: literature review, description of samples preparation and measurement setup, obtained results and their analysis.

2. Sample preparation and measurement setup

2.1. Sample preparation

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO) and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_z\text{O}_3$ (LSMCO) films were deposited using pulsed injection metal-organic chemical vapour deposition (PI MOCVD) technology [55, 56]. The basic principle of PI MOCVD is that the volatile metal-organic (MO) precursor or mixture of precursors is dissolved in an organic solvent and poured into a reservoir. A computer controlled electromagnetic injector injects the solution from the reservoir into the hot evaporator in microdoses of 1-10 mg. The microdose of solution entering the evaporator immediately evaporates in a vacuum and the vapor is carried to the substrate by a stream of carrier gas, where the MO compounds are thermally decomposed and an oxide film starts to grow on the substrate. By this way, the vapor composition can be more easily controlled by changing

the composition of the solution and the growth rate by changing the injection parameters (frequency, injection duration).

Precursors of La, Sr, Mn and Co – 2,2,6,6-tetramethyl 3,5-heptandionates were used for film deposition: La(tmhd)₃, Sr(tmhd)₃, Mn(tmhd)₃, Co(tmhd)₃. The solvent used for these precursors is 1,2-dimethoxyethane (monoglyme). The films were grown at 600 °C and 750 °C on polycrystalline Al₂O₃ or monocrystalline LaAlO₃ substrates at $\sim 1,33 \times 10^3$ Pa (Ar+O₂) total pressure, $\sim 4.67 \times 10^2$ Pa partial oxygen pressure, 2 Hz injection frequency. The deposited films were annealed in-situ for 10 min in an oxygen atmosphere ($\sim 1.01 \times 10^5$ Pa) and cooled slowly (5°/min) to room temperature. The thickness of these grown films was about 350-360 nm.

In this work, four groups of La-Sr-Mn-Co-O samples were investigated: Group 1 contained films in which the Co/(La+Sr) ratio was changed (0-0.086); Group 2 contained films in which the Mn/(La+Sr) ratio was changed while keeping the Co/(La+Sr) ratio constant in an effort to keep the $z=(\text{Mn}+\text{Co})/(\text{La}+\text{Sr})$ ratio in the films constant ($z=1.18-1.19$); Group 3 contained films in which the Co/(La+Sr) ratio was changed (0-0.14); Group 4 consisted of films grown at different growth rates keeping the Co/(La+Sr) ratio constant (0.06). A LSMO film was also prepared under the same conditions and used for comparison. Basic parameters of these films are presented in Tables 2.1 and 2.2.

Table 2.1. Main parameters of films in sample groups 1-3.

	T_{dep} , °C	T_m , K	ρ_m , Ωm	Mn/(La+Sr)	Co/(La+Sr)
Sample group 1	750	275	0.15	1.1	0
	750	250	0.3	1.075	0.025
	750	230	0.69	1.042	0.058
	750	185	1.03	1.014	0.086
Sample group 2	750	240	0.37	1.05	0
	750	210	0.86	1.05	0.12
	750	215	0.79	1.07	0.12
	750	220	0.57	1.11	0.12
Sample group 3	750	275	0.3	1.16	0
	750	225	1.16	1.12	0.06
	750	235	0.9	1.07	0.12
	750	185	2.5	1.05	0.14

Table 2.2. Main parameters of films in sample group 4.

Sample group 4						
T_{dep} , °C	Annealing atmosphere	Growth rate, nm/min	T_m , K	ρ_m , Ωcm	$\frac{Mn}{(La + Sr)}$	$\frac{Co}{(La + Sr)}$
600	Ar	9	220	1.52	1.09	0.06
600	Ar	13	210	1.78	1.09	0.06
600	Ar	27	200	2.69	1.09	0.06
600	O ₂	9	210	1.32	1.09	0.06
600	O ₂	13	215	1.39	1.09	0.06
600	O ₂	27	225	0.97	1.09	0.06

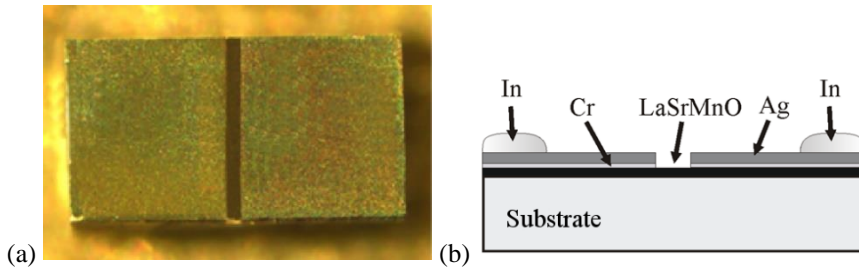


Fig. 2.1. (a) Picture of a sample, (b) structure of prepared sample.

The last step of sample preparation is electrode deposition. The electrodes were deposited by thermal deposition of Ag in-situ after deposition of the Cr sublayer. The Cr sublayer was deposited to improve adhesion between manganite-cobaltite film and Ag electrodes. During electrode deposition, the temperature of the sample is maintained at 200 °C and the pressure is $\sim 10^{-5}$ Pa. After the annealing process, heat treatment was performed at 450 °C under argon or oxygen atmosphere for 1 h. A picture of one of the samples and a structure of prepared sample are presented in Fig. 2.1.

It was found that morphology and microstructure of the $La_{1-x}Sr_x(Mn_{1-y}Co_y)_zO_3$ films grown on polycrystalline Al_2O_3 substrate is similar to LSMO films: they are nanostructured (see Fig. 2.2 a), b), c), d)), composed of columnar-shaped crystallites spread throughout the whole thickness of the films (Fig. 2.2 e)). Similar SEM images show that the main properties of La-Sr-Mn-Co-O films having different Co content could be more likely defined by the electrical and magnetic phenomena related with Co substitution, but not with the morphology and nanostructure of the films.

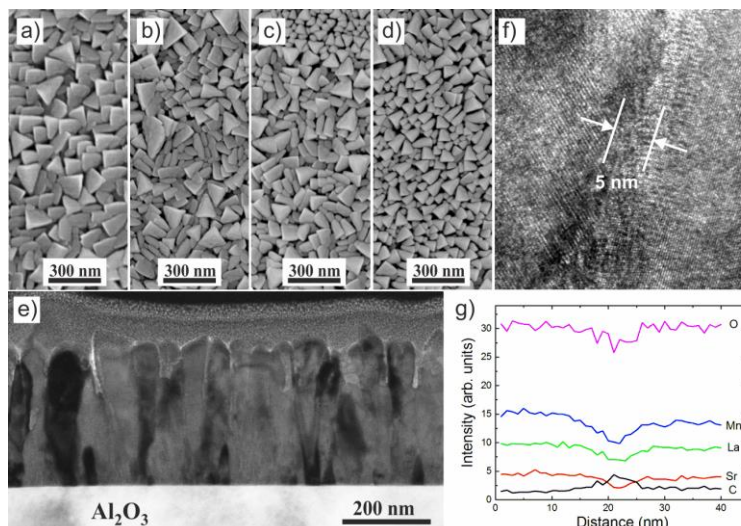


Fig. 2.2. SEM images of La-Sr-Mn-Co-O films having different Co/(La+Sr) ratio: a) 0; b) 0.06; c) 0.12; d) 0.14. e) TEM image of the film with Co ratio 0.06. f) High resolution TEM of image (e) at the region of two neighboring crystallites. g) TEM-EDS line profile scan of La, Sr, Mn, O and C elements across the grain boundary of LSMO.

Furthermore, the high resolution TEM shows (see Fig. 2.2 f) that the separate columns have perfect crystalline structure, while in the grain boundaries (GBs) this structure is destroyed. The GBs in the films are wide (about 5-7 nm) and have similar chemical composition like the grains with decreased relative concentration (see Fig. 2.2 g)) due to many defects and small carbon contamination which is a problem in MOCVD growth.

2.2. Measurement setups: low magnetic field and high pulsed magnetic field generation and long term film ageing methods

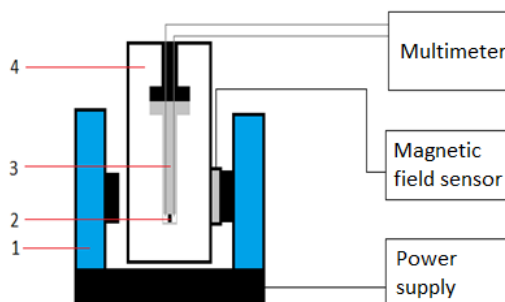


Fig. 2.3. Simplified scheme of the measurement setup. 1 – electromagnet, 2 – sample, 3 – sample holder, 4 – cryostat vacuum chamber.

The resistivity and low magnetic field magnetoresistance dependences of LSMCO films on temperature and magnetic field were investigated using two different measurement setups. The first measurement setup consists of a closed loop helium cryostat with a temperature range of 5 K to 320 K and an electromagnet that can generate constant magnetic fields up to 0.8 T. A simplified scheme of the equipment is shown in Fig. 2.3. The design of this electromagnet holder allows to change the direction of the magnetic field in one plane with respect to the sample. Using this function, the dependence of the magnetoresistance on the direction of the magnetic field can be measured.

The second measurement setup consists of an electromagnet that can generate constant magnetic fields up to 2.4 T. This setup can be used for measurements in the temperature range of 270 K to 350 K. In general, this measurement setup is similar to the one mentioned before, but instead of a closed loop helium cryostat, a Peltier element is used to stabilize the temperature.

For the study of magnetoresistance in strong pulsed magnetic fields, a pulsed magnetic field generator was used, which is based on discharging the capacitor bank through a special reusable coil – a specially made inductor [58]. Fig 2.4 shows a simplified block diagram of this pulsed magnetic field generator, which consists of: 1 – charge/discharge control device, 2 – high voltage DC power supply unit for charging capacitors, 3 – capacitor bank, 4 – high power thyristor switch, 5 – coil, 6 – measuring device (oscilloscope or B-scalar sensor). We will briefly discuss the principle of operation. Using the control device 1, capacitor bank 3 is charged, which is then discharged via a coil 5 by opening a high-power thyristor switch 4. For example, a magnetic field generator with a 5.4 mF 4 kV capacitor bank can generate up to 40 kA current through an inductor that would generate pulsed magnetic field with amplitude up to 40 T.

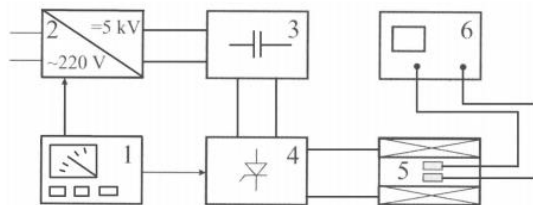


Fig. 2.4. Simplified block diagram of strong pulsed magnetic field generator [59].

As mentioned above, the amplitude of the magnetic field depends on the capacitor bank and the pulse duration depends on the geometrical parameters of the coil and the number of windings. Two different coils were used in this

work. Their parameters are listed in Table 2.3. The first coil was used to measure samples up to 20 T. The second coil generating up to 10 T pulsed magnetic fields was designed with nonmetallic casing for resistance relaxation measurements in order to get fast switch-off of the magnetic field pulse without any “tails” as it is the case with metallic casing. Some measurements (magnetic fields up to 60 T) were also performed at the Dresden High Magnetic Field Laboratory.

Table 2.3 Parameters of the coils used in experiments [59].

	Coil 1	Coil 2
Pulse duration	900 μ s	260 μ s
Inner diameter	14 mm	10 mm
Outer diameter	34 mm	19 mm
Length	48 mm	40 mm
Number of layers	4	2
Windings per layer	10	10
Total windings	40	20
Wire gauge	$4.2 \times 2.37 \text{ mm}^2$	$3.8 \times 2 \text{ mm}^2$

We will briefly discuss the experiment. As already mentioned, the magnetic field is generated by a pulsed magnetic field generator. These magnetic fields are measured using a loop sensor connected to a real-time oscilloscope. The change in the resistance of the investigated films in the magnetic field is recorded using a signal recording system. The oscilloscope and the measuring system are activated by a synchro-pulse generated by the control unit of the pulsed magnetic field generator. The signal is stored in the special meter's memory and then transmitted to the personal computer by optical cables. Temperature stabilization is performed using liquid nitrogen and heating the sample area and controlled by a temperature control device.

Next we will discuss the method of the sample ageing study. An ageing study is performed to determine the influence of film preparation conditions on the stability of their resistivity and magnetoresistance parameters. This study consists of several steps: 1) formation of electrodes and post annealing at 450°C for 1 h in Ar or O₂ atmosphere; 2) long-term storage at room temperature in an exicator for 6 months; 3) accelerated ageing procedure: additional annealing at 100 °C for 8 h and 16 h (8h+8h) in Ar or O₂ atmosphere.

3. Results

3.1. Investigation of magnetoresistive properties of LSMCO films with low Co content ($y < 0.08$)

This chapter presents the results of the investigation of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_z\text{O}_3$ films with low Co content (see sample group 1 in Table 2.1) [P2].

The dependences of resistivity vs. temperature for all investigated films revealed a transition from metal-like to an insulator-like state at temperature T_m (see Fig. 3.1). It was found that with increasing Co substitution for Mn the T_m decreases and resistivity maximum ρ_m increases. The T_m and ρ_m values for the La-Sr-Mn-Co-O films having Co content $y=0$; 0.023; 0.058 and 0.078 were the following: 1) 275 K, 0.155 Ωcm 2) 250 K, 0.304 Ωcm , 3) 230 K, 0.686 Ωcm , and 4) 185 K, 1.03 Ωcm , respectively.

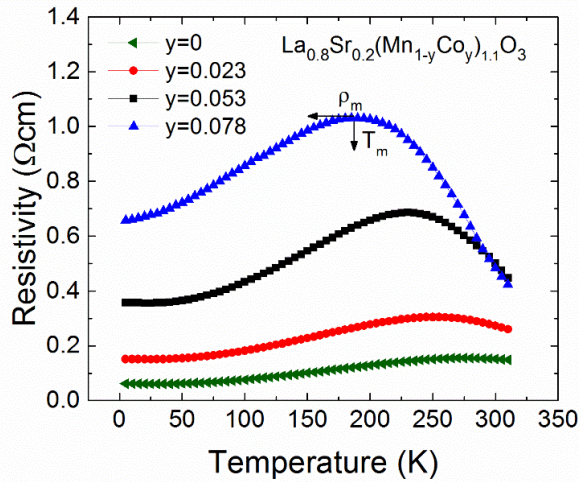


Fig. 3.1. The resistivity dependences vs. temperature of nanostructured La-Sr-Mn-Co-O films having different Co content $y=0$; 0.023; 0.053; 0.078.

The decrease of metal-insulator transition temperature was also observed for the bulk manganite-cobaltite compounds by other authors [11, 60]. The obtained results could be explained taking into account the double-exchange interaction model [20]. Within this model the charge carriers in the substituted by divalent cation A oxides (for example, $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, where $A=\text{Sr}, \text{Ca}$) provide mechanism for ferromagnetic interaction between Mn ions through the oxygen: $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$. The ferromagnetic-paramagnetic transition temperature is related to the transfer integral between the manganese ions and

thus to the angle of the bonds between them [61, 62]. The substitution of Co for Mn probably destroys $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{4+}$ bonds and thus weakens the double-exchange interaction. As a result, the metallic conductivity is reduced. It was shown by other authors [18] that the double-exchange interaction in the perovskite $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ is destroyed by the Mn site doping by higher amount of Co (>0.3) due to the strong competition between the double exchange and superexchange interactions in Co/Mn ions as well as the frustration of spins in the system.

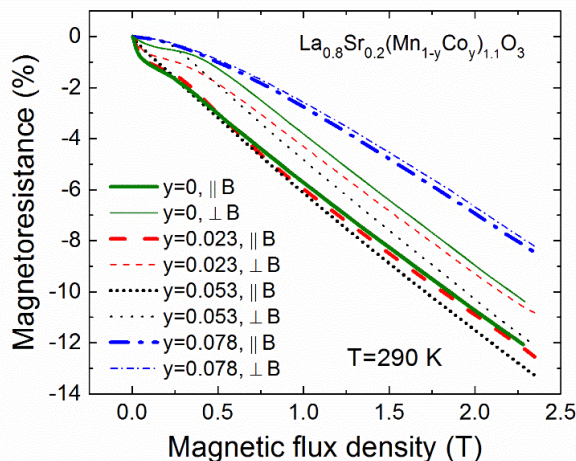


Fig. 3.2. The low-field magnetoresistance – magnetic flux density dependences of La-Sr-Mn-Co-O films having different Co content $y=0$; 0.023; 0.053; 0.078. The data obtained for two field orientations in respect to the film plane: parallel and perpendicular.

The magnetoresistance (MR) dependences on magnetic flux density B for the investigated films is presented in Fig. 3.2. The MR was defined as follows: $MR=100\% \times (\rho(B)-\rho(0))/\rho(0)$, where $\rho(B)$ and $\rho(0)$ are field and zero field resistivities, respectively. One can see that in spite of decrease of metal-insulator transition temperature T_m with increase of Co substitution to lower than room temperatures (see Fig. 3.1), the MR at 290 K is the highest for intermediate Co content $y=0.053$ except the low-field range (<0.23 T). The sharp increase of the MR values at low fields is related with spin-polarized tunneling through the grain boundary regions [7, 8]. This phenomenon called Low-field magnetoresistance (LFMR) is usually observed in the ferromagnetic state and is more pronounced at low temperatures. As the metal-insulator transition temperature is higher for the films with lower Co substitution ($y=0.023$) or without Co ($y=0$), thus the sharp change of MR at

room temperature (290 K) is observed only for these films. For the higher Co content (0.078) the MR is much lower. This is probably related with much lower metal-insulator transition temperature T_m of this film (185 K) in respect with 290 K.

The other important parameter of the development of B-scalar sensor is the magnetoresistance anisotropy (MRA). It is defined as follows: $MRA=100\% \times (MR(\parallel) - MR(\perp)) / MR(\parallel)$, where $MR(\parallel)$ and $MR(\perp)$ are magnetoresistance values when magnetic field is oriented parallel and perpendicular to the film plane, respectively. It has to be mentioned that for nanostructured films the MR values obtained in the case when magnetic field was applied parallel to film plane and parallel or perpendicular to the current direction, were similar. In magnetic field region 0-2.35 T the lowest anisotropy $MRA=13\%$ at 2.35 T was found for the film with $y=0.053$ (see Fig. 3.2). The decreased MRA values in comparison with manganite film ($y=0$) are related with increased out of plane magnetoresistance $MR(\perp)$ for Co substituted films ($y=0.023$; 0.053). It is worth to mention that the accuracy of B-scalar sensor is determined not by MRA value, but approximately by 1/2 of MRA magnitude, because the sensor is calibrated for the average of $MR(\parallel)$ and $MR(\perp)$ values [63].

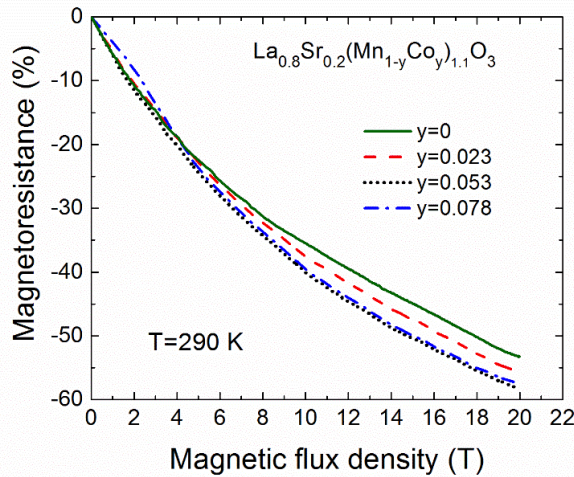


Fig. 3.3. The high-field magnetoresistance dependences on magnetic flux density of nanostructured La-Sr-Mn-Co-O films having different Co content $y=0$; 0.023; 0.053; 0.078.

Fig. 3.3 presents the high-field magnetoresistance of nanostructured La-Sr-Mn-Co-O films having different Co content. The data was measured when magnetic field was applied parallel to the film plane. One can see that

as in the lower field case (0.23-2.35 T), the *MR* is the highest for the film having intermediate Co content $y=0.053$. Such result could be explained as follows. The magnetoresistance peculiarities of transition-metal oxides of perovskite structure usually are explained by existing strong interplay between magnetic, transport, and structural properties [1, 61, 62]. For the manganite-cobaltite films the structural disorder given in terms of tolerance factor depending on ionic radii of lanthanides, oxygen and transition-metal ions, plays very important role. It was demonstrated that enhanced distortion of perovskite lattice by introducing into the lattice atoms of different ionic radii and thus reducing the tolerance factor increases the zero-field resistivity maximum and reduces the metal-insulator transition temperature [62]. These parameters were found to be closely related with magnetoresistance values: the higher the resistivity, the lower T_m and the higher maximal magnetoresistance [61, 62]. In general case, any structural distortions can change the bending of the $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ bonds and result in enhancement of the carrier effective mass or the narrowing of the electronic bandwidth of the material [62]. Thus, the Co substitution is the key parameter controlling the magnetoresistance response of the investigated $La_{0.8}Sr_{0.2}(Mn_{1-y}Co_y)_{1.1}O_3$ films. However, it has to be noted that considering the magnetoresistance magnitude at a certain temperature ($T=290$ K in our case), one have to pay attention not only to the maximal values of the resistivity ρ_m and metal-insulator transition temperature T_m , but also to the ratio T/T_m , i.e. how far from the T_m we are measuring the *MR*. For example, in [39] the magnetoresistance of polycrystalline manganite films with different level of structural disorder obtained by changing film deposition temperature was studied. The highest *MR* values were found close to the temperature T_m for the film having the highest level of disorder and thus the highest ρ_m and lowest T_m . However, at room temperature $T>T_m$, the *MR* magnitude for this film was lower in comparison with more structurally ordered films having higher T_m . Therefore, in the case of the studied films with Co substitution for Mn, the highest *MR* values at room temperature ($T=290$ K) were found for the Co content $y=0.053$, because for the film with $y=0.078$ the $T_m=185$ K is much lower than the room temperature (290 K). In this study we also obtained that at higher magnetic fields (>5 T) the magnetoresistance anisotropy decreases and not exceeds 5%. Such diminishing of the *MRA* with the field is related with the demagnetization phenomenon (shape anisotropy) which is important only at the low field and could be not taken into consideration at high magnetic fields [64].

3.2. Investigation of magnetoresistive properties of LSMCO films with constant average Co content while changing Mn excess

This chapter presents the results of the investigation of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_z\text{O}_3$ films with constant Co content $\text{Co}/(\text{La}+\text{Sr})=0.12$, while changing Mn excess and (Mn+Co) excess $z=(\text{Co}+\text{Mn})/(\text{La}+\text{Sr})=1.17; 1.19; 1.23$ (see sample group 2 in Table 2.1) [P3]. In this case $y \approx 0.10$. The higher Co content was chosen to investigate the magnetoresistive properties of LSMCO films at low temperatures for the development of magnetic field sensors operating at cryogenic temperatures.

The dependences of resistivity vs. temperature for three investigated films with different (Mn+Co) content, i.e. different ratio $z=(\text{Mn}+\text{Co})/(\text{La}+\text{Sr})$ are presented in Fig. 3.4. These dependences revealed a transition from metal-like to an insulator-like state at a certain temperature T_m . It was found that Co substitution for Mn results in decrease of the metal-insulator transition temperature T_m and increase of resistivity maximum ρ_m in comparison with the reference film without Co ($y=0$) grown under the same condition: T_m decreased from 240 K down to 205 K while ρ_m increased from $0.37 \Omega\text{cm}$ up to $0.86 \Omega\text{cm}$ for the films $\text{La}_{0.79}\text{Sr}_{0.21}\text{Mn}_{1.05}\text{O}_3$ and $\text{La}_{0.79}\text{Sr}_{0.21}\text{Mn}_{1.05}\text{Co}_{0.12}\text{O}_3$, respectively. It has to be mentioned that the decrease of transition temperature with Co substitution for Mn up to $y=0.078$ was observed in the previous chapter and in manganite-cobaltite compounds by other authors [11, 18, 60].

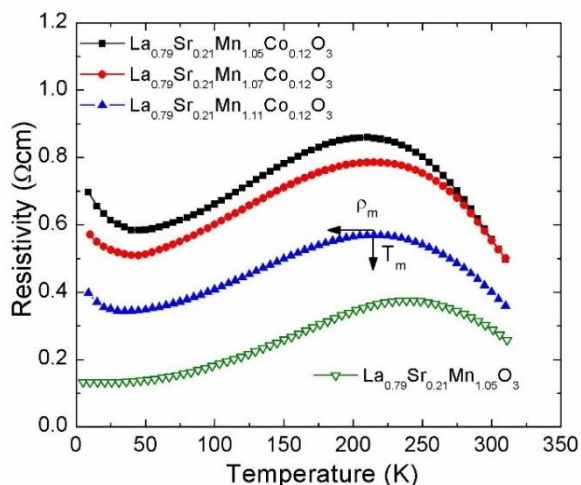


Fig. 3.4. Resistivity vs. temperature dependences for reference manganite film without Co substitution and La-Sr-Mn-Co-O films having different (Mn+Co)/(La+Sr) ratio.

In this study, the higher Co content $\text{Co}/(\text{La}+\text{Sr})=0.12$ was chosen in order to investigate magnetoresistive properties of the films at low temperatures. The change of the ratio $z=(\text{Mn}+\text{Co})/(\text{La}+\text{Sr})$ from 1.17, 1.19 to 1.23 by increase of Mn content, while keeping Co concentration constant, have resulted in the increase of the T_m : 210 K, 215 K, 220 K, respectively. The lowest transition temperature (210 K) corresponds to almost stoichiometric amount of Mn in the films: $\text{Mn}/(\text{La}+\text{Sr})=1.05$. The ρ_m values for the La-Sr-Mn-Co-O films having Co content $\text{Co}/(\text{La}+\text{Sr})=0.12$ and ratio $z=1.17$, 1.19 to 1.23 were $0.86 \Omega\text{cm}$; $0.79 \Omega\text{cm}$; $0.57 \Omega\text{cm}$, respectively. Such results demonstrate that during doping of lanthanum manganese oxides at B-site (Mn-site) with Co, a certain amount of Mn has to be well adjusted in order to retain high ferromagnetic ordering. Within the double-exchange interaction model [20] the charge carriers in manganites provide mechanism for ferromagnetic interaction between Mn ions through the oxygen: $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$. The substitution of Co for Mn probably destroys $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ bonds and thus weakens the double-exchange interaction. As a result, the metallic conductivity is reduced (resistivity is increased) and transition temperature is decreased. Also, the double-exchange interaction in the manganites could be destroyed by the Mn site doping by Co due to the strong competition between the double exchange and superexchange interactions as well as the frustration of spins in the system [18]. At low temperatures $\rho(T)$ dependence has an upturn which has been seen in a number of oxides with disorder and explained by Kondo-like mechanism [60, 65].

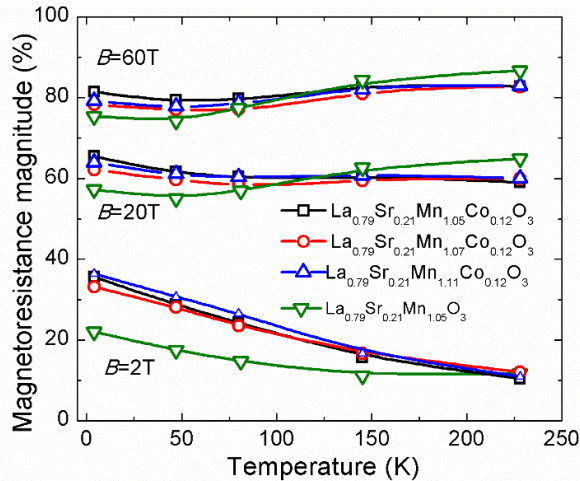


Fig. 3.5. *MR* magnitude (absolute value) vs. temperature dependencies of reference sample La-Sr-Mn-O and La-Sr-Mn-Co-O films having different composition (Mn excess). Magnetic flux density values are indicated at the set of curves.

The magnetoresistance (MR) of the investigated films was measured up to magnetic flux density $B=60$ T at temperatures lower than insulator-metal transition temperature T_m (in the range of 4-230 K). Fig. 3.5 summarizes the MR dependences on temperature at three magnetic flux density values: 2 T, 20 T and 60 T. For the comparison, the $MR(T)$ dependences of reference sample without Mn-site doping with Co are also presented. One can see that at low temperatures manganite-cobaltite films exhibit higher magnetoresistance values. The MR has a minimum at 80 K in 20 T and at 50 K in 60 T magnetic field and increases with decrease of temperature. The obtained results can be explained as follows. As it was mentioned in the previous chapter, for the manganite-cobaltite films the structural disorder given in terms of tolerance factor depending on ionic radii of lanthanides, oxygen and transition-metal ions, plays very important role. Therefore, introducing into the lattice Co atoms of different ionic radii compared with Mn reduces the tolerance factor and enhances distortion of the lattice, what results in increase of the zero-field resistivity maximum and reduction of the metal-insulator transition temperature [62]. These parameters are closely related with magnetoresistance values: the higher the resistivity, the lower T_m and the higher maximal magnetoresistance values [61, 62]. In general case, any structural distortions can change the bending of the $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ bonds and result in enhancement of the carrier effective mass or the narrowing of the electronic bandwidth of the material [62]. Also, introduction of Co destroys the double-exchange $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$ network, what results in increase of resistivity. At $T < 50$ K (see resistivity upturn in Fig. 3.4) the Kondo-like effect increases the resistivity of the nanostructured manganite-cobaltite films, what results in increased MR values at low temperatures. Thus, the Co substitution is the key parameter controlling the magnetoresistance response of the investigated films.

For the application of manganite-cobaltite films as magnetic field sensors, the sensitivity of the measured signal response to magnetic field change is very important. Fig. 3.6 presents the sensitivity S of magnetic field sensor based on manganite-cobaltite films at 4 K, i.e. the absolute value of the voltage change across the sensor's resistance R_s with increase of the magnetic field by 1 T: $S=(\delta V_{res}/\delta B)$. One can see that the S of manganite-cobaltite films is larger in comparison to the manganite film. The most difference in sensitivity is observed at low fields (<1 T). This is a result of higher low field magnetoresistance effect of manganite-cobaltite films. At higher fields the sensitivity decreases due to magnetoresistance saturation. Nevertheless, it is important that even at 60 T the sensitivity for the films with $Mn/(La+Sr)=1.05$ is 2.5 mV/T, what is still good for magnetic field measurement. The S of other

manganite-cobaltite films with higher Mn excess was slightly lower (2 mV/T). The sensitivity of the reference sample (manganite without cobalt doping) was 0.5 mV/T at highest measured field.

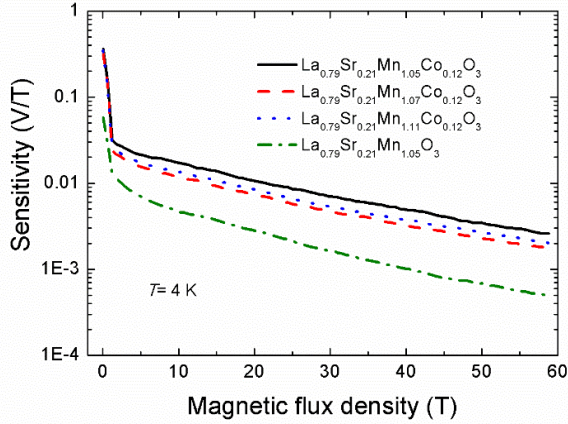


Fig. 3.6. Sensitivity vs. magnetic flux density for reference sample La-Sr-Mn-O and La-Sr-Mn-Co-O films having different composition (Mn excess) measured at 4 K.

3.3. Investigation of magnetoresistive properties of LSMCO films with average Co content

This chapter presents the results of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_z\text{O}_3$ films with different Co content $\text{Co}/(\text{La}+\text{Sr})=0.06; 0.12; 0.14$, while keeping the excess $z=(\text{Mn}+\text{Co})/(\text{La}+\text{Sr})$ constant in the film ($z=1.18-1.19$) (see sample group 3 in Table 2.1) [P4].

At first the resistivity vs. temperature dependences for LSMCO films having different Co content and reference sample without Co were investigated. It was found that by increasing Co content the resistivity maximum ρ_m increases from 0.3 Ωcm up to 2.5 Ωcm and insulator-metal transition temperature T_m decreases from 275 K to 185 K for films without Co and with $\text{Co}/(\text{La}+\text{Sr})=0.14$, respectively. The main parameters of the investigated films are summarized in the Table 3.1. It has to be noted that the nanostructured polycrystalline films could be considered as a network of crystallites separated by grain boundaries, therefore, such change of resistivity behavior for the films with higher Co content is a result of smaller relative amount of high crystalline quality crystallites and higher relative amount of disordered grain boundaries having much lower conductivity. Also, the Co substitution for Mn destroys the long-range ferromagnetic ordering of the

$\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{4+}$ network and thus weakens the double-exchange interaction resulting in reduced metallic conductivity.

Table 3.1. The main parameters of the LSMCO films with different Co/(La+Sr) content.

Chemical Composition	T_m , K	ρ_m , Ωcm	MR , % at 0,5 T, 25 K (20 T, 80 K)	S , mV/T at 1 T, 80 K (20 T, 80 K)
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.16}\text{O}_3$	275	0.3	-15 (-46,5)	12 (2.8)
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.12}\text{Co}_{0.06}\text{O}_3$	225	1.16	-25 (-55)	40 (10)
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.07}\text{Co}_{0.12}\text{O}_3$	235	0.9	-15.5 (-57.5)	40 (7)
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.05}\text{Co}_{0.14}\text{O}_3$	185	2.5	-17.5 (-61)	40 (8)

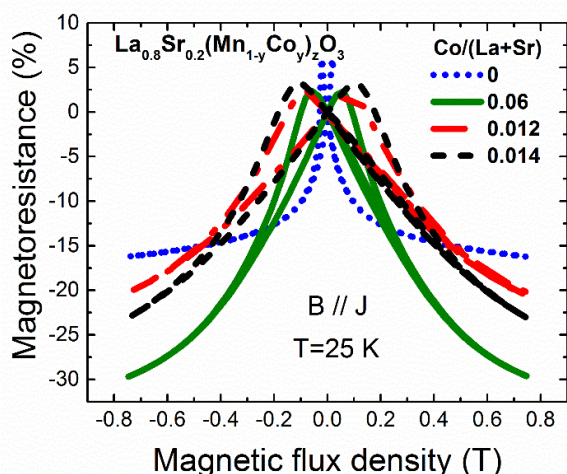


Fig. 3.7. The low-field magnetoresistance of films with different Co content, measured at 25 K. Magnetic field was applied in-plane in the current J direction.

The dependence of magnetoresistance (MR) on the magnetic flux density B measured in low permanent fields is presented in Fig. 3.7 in the ferromagnetic state (25 K). One can see that low-field magnetoresistance (LFMR) is significantly increased after Mn-site substitution with Co. Exceptionally high LFMR values are obtained for relatively small amount of Co (0.06): 25% at 0.5 T. It is good result for manganite films grown without artificial formation of isolation layer between crystallites [66]. Such result could be explained by increased resistivity of the film and at the same time large enough crystallites, whose structural quality and magnetic ordering at low temperatures is sufficiently high. As a result, the application of small external magnetic field changes drastically the resistivity of the film due to

spin-polarized tunneling of charge carriers through thin disordered grain boundaries [8]. For larger Co amount most probably smaller crystallites grow with more disordered grain boundaries and non-elastic spin-polarized tunneling takes place, thus decreasing the LFMR values.

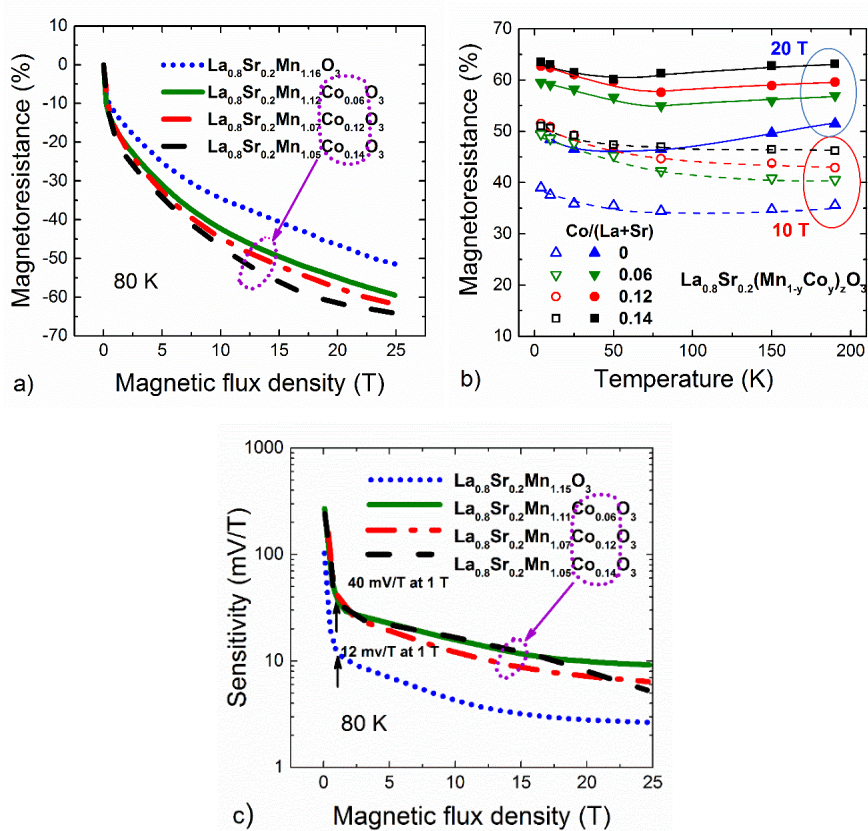


Fig. 3.8. Magnetoresistance dependences on magnetic flux density (a) and temperature (b) for films having different Co content. Sensitivity of the LSMCO films to magnetic field (c), measured when voltage supply of 2.5 V was used.

The high-field *MR* was measured in pulsed magnetic fields up to 25 T in the temperature range of (4-200) K. Fig. 3.8 a) presents results obtained at 80 K for films with different Co content. One can see that the *MR* increases with increase of ratio Co/(La+Sr). Again it could be explained by destroyed $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{4+}$ network, when cobalt ions substitute manganese in the lattice resulting in increased resistivity. Application of high magnetic field aligns magnetic moments of ions increasing the conductivity of the films and thus the magnetoresistance is increased. The *MR* dependences on temperature at two magnetic flux density values (10 T and 20 T) are presented in Fig. 3.8 b).

In the whole temperature range the increase of Co amount results in the increase of the MR values. It has to be noted that the MR only insignificantly changes in the measured temperature range from approximately metal-insulator transition temperature down to 4 K. Such result is very important for magnetic sensors applications. The slight increase of MR observed in the range from 50 K to 4 K is probably related with the resistivity vs. T upturn in this range and is determined by the antiferromagnetic interaction which could be changed by aligning spins in applied magnetic field.

For magnetic sensors application the sensitivity S to magnetic field is very important parameter: $S=(\delta V_{res}/\delta B)$. It is defined as the absolute value of the voltage change across the sensor's (sample's) resistance R_{smp} with change of the magnetic field by 1 T. It is evident from Fig. 3.8 c) that the S of LSMCO films is larger (40 mV/T at 1 T) in comparison to the manganite film (12 mV/T). It is worth to remind that the measurements were performed using voltage supply of 2.5 V. Such increase of the sensitivity is a result of higher low field magnetoresistance effect of manganite-cobaltite films. The abrupt change in sensitivity at low fields is also a result of LFM (see Fig. 3.8 a)). At high fields the MR starts to saturate (see Fig. 3.8 a)) thus the sensitivity decreases. It has to be noted that even at 25 T the sensitivity of Co-doped films is close to 10 mV/T. The comparison of the MR and S parameters for films with different chemical composition are presented in Table 3.1.

3.4. Investigation of resistance relaxation of LSMCO films with average Co content

The resistance relaxation of the films with different Co content (see sample group 3 in Table 2.1) [P4] was investigated after the magnetic field pulse was switched-off. Fig. 3.9 a) presents the magnetic field pulse and resistivity change during and after this pulse. One can see that the relaxation processes in the films take place in such different time scales: ultrafast ($<1 \mu s$), when resistance change follows the magnetic pulse, 'fast' ($\sim 300-400 \mu s$) and 'slow' ($>1 ms$), which occur after the magnetic pulse is switched-off. The 'fast' resistivity relaxation dynamics is presented in Fig 3.9 b). The resistivity $\rho(t)$ was normalized to the resistivity value $\rho(t=0)$, when the time instant $t=0$ was chosen at the moment when the magnetic field pulse was switched-off. One can see that with the increase of Co content the ratio $\rho(t)/\rho(t=0)$ decreases. The "shape" of the 'fast' relaxation dynamics is similar to S-shape, therefore, this process was analyzed using the Kolmogorov-Avrami-Fatuzzo model [48,49,50], taking into account reorientation of magnetic domains into

equilibrium state. Therefore, the results were fitted to a ‘compressed’ exponential decay [43]:

$$\sigma(t) = \frac{1}{\rho(t)} = \sigma_{0,\text{fast}} + \sigma_{\text{fast}} \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_{\text{fast}}}\right)^\beta\right], 1 < \beta < 3$$

where τ_{fast} is the time constant of the process, $\sigma_{0,\text{fast}}$ is the conductivity, when the ‘fast’ relaxation process is considered to be finished, and σ_{fast} is the remnant conductivity amplitude.

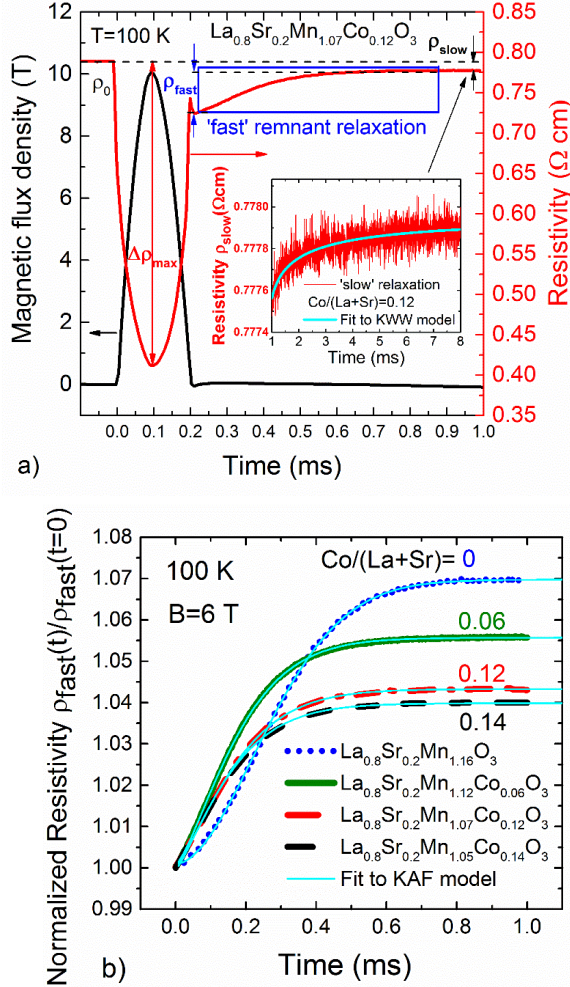


Fig 3.9 a) Magnetic field pulse (left scale) and resistivity change (right scale) during and after this pulse. Inset presents enlarged ‘slow’ relaxation part. Light-blue curve represents the results when fitted to the KWW model with “stretched” exponent. b) ‘Fast’ remnant resistivity dynamics normalized to the resistivity value at time instant $t=0$ which is chosen at the switch-off of the pulse. Light-blue curves represents the results when fitted to the KAF model with “compressed” exponent.

The normalized fitted curves are presented in the Fig. 3.9 b) by light blue lines. It is difficult to compare the obtained characteristic time constants for different films when parameter β also differs. Instead of this, we evaluated the time $t_{1/2}$ needed to relax half of the film remnant conductivity magnitude [67].

The dependence of the fitting parameter β and the evaluated half-times $t_{1/2}$ on magnetic flux density are presented in Fig. 3.10 a), b). It is evident, that the doping with Co decreases these values in comparison with the manganite film. It is known that if parameter β is close to 3, when the relaxation takes place through fast magnetic domain growth [43]. In our case the values $1 < \beta < 1.5$ show that relaxation process is mainly determined by the generation of nucleation centers. The smaller β values for LSMCO films indicate higher level of disorder. It has to be noted, that the remnant resistivity decreases with increase of temperature while exponent β approaches value 1 close to room temperature what means that simple exponential relaxation takes place in the paramagnetic state of the films.

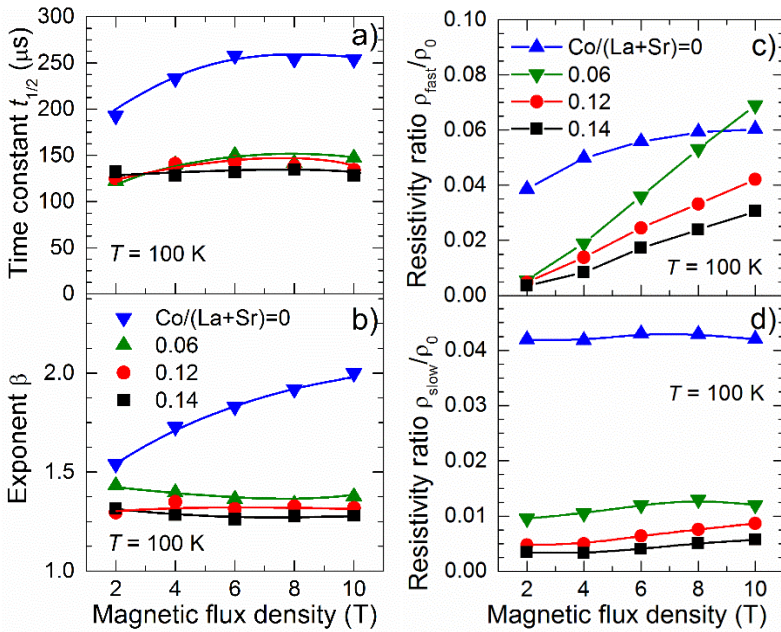


Fig. 3.10. Dependences of the main parameters of resistance relaxation process on the magnetic flux density: time constant (a), exponent β (b), 'fast' (c) and 'slow' (d) resistivity normalized to zero-field resistivity change.

The ‘slow’ resistance relaxation (see inset in Fig. 3.9 a)) was analyzed by using the Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) [44] model, and the experimental data were fitted by ‘stretched’ exponential decay [43,68]:

$$\sigma(t) = \sigma_{0,\text{slow}} + \sigma_{\text{slow}} \exp \left[- \left(\frac{t - t_0}{\tau_{\text{slow}}} \right)^\beta \right], 0 < \beta < 1$$

where t_0 is the time instant at which the ‘fast’ relaxation process is considered to be finished and the ‘slow’ relaxation process starts to be analyzed (~ 1 ms in our case), τ_{slow} is the time constant of the ‘slow’ process, $\sigma_{0,\text{slow}}$ and σ_{slow} are the conductivity value, when the ‘slow’ relaxation process is finished and remnant conductivity amplitude, respectively. This model considers the interactions of magnetic moments in disordered grain boundaries having spin-glass properties. The obtained β values were $\sim(0.4-0.5)$, however, due to low resolution it was difficult to find out dependences on the chemical composition and magnetic flux density.

Considering the application of the manganite-cobaltite films for the development of pulsed magnetic field sensors, it is very important to evaluate their accuracy due to magnetic memory effects. Very important parameters are the remnant resistivity ρ_{fast} and ρ_{slow} (see Fig.3.9 a)), which for comparison of all films were normalized to zero-field resistivity ρ_0 demonstrating, what part of the whole resistivity is not relaxed into the initial state after switching-off the magnetic field. The dependence of remnant resistivity ratio on magnetic flux density is presented in Fig. 3.10 c), d). One can see that for the ‘fast’ process related with magnetization relaxation in crystallites, the remnant resistivity increases with magnetic field. The lower values for Co-doped film could be related with lower magnetization magnitude of crystallites at a certain magnetic field due to induced disorder. For manganite films without Co the tendency of saturation is observed in the measured magnetic field range, while for Co-doped films the remnant resistivity still increases. It seems that for these films having higher level of disorder (what indicates higher resistivity) we need higher magnetic field to obtain the tendency of saturation.

The ‘slow’ relaxation was attributed to processes in disordered GBs, therefore, it is only slightly dependent on magnetic field in this range.

For sensors accuracy, the remnant resistivity relative to the maximal resistance change ($\Delta\rho_{\text{max}}$, see Fig.3.9 a)) during the magnetic field pulse is important. It was found that the relative remnant resistivity $\rho_{\text{fast}}/\Delta\rho_{\text{max}}$ at 100 K is smaller (2% at 2 T, 12-16% at 10 T) for Co-doped films in comparison with LSMO ones (22% at 2 T and 17% at 10 T), and decreases by approaching T_m . The $\rho_{\text{slow}}/\Delta\rho_{\text{max}}$ amounts to 24% for manganite film and less than 5% for

LSMCO. The smallest relative part of the remnant resistivity is obtained for films with highest Co amount (~2.5%).

It has to be noted that smaller relative remnant resistivity values of the relaxation processes in the LSMCO films in comparison with the LSMO ones are obtained mainly due to the higher magnetoresistance values (maximal resistance change during the magnetic field pulse) at low temperatures resulted by the destroyed ferromagnetic interactions in Co-doped manganites due to destroyed $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{4+}$ network, when cobalt ions substitute manganese in the lattice. Application of strong magnetic field aligns spins of ions resulting in drastic increase of conductivity.

3.5. LSMCO film ageing

In this chapter the results of long-term and accelerated ageing of LSMO and LSMCO films are presented (see sample group in Table 2.2) [P1, P5].

At first, the ageing of LSMO film was investigated. Fig 3.11 presents resistance change in magnetic field after annealing the film at 100°C during 4-24 hours in Ar atmosphere.

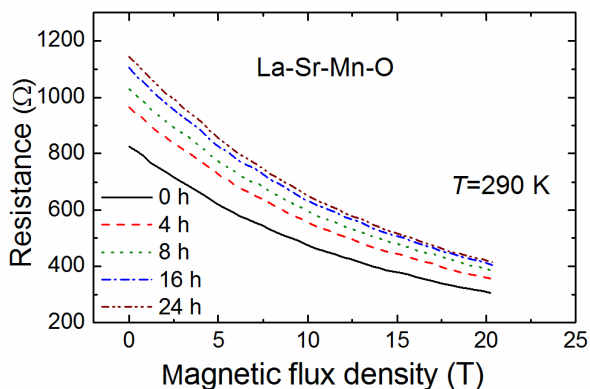


Fig. 3.11. Resistance change of LSMO film in magnetic field measured at 290 K during accelerated ageing.

The greatest change is obtained during the first 4 h of thermal treatment. However, the resistivity change decreases when the thermal treatment time increases. The magnetoresistance change was small: when $B=20$ T, $MR(0h)=62.6$ %, $MR(24h)=63.2$ %. This could be explained by oxygen depletion and diffusion in disordered grain boundaries. As a result, the number of hopping centers $\text{Mn}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Mn}^{4+}$ decreases (without magnetic field as well

as in the absence of the field). Therefore, the magnetoresistance which depends on the ratio $R(B)/R(0)$ changes insignificantly.

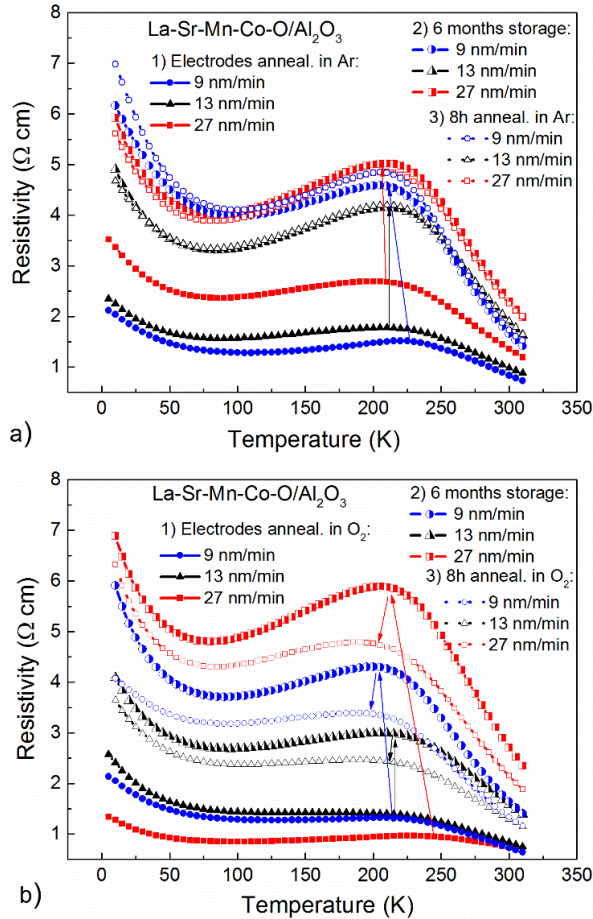


Fig. 3.12. Resistivity vs. temperature dependences of LSMCO films grown on Al_2O_3 substrate at different growth rates and annealed in Ar (a) and O_2 (b). Preparation steps: 1) after formation of electrodes; 2) after long-term storage at room temperature during 6 months; 3) after annealing for 8 h at 100°C .

The next task was to study ageing of LSMCO films. At first the influence of annealing atmosphere on the LSMCO/ Al_2O_3 films resistivity change during electrode formation was investigated (step 1). It was found that the film grown at the highest rate (27 nm/min) have the largest resistivity values after formation of the electrodes and post-annealing in Ar atmosphere, and the lowest ρ after preparation in O_2 (see Fig. 3.12 a, b)). This is related with the disorder of grain boundaries in nanostructured films and change of a number of charge carriers due to oxygen vacancies. The sample with highest growth

rate has more imperfect structure and thus is more sensitive to variation of oxygen saturation level during annealing in O₂. The influence of long-term ageing of the LSMCO films was investigated keeping the samples at room temperature in an exicator for 6 months (step 2). Fig.3.12 a), b) show that the resistivity ρ values of all films significantly increased (indicated by arrows), while the metal-insulator transition temperature T_m corresponding to maximum ρ_m only slightly shifted to lower temperatures or didn't change (for 13 nm/min rate) during this period. The samples prepared in Ar from the film grown at the highest rate (27 nm/min), showed smaller ρ_m change (1.8 times) in comparison with samples annealed in O₂ (6.2 times). The ρ_m changes of other films were similar for both (Ar and O₂) atmospheres. This can be explained by large influence of oxygen saturation level on the properties of the mostly disordered films (27 nm/min). During 6 months storage the oxygen, which is bonded with low binding energies in the disordered grain boundaries (GBs), could be released and may leave the film by diffusion to the surface using the GBs like channels with higher diffusion coefficient [69]. After that the additional accelerated ageing of the samples by annealing them at low temperature (100 °C) at different atmospheres for 8 hours (step 3) was performed. Fig. 3.12 a), b) show, that annealing in Ar only slightly affected the ρ values around T_m , while annealing in O₂ resulted in significant ρ_m decrease. The resistivity of nanostructured films mostly depends on the quality of grain boundary material, therefore, the largest changes were obtained for film grown at the highest rate (27 nm/min). Repeated annealing of all samples in Ar for 8 h (16 h in total) demonstrated only negligible changes of the resistivity (not shown in the Figure), while in O₂ the ρ_m decreased again due to decreased number of oxygen vacancies and thus increased number of hole carriers [70].

To support the idea that the samples having more imperfect grain boundary structure due to highest growth rate are more sensitive to O₂ change, the investigation of epitaxial film grown on LaAlO₃ (LAO) substrate at growth rate of 27 nm/min was performed. The film was grown during the same deposition as polycrystalline films on Al₂O₃. Formation of electrodes and post annealing in Ar atmosphere with long-term storage procedures were used to achieve the same conditions like for the polycrystalline samples. Also, additional annealing at 100 °C for 8 h in O₂ was performed. Fig. 3.13 shows, that the ρ_m change was obtained during the long-term ageing, while annealing in O₂ at 100 °C had negligible influence. It is clear that annealing at low temperature could change the number of oxygen vacancies mostly in disordered GBs, where it is bonded with low binding energies and could

diffuse with higher diffusion coefficient in comparison with epitaxial film having perfect structure. Therefore, it can be concluded, that the quality of grain boundaries and change of oxygen saturation level has the main influence on the ageing process and resistivity changes in nanostructured films.

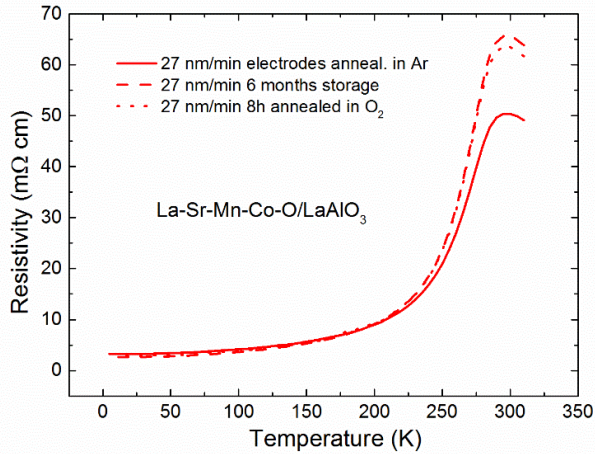


Fig. 3.13. Resistivity vs. temperature dependences of LSMCO film grown on LaAlO_3 substrate at growth rate 27 nm/min. Solid curves – after formation of electrodes; dashed curves – after long-term storage during 6 months; dotted curves – after annealing for 8 h at 100 °C in O_2 atmosphere.

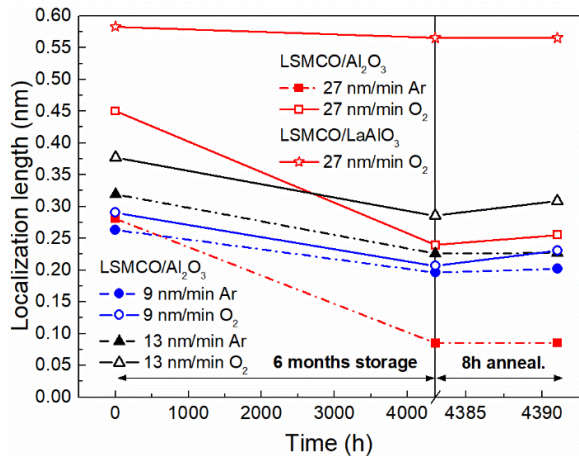


Fig. 3.14. The change of localization length in time during long-term ageing for 6 months and annealing for 8 hours in Ar or O_2 atmosphere. Time axis is cut at 4383 h and time scale is enlarged to show 8h period.

The processes during ageing of the films could be also analyzed by evaluation of change in carrier hopping distance and localization length using

Mott's variable range hopping (VRH) model [24]. It was obtained that the resistivity vs. temperature dependences at $T > T_m$ of all treated LSMCO samples can be well described by the equation: $\rho = \rho_\infty \exp(T_0/T)^{1/4}$ (1), where ρ_∞ is residual resistivity. T_0 is the characteristic temperature, which is inversely proportional to the carrier localization length (a) and density of available states $N(E)$: $T_0 = 18/k_B N(E)a^3$ (2), where k_B is the Boltzmann's constant. The $k_B T_0$ is related with the hopping energy and thus can indicate the level of the lattice distortion. Following by Viret et al. [24], the variation of localization length during the long-term and accelerated ageing of the films was evaluated by using Eq. (1) and plotting the data presented in Fig. 3.12 at $T > T_m$ in Arrhenius-type graph as $\ln(\rho)$ vs. $T^{-1/4}$. The parameter T_0 was obtained from the linear part of such graphs and the localization length a was calculated using Eq. (2). For measured films with Sr content $x=0.19$, the $N(E)=7 \times 10^{26} \text{ m}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ was adopted from [24] presenting results for $x=0.3$ assuming that $N(E)$ is proportional to probability that Mn site is unoccupied: $\sim(1-x)$, and probability that it can accept an electron. The changes of a during long-term ageing and annealing for the investigated samples are presented in Fig. 3.14. It has to be mentioned, that the calculated a values seem to be incompatible with variable-range hopping, as it was discussed in [24], because the a have to exceed the Mn-Mn distance. Such result could be explained by incorrect value of $N(E)$ at $T > T_m$. Therefore, we considered only the dependences of a on time, and discussed the reasons of its change. The decrease of the localization length of all samples during 6 months storage could be mainly related to the creation of oxygen deficiency. As it was already mentioned, in disordered system the diffusion rate for the oxygen depletion during ageing is different in crystallites and grain boundaries of the film [69]. The structural disorder in the grain boundaries can lead to a weakening of the binding energy of oxygen and consequently an increase of its diffusion rate. Therefore, the oxygen depletion occurs mainly in the grain boundaries. Due to oxygen depletion the double exchange mechanism is limited and, as a result, the localization length of wave function of the charged carriers decreases. Annealing in O_2 enriches the film with oxygen and thus a increases again, while after annealing in Ar it remains almost unchanged. It should be noted that using the VRH model, the hopping energy $E_h(T)=(1/4)k_B T^{3/4} T_0^{1/4}$ at a fixed temperature T can also be estimated. At room temperature (290 K), the E_h values for the film grown at highest rate (27 nm/min) are 92 meV, 225 meV, and 225 meV after electrode formation, 6 months storage and additional 8 h annealing in Ar atmosphere, respectively. Meanwhile, in the O_2 atmosphere, we obtain the following E_h values: 64 meV, 103 meV and 98 meV,

respectively, for the film grown at the highest rate. This shows that after 6 months the hopping energy increases and the additional annealing does not change it, while during annealing at O₂ it decreases again, which can be explained by the change in oxygen vacancies during the long-term ageing and accelerated ageing processes.

The magnetoresistance after the ageing steps was investigated in permanent (low) and pulsed (high) magnetic fields. Fig. 3.15 shows the *MR* vs. magnetic flux density *B* dependences at low field for the samples grown at different growth rates and annealed in Ar (a) or O₂ (b) atmosphere. The temperature *T*=210 K was chosen close to the ρ maximum temperature *T*_m. *MR*(*B*) dependences were measured after each step of ageing procedure, however, due to negligible effect of additional 8 h annealing after the 6 months storage, only the results of 1 and 3 steps were shown.

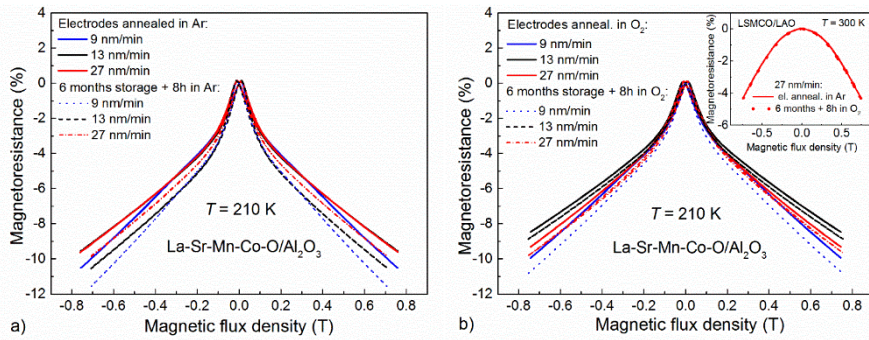


Fig. 3.15. *MR*(*B*) dependences of LSMCO/Al₂O₃ films grown at different growth rates and annealed in Ar (a) or O₂ (b) atmosphere, when magnetic field was applied parallel to film plane. Inset: *MR*(*B*) dependences of epitaxial LSMCO/LaAlO₃ at growth rate 27 nm/min. Solid curves – after formation of electrodes; dotted curves – after 6 months storage and annealing for 8 h at 100 °C.

The overlapping low-field *MR* (LFMR) dependences for films grown at higher rates and prepared in Ar (Fig. 3.15 a) are probably related with similar spin-polarized tunneling processes through GBs between misaligned crystallites having similar dimensions and probably similar properties. Preparation in O₂ changes oxygen saturation level in GBs and has different impact on films grown at different rates (Fig. 3.15 b)). The ageing increases the LFMR values, what is probably related with more oxygen depleted GBs and thus decreased link between grains resulting in higher LFMR. For epitaxial film (see inset in Fig. 3.15 b)) the ageing has no influence on the *MR* values (measured at *T*=300 K, which is close to *T*_m). This result demonstrates

that the quality of GBs in nanostructured films and oxygen saturation change during the ageing process play an important role for the *MR* stability.

Fig. 3.16 presents the summarized data measured in the temperature range of 20-290 K at 0.7 T. When samples were annealed in O₂ or in Ar, one can see that the *MR* difference between all films is small and after the ageing the *MR* changes with time are very similar for all films. These small changes show influence of the oxygen saturation level on the stability of film parameters, which correlates with film structure imperfections. At high magnetic field (up to 20 T) only a negligible effect of long-term ageing and annealing on the *MR* values was observed. The *MR* was measured between 80 K and 290 K, while presented at 210 K, close to *T_m*, where the maximal *MR* change is expected.

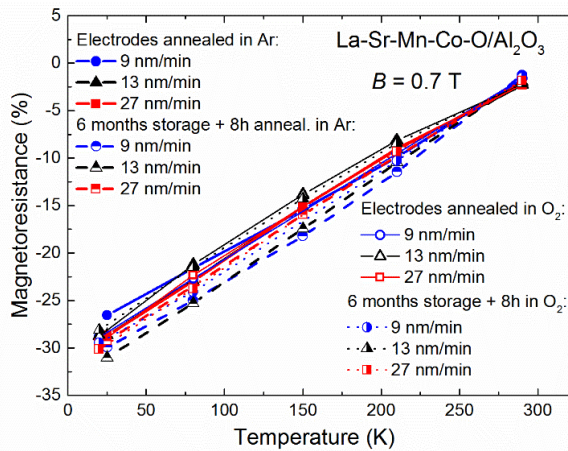


Fig. 3.16. Magnetoresistance vs. temperature dependences of LSMCO films grown on Al₂O₃ substrate at different growth rates and annealed in O₂ or Ar. Symbols show *MR* values measured at *B*=0.7 T. Lines – fit to eye.

Fig. 3.17 shows the *MR* dependences after initial and final treatment steps. It can be seen, that during the whole treatment, in spite of the change of the resistivity of the films, the *MR* changes at high magnetic field are insignificant. At 20 T the *MR* also only slightly depends on preparation conditions in all investigated temperature range: the *MR* is ~(68-72)% at 80 K and ~(55-62) % at 290 K. Such results could be explained taking into account that the *MR* of polycrystalline films could be analyzed by a net of crystallites and GBs. Assuming that the ageing process has more influence on structurally and magnetically disordered GB material due to oxygen deficiency, one can expect the decrease of a number of charge carrier hopping centers Mn³⁺-O²⁻-Mn⁴⁺ in the GBs and increase of GB resistivity. At high fields the magnetic ordering in crystallites is almost fully achieved [22] thus the field

mostly affects the alignment of Mn spins in GBs, while MR depends on the ratio $R(B)/R(0)$ which should be independent of the number of hopping centers. Therefore, despite significant changes of resistivity during the long-term ageing and annealing, the total MR change is insignificant. The obtained results of MR change during accelerated ageing are important for the development of high magnetic field sensors ensuring long-term stability of their parameters.

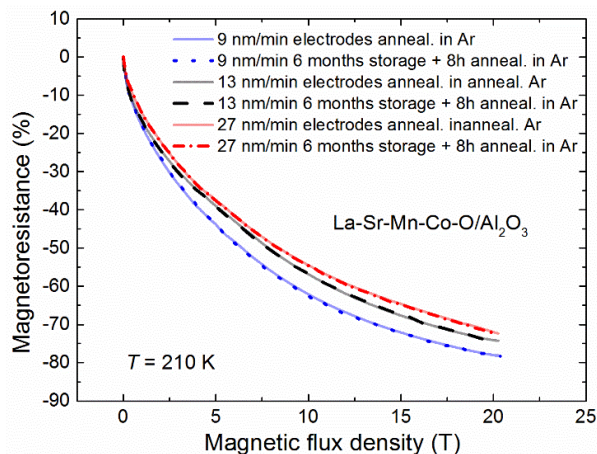


Fig. 3.17. Magnetoresistance vs. magnetic flux density dependences of LSMCO films grown at different growth rates and annealed in Ar atmosphere. Solid curves – after formation of electrodes; dashed or dotted curves – after 6 months storage and annealing for 8 h at 100 °C.

3.6. Practical application

After analyzing the obtained results the $\text{La}_{0.79}\text{Sr}_{0.21}\text{Mn}_{1.07}\text{Co}_{0.12}\text{O}_3$ film was selected and a sensor based on it was fabricated. It was used to calibrate a newly designed and manufactured pulsed magnetic field coil. During the calibration the distribution of the magnetic field along the coil axis was measured and analyzed. The obtained measurement results of different sensors were compared with the „COMSOL Multiphysics“ simulation. The results at 80 K are shown in Fig. 3.18. As we can see from the figure, the magnetic field measured by the LSMCO film based sensor coincides well with the „COMSOL Multiphysics“ simulation. Also, as the distance from the center increases, the loop sensor error increases faster compared to the LSMCO sensor. This may be related to the inaccuracy of the active integrator

and also change of magnetic field direction at the edge of the coil in respect to the normal vector of loop sensor's plane.

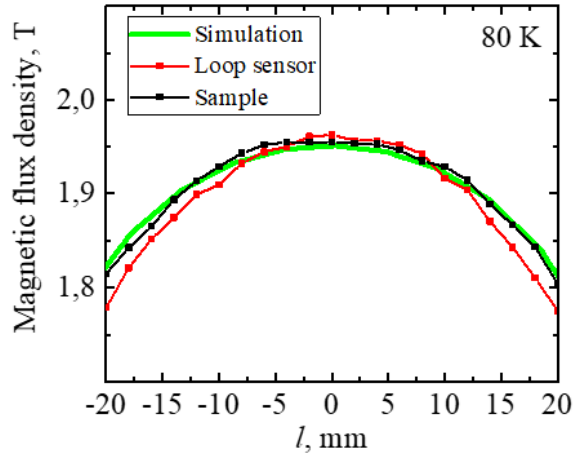


Fig. 3.18. Distribution of the magnetic field along the coil axis when the temperature is 80 K.

These results demonstrate, that LSMCO based magnetic field sensors are suitable for measuring magnetic fields at cryogenic temperatures.

4. General conclusions

1. By changing the chemical composition of nanostructured $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_z\text{O}_3$ (LSMCO) films in the (Mn+Co) position, it is possible to change the main parameters of the films – phase transition temperature, resistivity, magnetoresistance and its anisotropy values. As the amount of Co in the film $\text{Co}/(\text{La}+\text{Sr})$ increases up to 0.14, when the other chemical composition does not change, the resistivity of the film increases and the T_m decreases compared to the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_z\text{O}_3$ films.

2. At room temperature, the manganite-cobaltite films $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_z\text{O}_3$ with a small amount of Co ($0.023 \leq y \leq 0.078$) are the most sensitive to a magnetic field up to 230 mT, when $y \approx 0.023$, while in stronger magnetic fields – when $y \approx 0.05-0.06$. At 290 K in a 20 T magnetic field the films with a Co content of $y=0.053$ can achieve a magnetoresistance value of up to 60%.

3. Magnetoresistance anisotropy (*MRA*) in low (0.7 T) magnetic fields can be reduced by replacing ~ 0.06 parts of Mn ions with cobalt in LSMO films. Compared to manganite films without Co, the *MRA* of such LSMCO films decreases by as much as 1.5-fold. Above 5 T, the *MRA* of LSMCO films is less than 5%.

4. When growing non-stoichiometric nanostructured lanthanum manganite-cobaltite films $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_z\text{O}_3$ with $z > 1$ and constant Co content ($\text{Co}/(\text{La}+\text{Sr})=0.12$), it is important to well control Mn excess $\text{Mn}/(\text{La}+\text{Sr})$ in the films, because when the amount of it > 1.05 , the resistivity of the films ρ_m decreases and the metal-semiconductor transition temperature T_m increases, and these parameters approach the values of ρ_m and T_m of the manganite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_z\text{O}_3$ film without Co.

5. At low temperature ($T=80$ K) manganite-cobaltite films with higher Co content ($\text{Co}/(\text{La}+\text{Sr})=0.12; 0.14$) are more sensitive to magnetic field compared to films with lower Co content. At 80 K and 25 T, the following *MR* values can be achieved: -62% and -64%, respectively, when $y=0.12$ and 0.14.

6. Resistance relaxation of nanostructured La-Sr-Mn-Co-O films after the end of the magnetic field pulse occurs in two different time scales: ‘fast’ (~ 100 μs) and ‘slow’ (> 1 ms). The ‘fast’ component of the relaxation process is well described by the Kolmogorov-Avrami-Fatuzzo model with a compressed exponent at its exponent parameter values in the range of 1.3-1.5, which indicate that the dominant relaxation mechanism is the formation of nucleation centers of magnetic domains and their reorientation to equilibrium.

Meanwhile, the 'slow' component of the magnetic relaxation process is well described by the Kohlrausch-Williams-Watts model, which considers the interaction of magnetic moments in disordered grain boundary areas with spin-glass properties. The dynamics of this process is well described by the stretched exponent with its exponent parameter values in the range of 0.4-0.6.

7. When developing a pulsed magnetic field sensor operating at temperatures of 270-320 K, it is appropriate to use $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3)_{1.1}\text{O}_3$ films with $y \approx (0.05-0.06)$, which have higher magnetoresistance and lower magnetoresistance anisotropy at room temperature, compared with the manganite films $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.1}\text{O}_3$ and manganite-cobaltite films $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3)_{1.1}\text{O}_3$ ($y \geq 0.078$). When developing a pulsed magnetic field sensor operating at low (<80 K) temperatures, it is appropriate to use manganite films doped with cobalt La-Sr-Mn-Co-O with an average content $\text{Co}/(\text{La}+\text{Sr})=0.12; 0.14$, characterized by lower T_m and higher MR at strong magnetic fields and smaller magnetic memory effects.

8. When stabilizing the main parameters – resistance and magnetoresistance – of magnetic sensors based on manganite-cobaltite films, it is appropriate to apply accelerating ageing procedure by annealing films at 100 °C in Ar atmosphere for at least 8 h.

CURRICULUM VITAE

Vardas, Pavardė: Vakarīs Rudokas
Gimimo Data: 1991-11-15
El. Paštas: vakaris.rudokas@ftmc.lt

Išsilavinimas:

2016-2021 m. Fizinių ir technologijos mokslų centras, Vilnius, Lietuva.
Doktorantūros studijos.

2014-2016 m. Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Vilnius. Fizikos magistras.

2010-2014 m. Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Vilnius. Fizikos bakalauras.

Darbo patirtis:

2014 m. – dabar. Tyrėjas, Fizinių ir technologijos mokslų centras, Vilnius, Lietuva.

LITERATŪROS SĄRAŠAS (REFERENCES)

- [1] C. Israel, M. J. Calderón, N. D. Mathur, “The current spin on manganites”, *Materials Today*, Vol. 10(10), pp. 24-32, October 2007.
- [2] M. Ziese, “Extrinsic magnetotransport phenomena in ferromagnetic oxides”, *Reports on Progress in Physics*, Vol. 65(2), pp. 143-249, January 2002.
- [3] K. Dörr, “Ferromagnetic manganites: spin-polarized conduction versus competing interactions”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 39(7), pp. R125-R150, March 2006.
- [4] T. Stankevič, L. Medišauskas, V. Stankevič, S. Balevičius, N. Žurauskienė, O. Liebfried, M. Schneider, “Pulsed magnetic field measurement system based on colossal magnetoresistance-B-scalar sensors for railgun investigation”, *Review of Scientific Instruments*, Vol. 85(4), pp. 044704, April 2014.
- [5] M. Schneider, O. Liebfried, V. Stankevič, S. Balevičius, N. Žurauskienė, “Magnetic Diffusion in Railguns: Measurements Using CMR-Based Sensors”, *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 45(1), pp. 430-435, January 2009.
- [6] S. Balevičius, N. Žurauskienė, V. Stankevič, T. Herrmannsdörfer, S. Zherlitsyn, Y. Skourski, F. Wolff-Fabris, J. Wosnitza, “CMR-B-Scalar Sensor Application for High Magnetic Field Measurement in Nondestructive Pulsed Magnets”, *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 49(11), pp. 5480-5484, November 2013.
- [7] S. Lee, H. Y. Hwang, B. I. Shraiman, W. D. Ratcliff II, S-W. Cheong, “Intergrain Magnetoresistance via Second-order Tunneling in Perovskite Manganites”, *Physical Review Letters*, Vol. 82(22), pp. 4508-4511, May 1999.
- [8] H. Y. Hwang, S-W. Cheong, N. P. Ong, B. Batlogg, “Spin-Polarized Intergrain Tunneling in $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ ”, *Physical Review Letters*, Vol. 77(10), pp. 2041-2044, September 1996.
- [9] K. Dörr, K.-H. Müller, N. Kozlova, P. Reutler, R. Klingeler, B. Büchner, L. Schultz, “Field dependence of colossal magnetoresistance in magnetic fields up to 50 T”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 290-291, pp. 416-419, April 2005.
- [10] S. Balevičius, N. Žurauskienė, V. Stankevič, S. Keršulis, V. Plaušinitienė, “Nanostructured thin manganite films in megagauss magnetic field”, *Applied Physics Letters*, Vol. 101(9), pp. 092407, August 2012.

- [11] J. Hu, H. Qin, J. Chen, R. K. Zheng, “Room temperature magnetoresistance in $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 91(10), pp. 8912-8914, May 2002.
- [12] V. O. Balitska, B. Butkievich, O. I. Shpotyuk, M. M. Vakiv, “On the analytical description of ageing kinetics in ceramic manganite-based NTC thermistors”, *Microelectronics Reliability*, Vol. 42(12), pp. 2003-2007, December 2002.
- [13] M. M. Vakiv, O. I. Shpotyuk, V. O. Balitska, B. Butkiewicz, L. I. Shpotyuk, “Ageing behavior of electrical resistance in manganite NTC ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 24(6), pp. 1243-1246, 2004.
- [14] J. M. D. Coey, M. Viret, L. Ranno, K. Ounadjela, “Electron Localization in Mixed-Valence Manganites”, *Physical Review Letters*, Vol. 75(21), pp. 3910-3913, November 1995.
- [15] Y. Okimoto, T. Katsufuji, T. Ishikawa, A. Urushibara, T. Arima, Y. Tokura, “Anomalous Variation of Optical Spectra with Spin Polarization in Double-Exchange Ferromagnet: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ”, *Physical Review Letters*, Vol. 75(1), pp. 109-112, July 1995.
- [16] Y. Tokura, “Critical features of colossal magnetoresistive manganites”, *Reports on Progress in Physics*, Vol. 69(3), pp. 797-851, February 2006.
- [17] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo, “Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation”, *Physics Reports*, Vol. 344(1-3), pp. 1-153, April 2001.
- [18] X. G. Chen, J. B. Fu, C. Yun, H. Zhao, Y. B. Yang, H. L. Du, J. Z. Han, C. S. Wang, S. Q. Liu, Y. Zhang, Y. C. Yang, J. B. Yang, “Magnetic and transport properties of cobalt doped $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 116(10), pp. 103907, September 2014.
- [19] C. Zener, “Interaction Between the d-Shells in the Transition Metals”, *Physical Review*, Vol. 81(4), pp. 440-444, February 1951.
- [20] C. Zener, “Interaction Between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure”, *Physical Review*, Vol. 82(3), pp. 403-405, May 1951.
- [21] P. W. Anderson, M. Hill, H. Hasegawa, “Considerations on Double Exchange”, *Physical Review*, Vol. 100(2), pp. 675-681, October 1955.
- [22] P. Wagner, I. Gordon, L. Trappeniers, J. Vanacken, F. Herlach, V. V. Moshchalkov, Y. Bruynseraede, “Spin Dependent Hopping and Colossal Negative Magnetoresistance in Epitaxial $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_3$ Films in Fields up to 50 T”, *Physical Review Letters*, Vol. 81(18), pp. 3980-3983, November 1998.

- [23] H. Ahmed, S. Khan, W. Khan, R. Nongjai, I. Khan, “Adiabatic to non adiabatic change in conduction mechanism of Zn doped $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ perovskite”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 563, pp. 12-17, June 2013.
- [24] M. Viret, L. Ranno, J. M. D. Coey, “Magnetic localization in mixed-valence manganites”, *Physical Review B*, Vol. 55(13), pp. 8067-8070, April 1997.
- [25] A.-M. Haghiri-Gosnet, J.-P. Renard, “CMR manganites: physics, thin films and devices”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 36(8), pp. R127-R150, April 2003.
- [26] M. Zhuang, W. Zhang, N. Ming, “Spin-disorder-scattering-induced spectral-weight transfer and pseudogap in doped perovskite LaMnO_3 ”, *Physical Review B*, Vol. 56(22), pp. 14547-14550, December 1997.
- [27] M. Uehara, S.-W. Cheong, “Relaxation between charge order and ferromagnetism in manganites: Indication of structural phase separation”, *Europhysics Letters*, Vol. 52(6), pp. 674-680, December 2000.
- [28] A. P. Ramirez, “Colossal magnetoresistance”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 9(39), pp. 8171-8199, September 1997.
- [29] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, “Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange”, *Physical Review B*, Vol. 39(7), pp. 4828-4830, March 1989.
- [30] X. W. Li, A. Gupta, G. Xiao, G. Q. Gong, “Low-field magnetoresistance properties of polycrystalline and epitaxial perovskite manganite films”, *Applied Physics Letters*, Vol. 71(8), pp. 1124-1126, June 1998.
- [31] A. Dutta, N. Gayathri, R. Ranganathan, “Effect of particle size on the magnetic and transport properties of $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$ ”, *Physical Review B*, Vol. 68(5), pp. 054432, August 2003.
- [32] J. M. Colino, A. de Andrés, „Huge magnetoresistance in ultrathin $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ films: The role of superparamagnetic clusters and domain walls“, Vol. 87(14), pp. 142509, September 2005.
- [33] Ll. Balcells, B. Martinez, F. Sandiumenge, J. Fontcuberta, “Magnetotransport properties of nanometric $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ granular perovskites”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 211(1-3), pp. 193-199, March 2000.
- [34] A. Gupta, G. Q. Gong, G. Xiao, P. R. Duncombe, P. Lecoeur, P. Trouilloud, Y. Y. Wang, V. P. Dravid, J. Z. Sun, “Grain-boundary effects on the magnetoresistance properties of perovskite manganite films”, *Physical Review B*, Vol. 54(22), pp. R15629-R15632, December 1996.

- [35] J. E. Evetts, M. G. Blamire, N. D. Mathur, S. P. Isaac, B.-S. Teo, L. F. Cohen, J. L. Macmanus-Driscoll, “Defect-induced spin disorder and magnetoresistance in single-crystal and polycrystal rare-earth manganite thin films”, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*, Vol. 356, pp. 1593-1615, July 1998.
- [36] B. Vengalis, G. Grigaliūnaitė-Vonsevičienė, A. Maneikis, J. Klimantavičius, R. Juškėnas, K. Mažeika, “Low-field magnetoresistance and switching behavior of polycrystalline $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.34}\text{MnO}_3/\text{YSZ}(001)$ films with columnar grain structure”, *Thin Solid Films*, Vol. 625, pp. 42-48, March 2017.
- [37] N. Kozlova, K. Dörr, D. Eckert, T. Walter, K.-H. Müller, “Intergrain magnetoresistance of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ in pulsed magnetic fields up to 50 T”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 261(1-2), pp. 48-55, April 2003.
- [38] R. Gross, L. Alff, B. Büchner, B. H. Freitag, C. Höfener, J. Klein, Y. Lu, W. Mader, J. B. Phillip, M. S. R. Rao, P. Reutler, S. Ritter, S. Thienhaus, S. Uhlenbruck, B. Wiedenhorst, “Physics of grain boundaries in the colossal magnetoresistance manganites”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 211(1-3), pp. 150-159, March 2000.
- [39] N. Žurauskienė, S. Balevičius, P. Cimmerman, V. Stankevič, S. Keršulis, J. Novickij, A. Abrutis, V. Plaušinitienė, “Colossal Magnetoresistance Properties of $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$ Thin Films Grown by MOCVD on Lucalox Substrate”, *Journal of Low Temperature Physics*, Vol. 159(1), pp. 64-67, December 2009.
- [40] J. Hu, C. Ji, H. Qin, J. Chen, Y. Hao, Y. Li, “Enhancement of room temperature magnetoresistance in $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Mn}_{1-x}\text{T}_x\text{O}_3$ ($T = \text{Fe}$ and Ni) manganites”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 241(2-3), pp. 271-275, March 2002.
- [41] N. Žurauskienė, S. Balevičius, D. Pavilionis, V. Stankevič, V. Plaušinitienė, S. Zherlitsyn, T. Herrmannsdörfer, J. M. Law, J. Wosnitza, “Magnetoresistance and Resistance Relaxation of Nanostructured La-Ca-Mn-O Films in Pulsed Magnetic Fields”, *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 50(11), pp. 1-4, 2014.
- [42] H. Song, W. Kim, S.-J. Kwon, J. Kang, “Magnetic and electronic properties of transition-metal-substituted perovskite manganites – $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.95}\text{X}_{0.05}\text{O}_3$ ($X = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 89(6), pp. 3398-3402, March 2001.
- [43] H. Xi, K.-Z. Gao, J. Ouyang, Y. Shi, Y. Yang, “Slow magnetization relaxation and reversal in magnetic thin films”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 20(29), pp. 1-8, July 2008.

- [44] G. Williams, D. C. Watts, "Non-Symmetrical Dielectric Relaxation Behaviour Arising from a Simple Empirical Decay Function", *Transactions of the Faraday Society*, Vol. 66, pp. 80-85, 1970.
- [45] J. C. Phillips, "Microscopic theory of atomic and electronic stretched exponential relaxation in high temperature superconductors", *Physica C: Superconductivity*, Vol. 340(4), pp. 292-298, December 2000.
- [46] J. C. Phillips, "Stretched exponential relaxation in molecular and electronic glasses", *Reports on Progress in Physics*, Vol. 59(9), pp. 1133-1207, 1996.
- [47] J. Vogel, J. Moritz, O. Fruchart, "Nucleation of magnetisation reversal, from nanoparticles to bulk materials", Vol. 7(9-10), pp. 977-987, November-December 2006.
- [48] A. N. Shiriyayev, "On the Statistical Theory of Metal Crystallization", In: *A. N. Shiriyayev Selected Works of A. N. Kolmogorov. Mathematics and Its Applications (Soviet Series)*, Vol. 26, pp. 188-192, 1992.
- [49] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 8(2), pp. 212-224, December 2004.
- [50] E. Fatuzzo, "Theoretical Considerations on the Switching Transient in Ferroelectrics", *Physical Review*, Vol. 127(4), pp. 1999-2005, September 1962.
- [51] M. Ulrich, J. Garcia-Otero, J. Rivas, A. Bunde, "Slow relaxation in ferromagnetic nanoparticles: Indication of spin-glass behavior", *Physical Review B*, Vol. 67(2), pp. 024416, January 2003.
- [52] D. L. Griscom, M. E. Gingerich, E. J. Friebele, "Radiation-induced defects in glasses: Origin of power-law dependence of concentration on dose", *Physical Review Letters*, Vol. 71(7), pp. 1019-1022, August 1993.
- [53] L. Žurauskaitė, S. Balevičius, N. Žurauskienė, S. Keršulis, V. Stankevič, Č. Šimkevičius, J. Novickij, S. Tolvaišienė, "Ageing effects on electrical resistivity and magnetoresistance of nanostructured manganite films", *Lithuanian Journal of Physics*, Vol. 52(3), pp. 224-230, September 2012.
- [54] E. V. Emelianova, P. Hertogen, V. I. Arkhipov, G. J. Adriaenssens, "A model of photoinduced anisotropy in chalcogenide glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 266-269, Part 2, pp. 954-958, May 2000.
- [55] A. Abrutis, V. Plaušnaitienė, V. Kubilius, A. Teiserskis, Z. Saltyte, R. Butkutė, J. P. Senateur, "Magnetoresistant $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ films by pulsed injection metal organic chemical vapor deposition: effect of deposition conditions, substrate material and film thickness", *Thin Solid Films*, Vol. 413(1-2), pp. 32-40, June 2002.

- [56] M. Vagner, V. Plauškaitienė, R. Lukose, S. Keršulis, M. Talaikis, B. Knasiene, S. Stanionyte, V. Kubilius, K. Motiejutis, Z. Saltyte, D. Niaura, E. Naujalis, N. Žurauskienė, “PI-MOCVD technology of (La, Sr)(Mn, Co)O₃: From epitaxial to nanostructured films”, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 385, pp. 125287, March 2020.
- [57] S. Balevičius, V. Stankevič, N. Žurauskienė, Č. Šimkevičius, O. Liebfried, M. Löffler, M. Schneider, A. Abrutis, V. Plauškaitienė, “Thin Film Manganite-Metal Interconnection and “Loop Effect“ Studies in CMR-Based High Magnetic Field Sensors“, *Acta Physica Polonica A*, Vol. 115(6), pp. 1133-1135, June 2009.
- [58] A. Grainys, J. Novickij, T. Stankevič, V. Stankevič, V. Novickij, N. Žurauskienė, “Single Pulse Calibration of Magnetic Field Sensors Using Mobile 43 kJ Facility”, *Measurement Science Review*, Vol. 15(5), pp. 244-247, October 2015.
- [59] D. Pavilionis, “Magnetoresistance and electrical resistance relaxation in La-Sr(Ca)-Mn-O nanostructured films”, *Doctoral dissertation*, 2017.
- [60] E. Syskakis, G. Choudalakis, C. Papastaikoudis, “Crossover between Kondo and electron-electron interaction effects in La_{0.75}Sr_{0.2}MnO₃ manganite doped with Co impurities?”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 15(45), pp.7735-7749, October 2003.
- [61] M. B. Salamon, M. Jaime, “The physics of manganites: Structure and transport”, *Reviews of Modern Physics*, Vol. 73(3), pp. 583-628, August 2001.
- [62] J. Fontcuberta, B. Martinez, A. Seffar, S. Pinol, J. L. Garcia-Munoz, X. Obradors, “Colossal Magnetoresistance of Ferromagnetic Manganites: Structural Tuning and Mechanisms”, *Physical Review Letters*, Vol. 76(7), pp. 1122-1125, February 1996.
- [63] N. Žurauskienė, S. Balevičius, V. Stankevič, S. Keršulis, M. Schneider, O. Liebfried, V. Plauškaitienė, A. Abrutis, “B-Scalar Sensor Using CMR Effect in Thin Polycrystalline Manganite Films”, *IEEE Transactions on Plasma Science*, Vol. 39(1), pp. 411-416, August 2010.
- [64] N. Žurauskienė, S. Keršulis, L. Medišauskas, S. Tolvaišienė, “Investigation of Magnetoresistance and Its Anisotropy of Thin Polycrystalline La_{0.83}Sr_{0.17}MnO₃ Films in High Pulsed Magnetic Fields”, *Acta Physica Polonica A*, Vol. 119(2), pp. 186-188, February 2011.
- [65] J. Zhang, Y. Xu, S. Cao, G. Cao, Y. Zhang, C. Jing, “Kondo-like transport and its correlation with the spin-glass phase in perovskite manganites”, *Physical Review B*, Vol. 72(5), pp. 054410, August 2005.

- [66] A. Sadhu, S. Bhattacharyya, “Enhanced Low-Field Magnetoresistance in $\text{La}_{0.71}\text{Sr}_{0.29}\text{MnO}_3$ Nanoparticles Synthesized by the Nonaqueous Sol-Gel Route”, *Chemistry of Materials*, Vol. 26(4), pp. 1702-1710, January 2014.
- [67] N. Žurauskienė, D. Pavilionis, J. Klimantavičius, S. Balevičius, V. Stankevič, R. Vasiliauskas, V. Plaušnaitienė, A. Abrutis, M. Skapas, R. Juškėnas, “Magnetoresistance Relaxation Anisotropy of Nanostructured La-Sr(Ca)-Mn-O Films Induced by High-Pulsed Magnetic Fields”, *IEEE Transactions on Plasma Science*, Vol. 45, pp. 2773-2779, 2017.
- [68] J. R. Macdonald, J. C. Phillips, “Topological derivation of shape exponents for stretched exponential relaxation”, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 122(7), pp. 074510, February 2005.
- [69] A. M. Saranya, D. Pla, A. Morata, A. Cavallaro, J. Canales-Vazquez, J. A. Kilner, M. Burriel, A. Tarancon, “Engineering Mixed Ionic Electronic Conduction in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+\delta}$ Nanostructures through Fast Grain Boundary Oxygen Diffusivity”, Vol. 5(11), pp. 1500377, April 2015.
- [70] M. Egilmez, M.M. Sabera, M. Abdelhadi, K.H. Chow and J. Jung, “Anomalous aging and strain induced time dependent phenomena in ultra-thin $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$ films”, *Physics Letters A*, Vol. 375(45), pp. 4049– 4052, October 2011.

PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS IR PRANEŠIMAI
KONFERENCIJOSE
PUBLICATIONS AND CONFERENCE PRESENTATIONS

Publikacijų disertacijos tema sąrašas
Publications on the Topic of Dissertation

P1. N. Žurauskienė, V. Rudokas, J. Klimantavičius, S. Balevičius, Č. Šimkevičius, S. Keršulis, V. Stankevič, D. Pavilionis, R. Vasiliauskas, V. Plaušinitienė, and S. Tolvaišienė, Multistep Accelerated Aging of Magnetic Field Sensors based on Nanostructured La-Sr-Mn-O Thin Films, *IEEE Transactions on Plasma Science*, Vol. 45, No. 10, pp. 2787-2793, Oct. 2017, DOI: 10.1109/TPS.2017.2671924.

P2. N. Žurauskienė, V. Rudokas, S. Balevičius, S. Keršulis, V. Stankevič, R. Vasiliauskas, V. Plaušinitienė, M. Vagner, R. Lukošė, M. Skapas, R. Juškėnas, Nanostructured La-Sr-Mn-Co-O Films for Room Temperature Pulsed magnetic Field Sensors, *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 53, No. 11, Art. no. 4002605, Nov. 2017, DOI: 10.1109/TMAG.2017.2708980.

P3. V. Rudokas, N. Žurauskienė, R. Lukošė, S. Keršulis, V. Stankevič, D. Pavilionis, S. Balevičius, V. Plaušinitienė, M. Vagner, M. Skapas, S. Arsenijevic, La–Sr–Mn–Co–O films for high pulsed magnetic field measurements at cryogenic temperatures, *IEEE Transactions on Plasma Science*, Vol. 47, No. 11, pp. 4541-4546, Oct. 2019, DOI: 10.1109/TPS.2019.2916454.

P4. N. Žurauskienė, V. Rudokas, S. Keršulis, V. Stankevič, D. Pavilionis, V. Plaušinitienė, M. Vagner, S. Balevičius, Magnetoresistance and its relaxation of nanostructured La-Sr-Mn-Co-O films: Application for low temperature magnetic sensors, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 539, Art.no. 168340, Dec. 2021, DOI: 10.1016/j.jmmm.2021.168340.

P5. N. Žurauskienė, S. Keršulis, V. Rudokas, M. Vagner, K. Motiejutis, M. Koliada, V. Stankevič, D. Pavilionis, V. Plaušinitienė, Influence of Preparation Conditions on Long-Term Stability of Magnetoresistive Properties of Nanostructured La-Sr-Mn-Co-O Films Grown by PI MOCVD, *IEEE Transactions on Magnetics*, DOI: 10.1109/TMAG.2021.3089101.

**Pranešimų mokslinėse konferencijose sąrašas
(pranešėjas pabrauktas)
Conference presentations (presenter underlined)**

C1. V. Rudokas, N. Žurauskienė „Investigation of magnetoresistive properties of La-Sr-Mn-Co-O films at cryogenic temperatures in high pulsed magnetic fields“, OpenReadings 2019.

C2. V. Rudokas, N. Žurauskienė „Nanostruktūrizuotų La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių magnetovaržos tyrimas“, 43-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, Kaunas, spalio 3-5, 2020.

C3. V. Rudokas, N. Žurauskienė „Influence of Growth Rate on Magnetoresistive Properties of Nanostructured La-Sr-Mn-Co-O Films“, 22-nd International Conference-School „Advanced Materials and Technologies“ Palanga, August 24-28, 2020.

C4. N. Žurauskienė, V. Rudokas, S. Balevičius, S. Keršulis, V. Stankevič, R. Vasiliauskas, V. Plaušinitienė, M. Vagner, R. Lukošė, M. Skapas, R. Juškėnas, „Nanostructured $\text{La}_{0.81}\text{Sr}_{0.19}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ Films for Room Temperature Pulsed Magnetic Field Sensors“, INTERMAG-2017, Dublin, April 24-28, 2017.

C5. V. Rudokas, N. Žurauskienė, S. Keršulis, V. Stankevič, V. Plaušinitienė, R. Lukošė, S. Balevičius and S. Arsenijevic „La-Sr-Mn-Co-O films for high pulsed magnetic field measurements at cryogenic temperature“, 7th Euro-Asian pulsed power conference EAPPC BEAMS 2018, Changsha, China, from 16th to 20th September, 2018.

C6. N. Žurauskienė, V. Rudokas, S. Keršulis, V. Stankevič, D. Pavilionis, V. Plaušinitienė, M. Vagner, S. Balevičius, Magnetoresistance and its relaxation of nanostructured La-Sr-Mn-Co-O films: Application for low temperature magnetic sensors, The Joint European Magnetic Symposia - JEMS, Virtual conference, December 7-11, 2020.

C7. N. Žurauskienė, S. Keršulis, V. Rudokas, M. Vagner, K. Motiejutis, M. Koliada, V. Stankevič, D. Pavilionis, V. Plaušinitienė, Influence of Preparation Conditions on Long-Term Stability of Magnetoresistive Properties of Nanostructured La-Sr-Mn-Co-O Films Grown by PI MOCVD, INTERMAG-2021, Virtual conference, April 26-30, 2021.

UŽRAŠAMS

UŽRAŠAMS

Vilniaus universiteto leidykla
Saulėtekio al. 9, III rūmai, LT-10222 Vilnius
El. p. info@leidykla.vu.lt, www.leidykla.vu.lt
Tiražas 20 egz.