

<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.275>

<https://orcid.org/0000-0001-8557-5628>

VILNIAUS UNIVERSITETAS  
FIZINIŲ MOKSLŲ IR TECHNOLOGIJOS CENTRAS

Milita  
VAGNER

# Nanostruktūrizuotų manganitų sluoksnių, legiruotų kobaltu, auginimas ir tyrimas

**DAKTARO DISERTACIJA**

Gamtos mokslai,  
Chemija (N 003)

---

VILNIUS 2022

Disertacija rengta 2017-2021 metais Vilniaus universitete.

**Mokslinis vadovas:**

**doc. dr. Valentina Plaušinitienė** (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, chemija – N 003).

Gynimo taryba:

Pirmininkas – **prof. habil. dr. Rimantas Ramanauskas** – (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, chemija – N 003).

Nariai:

**doc. dr. Inga Grigoravičiūtė-Purionienė** (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, chemija – N 003);

**dr. Vladimir Sivakov** (Leibnico fotoninių technologijų institutas, gamtos mokslai, chemija – N 003);

**prof. habil. dr. Sigitas Tamulevičius** (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – T 008).

**dr. Aleksej Žarkov** (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, chemija – N 003).

Disertacija ginama viešame Gynimo tarybos posėdyje 2022 m. sausio mėn. 14 d. 14 val. Vilniaus universiteto Chemijos ir geomokslų fakulteto Chemijos instituto Neorganinės chemijos auditorijoje. Adresas: Naugarduko g. 24, LT-03225 Vilnius, Lietuva. Tel.: 2193108. Faksas: 2330987.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto, Fizinių ir technologijos mokslų centro bibliotekose ir VU interneto svetainėje adresu:

<https://www.vu.lt/naujienos/ivykiu-kalendorius>

<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.275>  
<https://orcid.org/0000-0001-8557-5628>

VILNIUS UNIVERSITY  
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Milita  
VAGNER

# Growth and investigation of nanostructured manganite films doped with cobalt

**DOCTORAL DISSERTATION**

Natural Sciences,  
Chemistry (N 003)

---

VILNIUS 2022

This dissertation was written between 2017 and 2021 at Vilnius University.

**Academic supervisor:**

**Assoc. Prof. Dr. Valentina Plaušnaitienė** (Vilnius University, Natural Sciences, Chemistry – N 003).

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

**Chairman – Prof. Habil. Dr. Rimantas Ramanauskas** (Centre for Physical Sciences and Technology, Natural Sciences, Chemistry – N 003).

**Members:**

**Assoc. Prof. Dr. Inga Grigoravičiūtė-Purionienė** (Vilnius University, Natural Sciences, Chemistry – N 003).

**Dr. Vladimir Sivakov** (Leibniz-Institute of Photonic Technology, Natural Sciences, Chemistry – N 003).

**Prof. Habil. Dr. Sigitas Tamulevičius** (Kaunas University of Technology, Technological Sciences, Materials Engineering – T 008).

**Dr. Aleksej Žarkov** (Vilnius University, Natural Sciences, Chemistry – N 003).

The dissertation shall be defended at a public/closed meeting of the Dissertation Defence Panel at 14 p.m. on 14 January 2022 in Inorganic Chemistry auditorium 141 of the Institute of Chemistry, Faculty of Chemistry and Geoscience, Vilnius University. Address: Naugarduko g. 24, LT-03225 Vilnius, Lithuania. Tel.: +370 5 2193108. Fax: +370 5 2330987.

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

## TURINYS

SUTRUMPINIMŲ SĄRAŠAS .....	7
ĮVADAS.....	8
1. LITERATŪROS APŽVALGA .....	10
1.1. LSMO ir LSMCO kristalinė struktūra.....	10
1.2. LSMO ir LSMCO elektrinės ir magnetinės savybės.....	13
1.3. LSMO ir LSMCO fazinės diagramos.....	15
1.4. Magnetovaržinės savybės.....	17
1.5. Plonų sluoksnių auginimo mechanizmai .....	19
1.6. Epitaksiniai ir polikristaliniai sluoksniai .....	21
1.7. Manganitų sluoksnių pritaikymas .....	23
2. EKSPERIMENTINĖ DALIS .....	25
2.1. PI-MOCVD auginimo technologija .....	25
2.2. Metalorganiniai junginiai .....	27
2.3. Padėklai .....	29
2.4. Plonų sluoksnių nusodinimo metodika.....	29
2.5. Plonų sluoksnių kristalinės struktūros tyrimo metodika .....	31
2.6. Plonų sluoksnių tyrimo metodai ir įrenginiai .....	33
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....	37
3.1. Kobalto kiekio įtaka LSMCO sluoksnių struktūrinėms savybėms.....	38
3.2. LSMCO sluoksnių elektrinės ir magnetinės savybės .....	52
3.3. LSMO ir LSMCO sluoksnių struktūrinių, elektrinių ir magnetinių savybių palyginimas .....	59
3.4. LSMCO sluoksnių pritaikymas .....	70
IŠVADOS.....	75
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	77
GYVENIMO APRAŠYMAS.....	84
SANTRAUKA ANGLŲ KALBA.....	86
PADĖKA.....	102

PUBLIKACIJŲ IR MOKSLINIŲ PRANEŠIMŲ SĄRAŠAS .....	103
AUTORIAUS INDĖLIS Į IŠLEISTAS PUBLIKACIJAS.....	105

## SUTRUMPINIMŲ SĄRAŠAS

3LG	Trijų sluoksnių grafenas
AF	Antiferomagnetikas
AFM	Atominės jėgos spektroskopija
CMR	Milžiniškoji magnetovarža
CNI	Orientuotų sukinių izoliatorius
CTE	Terminio plėtimosi koeficientas
CVD	Cheminis nusodinimas iš garų fazės
DM	Dvigubų mainų sąveika
EDS	Rentgeno spindulių energetinės dispersijos spektroskopija
FI	Feromagnetinis izoliatorius
FM	Feromagnetikas
GIXRD	Rentgeno spindulių difrakcija slystančiu kampu
GMR	Gigantiškoji magnetovarža
ICP-MS	Induktyviai susietos plazmos masių spektroskopija
JT	Jahn-Teller efektas
LFMR	Silpno lauko magnetovarža
LMCO	$\text{LaMn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$
LMO	$\text{LaMnO}_3$
LSMCO	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_z\text{O}_3$
LSMO	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_z\text{O}_3$
MR	Magnetovarža
ODF	Orientacijos pasiskirstymo funkcija
PI–MOCVD	Impulsinis injekcinis cheminis nusodinimas iš metolorganinių junginių garų fazės
PI	Paramagnetinis izoliatorius
PM	Paramagnetinis metalas
SEM	Skenuojanti elektroninė spektroskopija
$T_C$	Kiuri temperatūra
thd	2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptadionatas
TGA	Termogravimetrinė analizė
$T_M$	Fazinio metalas–izoliatorius virsmo temperatūra
XRD	Rentgeno spindulių difrakcija
XPS	Rentgeno spindulių fotoemisijos spektroskopija

## ĮVADAS

Retųjų žemės metalų manganitai ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ) sulaukė didelio susidomėjimo jau prieš 30 metų, atradus milžiniškosios magnetovaržos (angl. *colossal magnetoresistance*) (CMR) efektą plačiame temperatūros ir magnetinio lauko diapazone [1]. Šiuos junginius veikiant išoriniu magnetiniu lauku, jų varža sumažėja. Būtent dėl šios savybės LSMO sluoksniai gali būti pritaikyti kuriant milžiniškos magnetovaržos B-skaliarinius jutiklius, kurie gali matuoti stipraus ar net megagausinio magnetinio lauko (B) dydį labai mažuose tūriuose [2, 3].

Daugeliui kuriamų prietaisų aktualu, kad LSMO sluoksnis būtų ypač jautrus matuojant silpnus arba vidutinius magnetinius laukus kambario temperatūroje. Šiuo atveju kuriant tokio tipo jutiklius labai svarbios elektrinės ir magnetinės savybės. Labai svarbu, kad LSMO sluoksnis pasižymėtų didele magnetovarža, bet tuo pačiu ir maža magnetovaržos anizotropija kambario temperatūroje [4]. Norint supaprastinti manganitų sluoksnių pritaikymą jutikliuose, būtina padidinti magnetovarža ir sumažinti jos anizotropija. Manganitų magnetinės savybės yra susijusios su sudėtinga šių junginių fizika ir chemija, kurios nulemia ryšį tarp struktūrinių, elektrinių ir magnetinių savybių.

Perovskitinės struktūros ( $\text{ABO}_3$ ) junginiuose galima keisti ne tik struktūrines savybes, bet tuo pačiu buvo pastebėtas ir fizikinių savybių pokytis, kada yra keičiama junginių sudėtis ir taikomi katijonų mainai A ir B padėtyse [5]. Šio darbo pagrindinė idėja, kad legiruojant LSMO sluoksnius kobaltu (pakeičiant dalį mangano) būtų galima pasiekti didesnę jautrį magnetiniam laukui bei sumažinti magnetovaržos anizotropiją [6,7]. Atlikti ankstesni tyrimai taip pat parodė, kad esant mangano nestechiometrijai galima gauti sluoksnius su aukštesne fazinio virsmo temperatūra bei jautresnius magnetiniam laukui [8]. Kombinuojant legiravimą kobaltu ir mangano nestechiometriją buvo tikimasi, kad užauginus  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_2\text{O}_3$  (LSMCO) sluoksnius, pavyks padidinti šių sluoksnių jautrį magnetiniam laukui bei sumažinti magnetovaržos anizotropiją kambario temperatūroje.

Plonų sluoksnių elektrinės ir magnetinės savybės glaudžiai susijusios ne tik su chemine sudėtimi, bet ir su padėklų prigimtimi. Kitaip negu miltelių pavidalo bandiniuose, sluoksniai dažniausiai turi daugiau defektų. Vienas iš dažniausiai pasitaikančių defektų yra sluoksnių įtempimai [9]. Pagrindinė įtempimų atsiradimo priežastis epitaksiniuose sluoksniuose yra padėklo ir sluoksnio kristalinių gardelių parametrų nesutapimas [10]. Kita vertus, nanostruktūrizuotiems sluoksniams, kurie sudaryti iš chaotiškai pasiskirsčiusių nano dydžio kristalitų, taip pat būdingi įtempimai. Tačiau tokių



įtempimų tiksli atsiradimo priežastis yra neaiški, kadangi tyrimų šioje srityje kol kas trūksta. Viena iš darbo užduočių buvo įvertinti cheminės sudėties ir padėklo prigimties įtaką sluoksnių mikrostruktūrai bei jų elektrinėms ir magnetinėms savybėms.

Poreikis padidinti jautrumą magnetiniam laukui plačiuose magnetinio lauko diapazonuose, paskatino ieškoti naujų medžiagų, skirtų jutikliams. Viena iš galimų potencialių sistemų jutikliuose – hibridinė sistema, kuri galėtų būti sudaryta iš LSMCO ir grafeno sluoksnių. Tokia sistema gali būti potenciali pritaikymui dėl to, kad LSMCO sluoksniui būdinga neigiama magnetovarža, o grafenas pasižymi teigiama. Tokių sluoksnių sujungimas į hibridinę sistemą suteikia galimybę padidinti jutiklio jautrumą magnetiniam laukui.

Lanksti impulsinio injekcinio cheminio nusodinimo iš metolorganinių junginių garų fazės (PI–MOCVD ) technologija yra metodas, kuris leidžia lengvai keisti auginamų sluoksnių cheminę sudėtį, todėl plačiai naudojamas pramonėje. Šiuo atveju, keičiant sluoksnių sudėtį bei pasitelkiant kristalinės struktūros tyrimus galima iširti, kokią įtaką turi kristalinės struktūros pokyčiai elektrinėms ir magnetinėms savybėms, kurios svarbios kuriant magnetinius jutiklius.

Šio darbo tikslas yra užauginti nanostruktūrizuotus ir epitaksinius  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_z\text{O}_3$  ( $x = 0,20 \pm 0,02$ ;  $z = 1,15$ ) sluoksnius, esant kobalto kiekiui  $y$  nuo 0 iki 0,17, PI-MOCVD metodu. Iširti epitaksinių ir nanostruktūrizuotų LSMCO sluoksnių augimo ypatybes bei įvertinti jų įtaką elektrinėms ir magnetinėms savybėms.

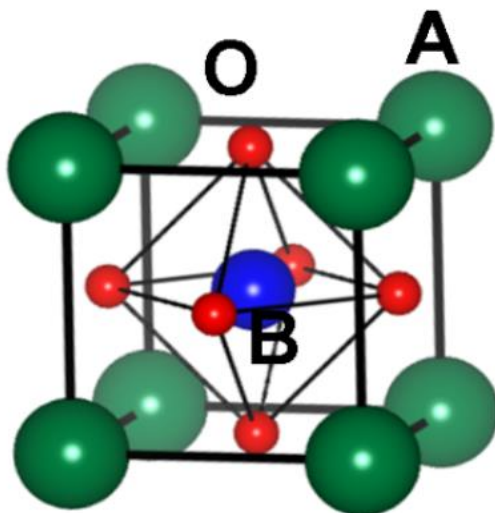
Disertacijos tikslui pasiekti, buvo suformuluoti šie uždaviniai:

1. Užauginti grynafazius nanostruktūrizuotus ir epitaksinius LSMCO sluoksnius PI–MOCVD metodu, esant skirtingam kobalto kiekiui.
2. Nustatyti kobalto kiekio įtaką epitaksinių ir nanostruktūrizuotų LSMCO sluoksnių kristalinei struktūrai, tekstūrai, morfologijai bei elektrinėms ir magnetinėms savybėms.
3. Palyginti LSMO ir LSMCO sluoksnių kristalinės struktūros ypatybes, morfologiją bei elektrines ir magnetines savybes.
4. Iširti LSMCO ir grafeno sluoksnių suderinamumą bei pritaikymo galimybes magnetiniuose jutikliuose.

# 1. LITERATŪROS APŽVALGA

## 1.1. LSMO ir LSMCO kristalinė struktūra

Lantano manganitas (LMO) yra papildomai legiruotas stronciu (pakeičiant dalį lantano) ir kobaltu (pakeičiant dalį mangano). Šis junginys yra artimos perovskitui ( $ABO_3$ ) kristalinei struktūros (1 pav.). Dideli trivalenčiai lantano ( $La^{+3}$ ) ir divalenčiai stroncio ( $Sr^{+2}$ ) jonai užima A katijonų vietas, o mažesni mangano ( $Mn^{+4}/Mn^{+3}$ ) ir kobalto ( $Co^{+2}/Co^{+3}/Co^{+4}$ ) jonai užima B katijonų padėtis ir yra išsidėstę deguonies oktaedro centre [5].



1 pav.  $ABO_3$  perovskito struktūra.

Manganitų struktūra nustatoma apskaičiuojant Goldschmidto suderinamumo faktorių:

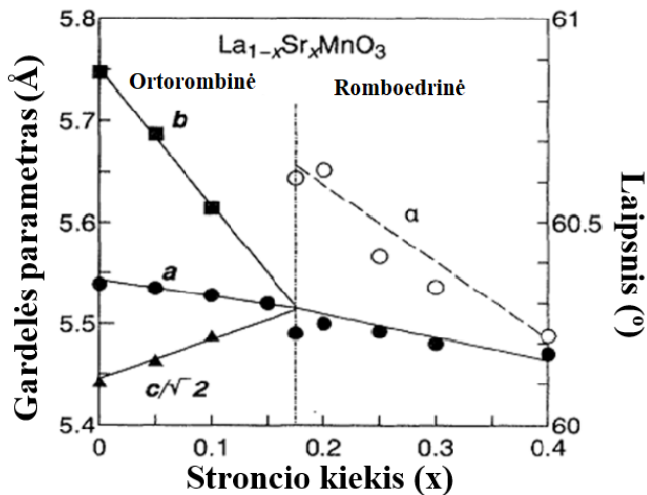
$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1)$$

Kai  $r_A$ ,  $r_B$  ir  $r_O$  yra atitinkamai A, B ir deguonies jonų spinduliai. Perovskito struktūra yra ideali tada, kai stabilumo faktorius ( $t$ ) lygus 1. Įprastai manganitams apskaičiuotas suderinamumo faktorius  $t$  yra nežymiai nutolęs nuo 1 ( $0,89 < t < 1,02$ ), ypač žemesnėse temperatūrose, tada jo kristalinę struktūrą galima priskirti arba romboedrinei, arba ortorombinei simetrijai [11]. Kristalinė struktūra yra iškreipta, esant gardelėse įtempimams, kai suderinamumo faktorius  $t < 1$ . Tokiu atveju katijonas A yra per mažas, kad užpildytų erdvę tarp oktaedrų, o A–O ryšys yra išstempiamas, kitu atveju, kai B katijonas yra per didelis oktaedrinei tuštumai ir B–O ryšys sutrumpėja.

Oktaedrui pasisukus aplink [111] ašį ir esant suderinamumo faktoriui  $0,96 < t < 1$ , junginys aprašomas romboedrine gardele. Tuo tarpu, kai  $t < 0,96$  ir oktaedrui pasisukus aplink [110] ašį, junginys aprašomas ortorombine erdvine grupe (Pbnm). Šiuo atveju B–O–B valentingumo kampas yra sumažėjęs nuo  $180^\circ$  iki  $160^\circ$  [12,13].

Kristalinei struktūrai didelę įtaką daro manganitų ( $\text{LaMnO}_3$ ) legiravimas kitais jonais, pavyzdžiui, dalį lantano pakeičiant stronciu arba dalį mangano pakeičiant kobaltu. Struktūriniai pasikeitimai atsiranda dėl skirtingo katijonų krūvio ir dydžio.

2 paveiksle pateikta LSMO miltelių struktūros fazinė diagrama. Joje matoma, kaip keičiasi gardelės parametras ir kampas tarp Mn–O–Mn ryšio, kai legiruoto stroncio kiekis LSMO junginyje kinta nuo 0 iki 0,4. Fazinis virsmas iš ortorombinės į romboedrinę nustatytas, kai Sr kiekis junginyje yra 0,175. Legiruojančio stroncio kiekis turi įtakos LSMO kristalinei struktūrai. Esant didesniai stroncio kiekiui nei 0,175 kampas tarp mangano ir deguonies jonų didėja, taigi kristalinės gardelės iškraipymai mažėja. Romboedrinės kristalinės struktūros LSMO junginiai pasižymi aukštesne simetrija, nes Mn–O–Mn kampas yra artimas  $180^\circ$  [14,15].

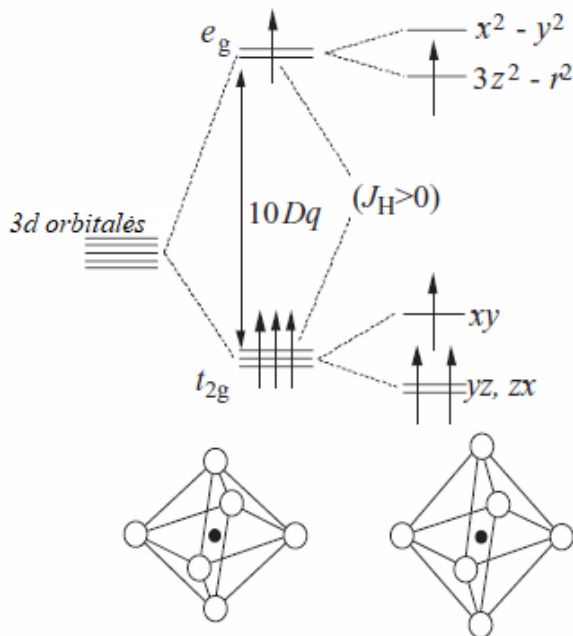


2 pav.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  struktūros fazinė diagrama [14].

Ankstesni tyrimai, kuriuos paskelbė Reshmi ir kiti [16], taip pat parodė, kad legiruojuojant  $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  junginius, kristalinė struktūra išlieka romboedrinė, kai kobalto kiekis kinta iki 0,1. Atlikti Rentgeno difrakcijos tyrimai parodė, kad didėjant kobalto kiekiui, gardelės parametras mažėja. Tokia tendencija susijusi su tuo, kad mažesni  $\text{Co}^{+3}$  (0,55 Å) jonai pakeičia didesnius  $\text{Mn}^{+3}$  (0,65 Å) jonus.

Kiti tyrimai parodė, kad kai kobalto kiekis  $\text{La}_{0,76}\text{Sr}_{0,19}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  junginyje yra didesnis nei 0,4, kristalinė struktūra iš romboedrinės virsta į ortorombinę [17]. Tačiau reiktų paminėti, kad toks virsmas būdingas, kai stroncio kiekis junginyje yra mažesnis nei 0,3 (šiuo atveju 0,19). Kita vertus, kai LSMCO sluoksnyje stroncio kiekis didesnis, net esant didesniam kobalto kiekiui nei 0,4, kristalinė gardelė išlieka romboedrinė [18]. Tokiuose junginiuose kaip manganitai–kobaltitai yra svarbūs tiek Sr, tiek Co kiekiai.

Kitas labai svarbus veiksnys nulemiantis kristalinę struktūrą yra gerai žinomas Jahn-Teller (JT) efektas [19, 20]. Šis efektas lemia kristalinės struktūros deformaciją, kuri pasireiškia dėl  $\text{BO}_6$  oktaedro iškraipymų, atsirandančių dėl  $\text{Mn}^{+3}$  jonų koncentracijos struktūroje. Būtent šis katijonas sudaro skirtingos energijos cheminius ryšius su šešiais deguonies anijonais. Atsiradęs ketvirtas elektronas sudaro skirtingą ryšio ilgį tarp deguonies ir mangano jonų, kuris turi įtakos oktaedro deformacijai.  $\text{Mn}^{+3}$  katijonas turi keturis elektronus d orbitalėse: tris žemesnėse  $t_{2g}$  lygmenyje ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  ir  $d_{zx}$ ) bei vieną aukštesniame  $e_g$  lygmenyje, kadangi deguonis yra silpno lauko ligandas. Cheminio ryšio tarp  $\text{Mn}^{+3}$  ir  $\text{O}^{2-}$  pobūdį lemia vienas elektronas, esantis  $e_g$  lygmenyje. Laisvajam elektronui sąveikaujant su šalia esančiais deguonies jonais,  $e_g$  lygmuo skyla į du lygmenis ir elektronas užima mažesnės energijos būseną ( $3z^2-r^2$ ). Tokiu atveju, oktaedras yra ištempiamas (3 pav.).



**3 pav.**  $\text{MnO}_6$  oktaedro deformacija, atsiradusi dėl JT efekto [19].

Didėjant stroncio kiekiui LSMO junginiuose, stebimas  $MnO_6$  oktaedro deformacijos mažėjimas. Tam įtakos turi padidėjęs  $Mn^{+4}$  jonų kiekis, kuris slopina JT efektą. JT efekto sumažėjimas buvo pastebėtas ir junginiuose su kobaltu. Didėjant kobalto kiekiui LSMCO junginiuose, dalį  $Mn^{+3}$  jonų pakeičia mažesnį jono spindulį bei 6 elektronus paskutiniame lygmenyje turintys  $Co^{+3}$  jonai, kurie ir slopina JT efektą. Dėl sumažėjusio joninio spindulio, sumažėjo ir ryšio ilgis tarp B katijono ir deguonies anijono, taigi Goldschmidto suderinamumo faktorius priartėja prie 1. Tokiu atveju kristalinė gardelė tampa taisyklingesnė [17, 21].

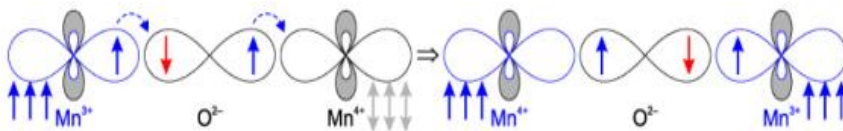
Kitas labai svarbus faktorius, turintis įtakos kristalinei gardelei yra deguonies vakansijos. Gardelės parametras didėja, didėjant deguonies vakansijų koncentracijai LSMO junginiuose [22]. Buvo nustatyta, kad esant deguonies trūkimui, pasikeičia  $Mn^{+3}$  ir  $Mn^{+4}$  jonų santykis – atsiranda daugiau  $Mn^{+3}$  jonų, nes prarandama dalis deguonies anijonų. Kadangi skirtingo valentingumo mangano jonų su deguonimi ryšio ilgis skiriasi, tai keičiasi ir Goldschmidto suderinamumo faktorius. Kristalinė gardelė tampa simetriška ir dominuoja romboedrinė struktūra. Kiti tyrimai parodė, kad kobaltu legiruotuose LSMO junginiuose, paprastai sunku išlaikyti deguonies stochiometrija. Priklausomai nuo Co kiekio vyrauja arba deguonies vakansijos, arba deguonies perteklius. Buvo nustatyta, kad deguonies vakansijų koncentracija didėja, didėjant kobalto kiekiui [23].

## 1.2. LSMO ir LSMCO elektrinės ir magnetinės savybės

Magnetinėms ir elektrinėms savybėms įtaką daro skirtingos mangano jonų sąveikos. 3d orbitaleje esantys elektronai yra veikiami dvigubos mainų ir supermainų sąveikos [24].

$Mn^{+3}$  ir  $Mn^{+4}$  jonai nėra šalia vienas kito, nes jie yra apsupti deguonies anijonų. Elektrinį laidumą ir feromagnetizmą galima paaiškinti naudojantis dviguba mainų sąveikos teorija [25]. Pamatinis LMO junginys yra nelaidus elektrai ir antiferomagnetikas. Legiruoti stronciu LMO junginiai tampa elektrai laidžiais feromagnetikais. Taip atsitinka dėl to, kad turi susidaryti nesukompensuotas elektrinis krūvis, todėl legiruojant  $Sr^{+2}$  jonais, dalis  $Mn^{+3}$  jonų tampa  $Mn^{+4}$ . Taigi, legiruoti junginiai pasižymi mišriu valentingumu. Manganituose  $Mn^{+3}$  jono elektroninė konfigūracija yra  $t_{2g}^3 e_g^1$ , o  $Mn^{+4}$  –  $t_{2g}^3 e_g^0$ . Visų trijų  $t_{2g}$  elektronų sukiniai yra visada nukreipti ta pačia kryptimi dėl Hund'o taisyklės – suminis sukinyvis S yra lygus 3/2. Ketvirtojo  $e_g$  elektrono energija būna mažiausia, esant jo sukiniui S – 1/2. Bendras  $Mn^{+3}$  jonų sukinyvis S lygus 2. Junginyje didėjant  $Mn^{+4}$  (S=3/2) jonų kiekiui, keičiasi tuo pačiu ir magnetinės bei elektrinės savybės. Magnetinė sąveika per deguonies anijoną

tarp šalia esančių  $Mn^{+4}$  ( $S=3/2$ ) ir  $Mn^{+3}$  ( $S=2$ ) jonų yra kitokia lyginat su tarp dviejų  $Mn^{+3}$  jonų vykstančia sąveika. Kita vertus,  $Mn^{+4}$  ir  $Mn^{+3}$  jonai per deguonies joną turi galimybę keistis silpniau surištais  $e_g$  elektronais. Tokiu atveju, vyksta krūvio mainai tarp mangano jonų, turinčių skirtingą krūvį. 4 paveiksle pavaizduotas elektrono šuolis iš deguonies 2p orbitalės į tuščią  $Mn^{+4}$   $e_g$  orbitalę ir  $Mn^{+3}$   $e_g$  elektrono šuolis į tuščią, ką tik atsiradusią, deguonies vakansiją 2p orbitalėje. Tokios sąveikos metu elektronas nekeičia savo sukinių dėl dvigubų mainų, taigi šiuo atveju junginys pasižymi feromagnetinėmis savybėmis ir padidėjusiu elektriniu laidumu [26].



**4 pav.** Dvigubų mainų sąveika tarp  $Mn^{+3}$  ir  $Mn^{+4}$  jonų per deguonies anijono orbitalę. Pavaizduota sąveika – feromagnetinė, tarpininkaujant keliaujančiam  $Mn^{+3}$  elektronui [27].

Elektrono šuolio tikimybė tarp skirtingų orbitalių priklauso nuo jonų magnetinių momentų kampo:

$$t = t_0 \cdot \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2)$$

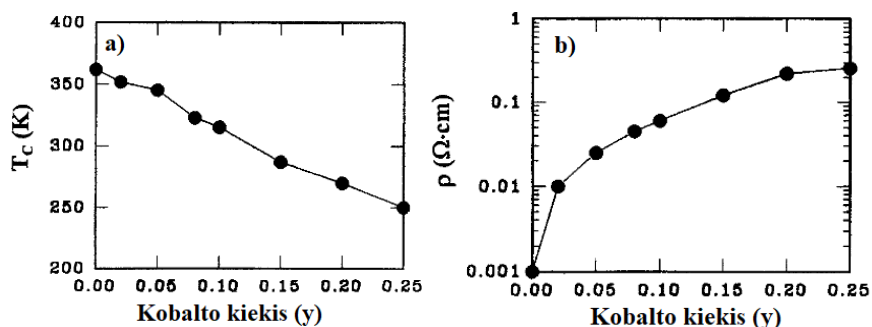
Kai  $t$  – pernašos tikimybė,  $\theta$  – kampas tarp magnetinių momentų. Iš formulės galima pastebėti, kad laidumą bei magnetinės savybės lemia kampas  $\theta$ . Taigi, kai kampas  $\theta = 0$ , junginys yra feromagnetikas, o kai  $\theta = \pi$  – antiferomagnetikas [28].

Kita sąveika, turinti įtakos tiek elektrinėms, tiek magnetinėms savybėms, yra supermainų sąveika [29]. Ši magnetinė sąveika vyksta tarp kaimyninių magnetinių katijonų, tarpininkaujant ryšį sudarančiam deguonies jonui, tačiau realus krūvio perdavimas šiuo atveju nevyksta. Kadangi d orbitalės gali būti skirtingos orientacijos bei konfigūracijos, todėl gali vykti ir skirtingi supermainų sąveikos tipai: feromagnetinės (FM) arba antiferomagnetinės (AF). Šį tipą nulemia katijonų orbitalių sąveika su deguonimi:

1. Sąveika tarp dviejų pusiau užpildytų skirtingus sukinius turinčių  $e_g$  orbitalių – stipri antiferomagnetinė;
2. Sąveika tarp dviejų skirtingų sukinių  $t_{2g}$  orbitalių – silpna antiferomagnetinė (AF).
3. Sąveika tarp skirtingus sukinius turinčių vienos pusiau užpildytos  $e_g$  ir  $t_{2g}$  (kai  $e_g$  tuščia) orbitalių – feromagnetinė (FM).

LMO yra puikus AF izoliatoriaus junginio pavyzdys, kuriame vyksta supermainų sąveika tarp  $Mn^{+3}-O^{-2}-Mn^{+3}$  jonų orbitalių ( $e_g-2p-e_g$ ), o LCMO yra FM izoliatoriaus pavyzdys, kaip feromagnetinės supermainų sąveikos tarp  $Mn^{+4}-O^{-2}-Co^{+2}$  jonų orbitalių ( $t_{2g}-2p-e_g$ ). [30, 31].

Vyraujančioms sąveikoms didelę įtaką turi legiravimas. Literatūroje plačiai aptartas elektrinių ir magnetinių savybių pokytis nuo A pozicijoje esančių elementų koncentracijos. Tuo tarpu, manganitų legiravimas B padėtyje nėra plačiai išnagrinėtas. Vienas iš galimų elementų legiravimui B padėtyje gali būti kobaltas. Nors šis elementas turi net kelis oksidacijos laipsnius ( $Co^{+3}$ ,  $Co^{+4}$ ), manganitų–kobaltitų junginiuose dominuoja  $Co^{+3}$ . Pakeitus dalį mangano kobaltu – LSMCO elektrinės savybės keičiasi, nes kitaip negu mangano jonai, kobalto jonai pasižymi aukšto sukinio padėtimi. 5 paveiksle pavaizduota Kiuri temperatūros ( $T_C$ ) (a) ir elektrinės varžos kambario temperatūroje (b) priklausomybė nuo kobalto kiekio. Didėjant kobalto kiekiui atitinkamai mažėja  $T_C$ . Pakeičiant dalį mangano kobaltu keičiasi elektrines savybes. Kaip matome, 5 (b) paveiksle elektrinė varža didėja, didėjant kobalto kiekiui. Kobaltas nutraukia  $Mn^{+3}-O-Mn^{+4}$  ryšį ir tuo pačiu sumažina elektronų perėjimą iš vienos orbitalės į kitą, slopindamas dvigubų mainų sąveiką, kuri taip pat turi įtakos ne tik metališkosioms savybėms, bet ir feromagnetinėms [32].



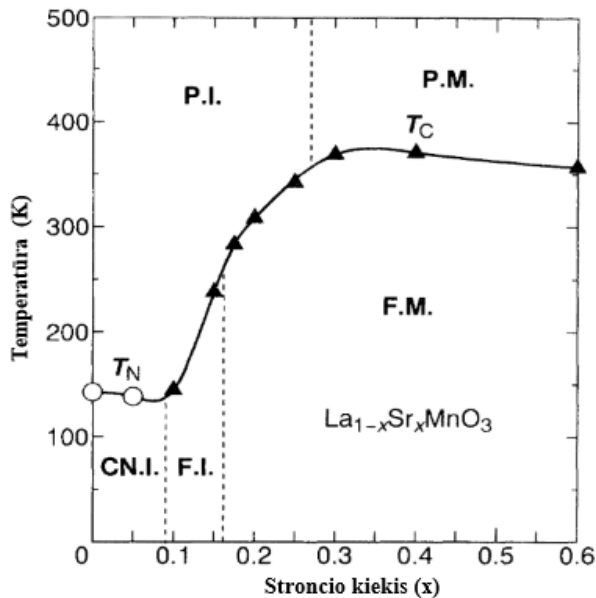
**5 pav.**  $La_{0.67}Sr_{0.33}Mn_{1-y}Co_yO_3$  junginio Kiuri temperatūros  $T_C$  (a) ir elektrinės varžos kambario temperatūroje (b) priklausomybės nuo kobalto kiekio [32].

### 1.3. LSMO ir LSMCO fazinės diagramos

Įvairūs manganitai yra magnetinės medžiagos, kurioms būdingas fazinis virsmas iš FM į paramagnetinę (PM) būseną. Kita vertus, šie junginiai pasižymi skirtingomis elektrinėmis savybėmis – metališkosiomis, izoliacinėmis. Tokias savybes apsprendžia ankstesniuose poskyriuose minėtos sąveikos bei legiravimui parinkti elementai. Pamatinis junginys

LaMnO<sub>3</sub> pasižymi AF savybėmis bei yra nelaidus elektrai. Tačiau, legiruojant divalenčiais atomais (Sr<sup>+2</sup>, Ca<sup>+2</sup>), kurie pakeičia dalį trivalenčio lantano, junginys tampa elektrai laidžiu FM. Įvedus divalenčių atomų, turėtų susidaryti nesukompensuotas elektrinis krūvis, dėl to dalis Mn<sup>+3</sup> jonų tampa Mn<sup>+4</sup> jonais, išlaikant teigiamo ir neigiamo krūvio pusiausvyrą. Kita vertus, kokia sąveika dominuos junginyje apsprendžia šie veiksniai: temperatūra, legiravimas, įtempimai ir forma [14].

6 paveiksle pavaizduota LSMO junginio elektrinė ir magnetinė fazinė diagrama, kurioje matome T<sub>C</sub> priklausomybę nuo stroncio kiekio x. Esant žemesnei temperatūrai nei T<sub>C</sub> LSMO junginiams būdingos šios trys fazės: orientuotų sukinių izoliatorius (CN.I), feromagnetinis izoliatorius (FI) arba feromagnetinis metalas. Tuo tarpu esant aukštesnei temperatūrai nei T<sub>C</sub>, tokiam junginiui bus būdingos paramagnetinio izoliatoriaus (PI) arba paramagnetinio metalo fazės [28].

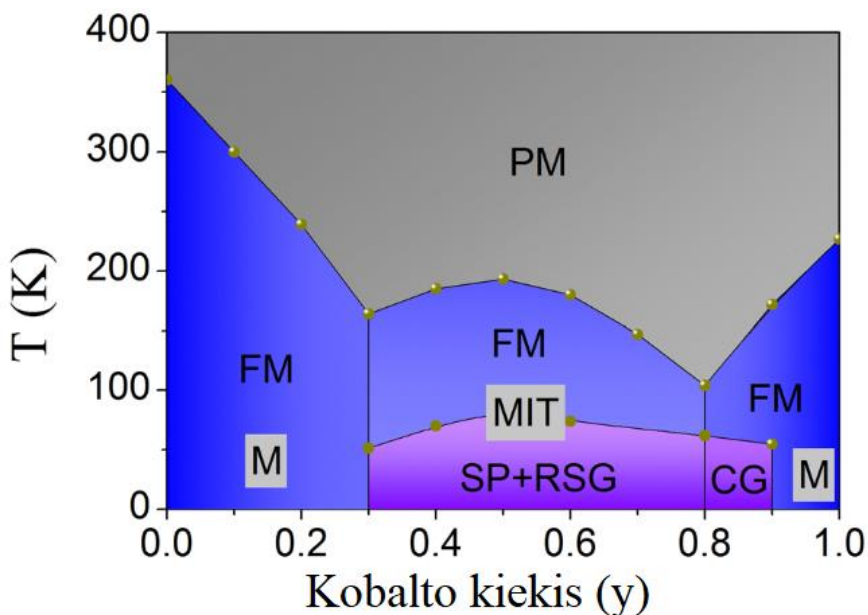


6 pav. La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> junginio elektrinė ir magnetinė fazinė diagrama [14].

7 paveiksle pateikta La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>Mn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> junginio magnetinė fazinė diagrama, kurioje pavaizduotas „metalas-izoliatorius“ virsmas ir T<sub>C</sub> priklausomybė nuo kobalto kiekio junginyje. Šioje diagramoje galima išskirti du svarbius taškus, kai kobalto kiekis yra 0,3 ir 0,8. Tuomet pasiekiamas mažiausias T<sub>C</sub>. Šiuos fazinius virsmus galima susieti su manganitų junginiuose dominuojančiomis dvigubų mainų ir supermainų sąveikomis. Didėjant kobalto kiekiui LSMCO junginyje, šios sąveikos yra slopinamos, taigi tuo



pačiu keičiasi ir magnetinės bei elektrinės savybės. Kita vertus, didėjant kobalto kiekiui ( $y$ ) nuo 0,3 iki 0,5 ir nuo 0,8 iki 1, fazinio virsmo temperatūra didėja, tai galima susieti su tuo, kad pradeda dominuoti dvigubų mainų ir supermainų sąveikos tarp  $\text{Co}^{+3}\text{-O-Co}^{+4}$  bei  $\text{Co}^{+3}\text{-O-Co}^{+3}$ . Iš fazinės diagramos galima daryti išvadą, kad sąveika tarp mangano jonų yra stipresnė lyginant su sąveika tarp kobalto jonų, nes junginio  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$   $T_C$  daug didesnė lyginant su  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$   $T_C$  [6].



**7 pav.**  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$  junginio magnetinė fazinė diagrama. SP – supermagnetinė būseną, PM – paramagnetinė būseną, CG – klasterinis stiklas, FM – feromagnetinė būseną, RSG – stiklo būseną, MIT – „metalas-izoliatorius“ būseną, M – metališkoji būseną [6].

#### 1.4. Magnetovaržinės savybės

Manganitų elektrinė varža sumažėja, juos paveikus stipriu magnetiniu lauku, nes mangano sukinių orientuojasi viena kryptimi net esant didesnei nei Kiuri temperatūrai. Toks reiškinys žinomas kaip magnetovaržos efektas (MR). Manganitų junginiuose MR yra neigiama, nes jų elektrinė varža mažėja, veikiant magnetiniu lauku. Magnetovaržai apskaičiuoti naudojama ši formulė [14]:

$$\text{MR} = \frac{R_B - R_0}{R_0} \cdot 100 \% \quad (3)$$

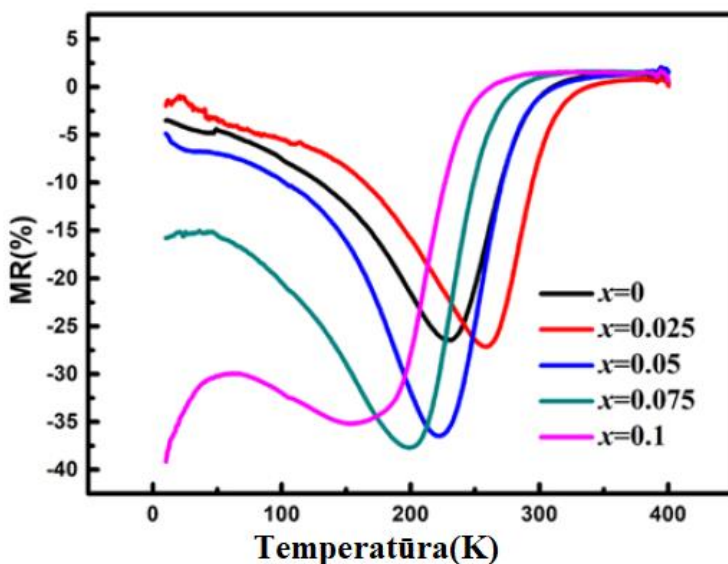
kai  $R_B$  yra varža magnetiniame lauke,  $R_0$  – varža be magnetinio lauko.

Manganitų oksidus paveikus išoriniu magnetiniu lauku, jie pasižymi pakankamai didele magnetovarža lyginant su kitais puslaidininkiais ar metalų oksidais ( $\sim 1\%$ ). Tai lemia manganitų oksidų krūvininkų tankio priklausomybę nuo magnetinio lauko. O ypač didelėmis magnetovaržos reikšmėmis pasižymi manganitai, esant PM–FM fazinio virsmo temperatūrai, kuri svyruoja pakankamai plačiose ribose (nuo 100 K iki 350 K). Manganitų junginiams būdingas milžiniškosios magnetovaržos reiškinys (angl. *colossal magnetoresistance* (CMR)), kai MR vertės gali siekti net iki 100 %, tuo tarpu gigantiškos magnetovaržos (angl. *gigantic GMR*) vertės neviršija net 20 % [19, 33].

Polikristaliniai LSMO sluoksniai yra tinkamiausi pritaikymui. Nors epitaksiniai sluoksniai pasižymi didesne MR verte, tačiau buvo pastebėta, kad polikristalinių sluoksnių MR vertės yra pakankamai didelės platesniuose tiek temperatūrų, tiek magnetinio lauko dydžio diapazonuose.

Vertėtų paminėti, kad dažnai MR verčių dydžius apsprendžia magnetinio srauto tankis. Polikristalinių manganitų junginių MR yra tiriamas skirtinguose magnetiniuose laukuose: silpno (iki 0,5 T) ir stipraus. Kita vertus, silpno lauko magnetovarža (LFMR) būdinga tik polikristalinių manganitų sluoksniams arba epitaksiniam sluoksniams, kurie turi defektų. LFMR reiškinį nulemia tarpkristalinės ribos, kurios veikia kaip tunelinės sandūros [34].

Magnetovaržos vertė priklauso nuo Kiuri temperatūros. Pastebėta, kad didžiausia magnetovaržos vertė gaunama, kai  $T_C$  yra žemesnė nei kambario temperatūra (100K – 150K). Manganitus legiruojant pareinamaisiais elementais (Fe, Co, Cu ir kt.) yra keičiami  $Mn^{+3}-O^{2-}-Mn^{+4}$  ryšiai, taigi galima gauti  $T_C$  vertę žemesnėse temperatūrose, bet tuo pačiu, išlaikyti didelę MR [36]. Reshmi su bendraautoriais [16] atliko tyrimą, kuriame buvo  $La_{0,67}Sr_{0,33}Mn_{1-x}Co_xO_3$  junginiuose keičiamas kobalto kiekis atitinkamai 0,03 ir 0,1 bei atlikti magnetovaržos matavimai. Tyrimas parodė, kad aukštesnė MR vertė buvo gauta, legiruojant manganitą 0,1 kobaltu ( $\sim 21\%$ ), kai magnetinis laukas 5 T. 8 paveiksle pavaizduota LSMCO junginių magnetovaržos priklausomybė nuo temperatūros ( $B = 2T$ ). Matoma, kad magnetovaržos vertė didėja, didėjant kobalto kiekiui junginyje ir yra mažiausia – nelegiruotame LSMO [35]. Taigi, tokie rezultatai parodė, kad kobalto įterpimas į kristalinę gardelę gerina magnetovaržines savybes.



**8 pav.**  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  junginio magnetovaržos priklausomybė nuo temperatūros, kai magnetinis laukas 2T [35].

### 1.5. Plonų sluoksnių auginimo mechanizmai

Auginant plonus sluoksnius, jų savybėms didelę įtaką daro augimo mechanizmas. Plonų sluoksnių formavimosi metu vyksta įvairūs fizikiniai procesai: adsorbicija, desorbicija, difuzija, salelių formavimasis bei jų jungimasis, kurie gali paveikti sluoksnio struktūrą. Sluoksniai gali būti sintetinami tiek fizikiniu, tiek cheminiu būdu. Šiais metodais medžiagos yra paverčiamos į dujinę fazę ir yra pernešamos nuo šaltinio iki vietos, kur kondensuojasi arba vyksta cheminė reakcija (skilimas). Atskriejantys atomai prie padėklo yra veikiami Van der Valso jėgų bei yra adsorbuojami, nors pakankamai turintys energijos atomai gali atitrūkti nuo padėklo (desorbicija). Kitoje stadijoje vyksta adsorbuotų atomų difuzija padėklo paviršiuje ir pradeda formuotis sluoksnis. Nuo paviršinės jėgos tarp medžiagos ir padėklo, priklauso, koks bus sluoksnio augimo mechanizmas (Frank-van der Merwe, Volmer-Weber arba Stranski-Krastanov) [37]:

- Frank-van der Merwe – dar kitaip vadinamas 2D (dvimačiu) formavimusi dėl savo susidarymo principo. Nusodinimo metu, išgaravusios medžiagos atomai, susikondensavę ant padėklo paviršiaus, sudaro didesnes energijos ryšius su padėklu negu tarpusavyje. Tokiu atveju paviršiuje formuosius sluoksnis x ir y kryptimis

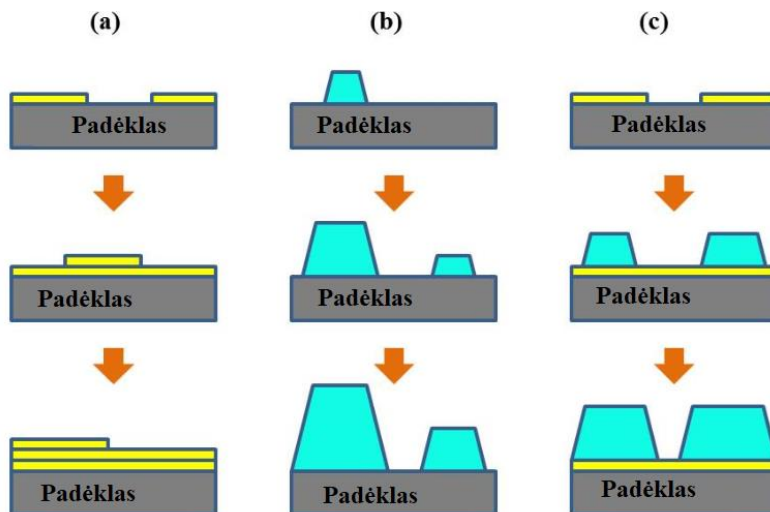
(plokštumoje). Iš pradžių atomai užpildo pirmąjį sluoksnį ir tik tuomet pradeda formuotis antrasis sluoksnis (9 pav. a) „sluoksnis po sluoksniu“. Dėl tokio formavimosi susidaręs sluoksnis yra lygus, o jo šiurkštumas dažniausiai neviršija padėklo šiurkštumo. Toks augimo mechanizmas būdingas epitaksinių sluoksnių nusodinimui, kurie atkartoja padėklo kristalinę struktūrą. Sluoksnio augimas paprastai vyksta lėtai.

- Volmer-Weber –

Šiuo atveju sluoksnių formavimasis vyksta dėl didesnių atominių ryšio energijų tarp adsorbuotų atomų, lyginant su paviršiaus energijomis tarp atomo ir padėklo. Toks sluoksnio susidarymas dar kitaip gali būti vadinamas 3D augimu. Tokiu būdu atomai linkę jungtis tarpusavyje į saleles (9 pav. b). Ištinis sluoksnis susidaro nusėdus didesniai medžiagos kiekiui, kuris reikalingas, kad atskiros salelės susijungtų ir sudarytų vientisą sluoksnį. Tokio augimo mechanizmo sluoksnių paviršius paprastai yra šiurkštus. Šis procesas būdingas, esant dideliame augimo greičiui.

- Stranski-Krastanov –

Šis sluoksnių augimo mechanizmas yra mišrus, nes jį sudaro ir 2D, ir 3D formavimosi procesai. Pirmiausia vyksta 2D sluoksnio augimas, kai paviršiaus adsorbuoti atomai sudaro vientisą medžiagos sluoksnį. Tada medžiaga pradeda kondensuotis arba skilti nebe ant padėklo, o jau ant susidariusio 2D sluoksnio. Tokiu atveju atomai nebeturi kontakto su padėklu – pasikeičia jų paviršinės jėgos ir prasideda 3D salelių sluoksnio formavimasis (9 pav. c).



**9 pav.** Sluoksnių auginimo mechanizmo principinės schemas: a) Frank– van der Merwe; b) Volmer–Weber ir c) Stranskio ir Krastanovo [37].

Sluoksnių augimo mechanizmas nulemia sluoksnių tankį ir kitas savybes. Jis glaudžiai susijęs su augimo proceso kinetika bei medžiagos perneša. Auginant vientisą sluoksnį reikia mažiau nusodinamos medžiagos. 3D augimo mechanizmo metu paprastai sluoksnio tankis yra mažesnis. Kadangi formuojasi tarpusavyje nesusijungusios salelės, jos turi įtakos tokioms savybėms kaip elektrinė varža. Kita vertus, elektrinis laidumas išauga, kai susiformavusios salelės pradeda jungtis tarpusavyje ir sudaro vientisą sluoksnį.

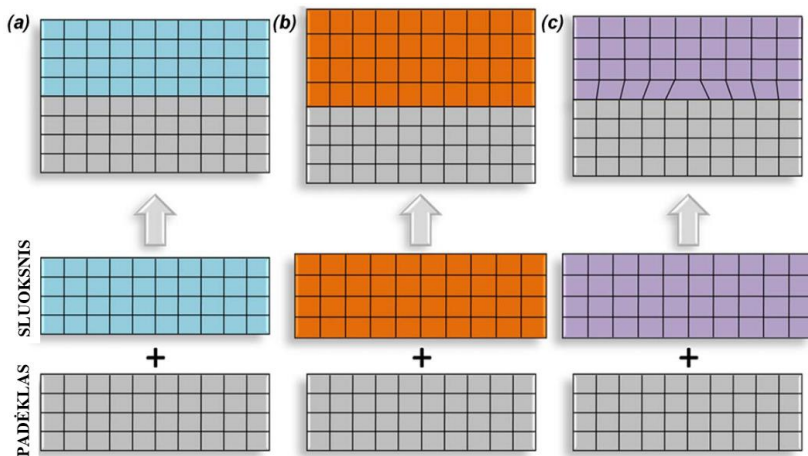
## 1.6. Epitaksiniai ir polikristaliniai sluoksniai

Plonų sluoksnių augimas priklauso nuo tokių parametrų kaip augimo greitis, temperatūra, slėgis [38]. Kontroliuodami šiuos parametrus, galime gauti tam tikrą auginamos medžiagos mikrostruktūrą. Vienas iš dažniausiai pasitaikančių sluoksnių augimo tendencijų – epitaksinis. Epitaksija apibūdina tokio pobūdžio augimą, kai sluoksnio kristalinė gardelė atkartoja padėklo kristalinę struktūrą. Tokiu atveju labai svarbu, kad auginamos medžiagos ir padėklo kristalinių gardelių nesutapimas būtų pakankamai mažas (10 pav. a)). Tik tokiu atveju bus įmanoma užauginti epitaksinį sluoksnį. Jeigu vyksta tipinis “sluoksnis po sluoksnio” augimas, ant monokristalinio padėklo gaunamas monokristalinis sluoksnis. Kita vertus, net ant monokristalinio padėklo gali formotis sluoksnis iš atskirų kristalitų, kurie atkartoja padėklo kristalinę struktūrą bei yra orientuoti jo atžvilgiu. Toks polikristalinis sluoksnis yra irgi epitaksinis, kuriam būdingas mažas kampas tarp susidariusių kristalitų. Tačiau ne visada auginant sluoksnį, pavyksta gauti tvarkingai orientuotą mikrostruktūrą padėklo atžvilgiu. Kadangi, esant dideliame nesutapimui su padėklu arba pasirinkus polikristalinį padėklą, užauginto sluoksnio kristalitai bus chaotiškai orientuoti. Tokiuose polikristaliniuose sluoksniuose susidaro ne tik maži, bet ir dideli kampai tarp kristalitų.

Be šių paminėtų faktorių auginamų sluoksnių mikrostruktūrai didelę įtaką daro ir sluoksniuose esantys įtempimai. Jie gali atsirasti dėl padėklo ir sluoksnio gardelių nesutapimo bei skirtingo terminio plėtimosi koeficientų (CTE) [39].

Ankstesniuose skyreliuose buvo aptarta, kad kristalinė struktūra nulemia elektrines ir magnetines savybes. Auginant epitaksinius sluoksnius yra labai svarbu pasirinkti tinkamus padėklus, nes gali atsirasti tam tikri įtempimai tarp kristalinio padėklo ir sluoksnio. Egzistuoja dvi įtempimų rūšys, kurios atsiranda dėl kristalinių gardelių nesutapimo. Kai padėklo kristalinė gardelė yra mažesnė negu auginamo sluoksnio pasireiškia įtempimas dėl suspaudimo

(10 pav. b)). Kita vertus, kai padėklo kristalinė gardelė yra didesnė už sluoksnio kristalinę gardelę, atsiranda įtempimas dėl tempimo (10 pav. c)). Esant nežymiam nesutapimui tarp padėklo ir sluoksnio, sluoksnis dažniausiai atkartoja padėklo kristalinę struktūrą. Toks sluoksnis vadinamas epitaksiniu. Kita vertus, kai padėklo ir auginamos medžiagos kristalinė gardelė labai skiriasi – sluoksnis bus polikristalinis. Esant dideliam skirtumui tarp pasirinkto padėklo ir sluoksnio formuosis salelės (Volmer-Weber augimo mechanizmas). Tokiame sluoksnyje dominuos įtempimas dėl tempimo. Reiktų paminėti, kad toks tempimas būdingas storesniems sluoksniams. Kitas pasitaikantis įtempimas yra suspaudimo. Jis pasireiškia jau pirminėje sluoksnio formavimosi stadijoje. Šio įtempimo kilmė susijusi su auginamos medžiagos ir padėklo paviršių nesutapimu.



**10 pav.** Kristalinės gardelės įtempimo rūšys: a) nėra, b) suspaudimo c) tempimo [40].

Įtempimai plonuose sluoksniuose atsiranda ir dėl skirtingos šiluminio plėtimosi koeficiento (CTE) reikšmės tarp auginamo sluoksnio ir padėklo. CTE labai svarbi sluoksnio auginimo temperatūra. Pavyzdžiui, tos pačios medžiagos šiluminio plėtimosi koeficientas kambario temperatūroje ir prie 750 °C gali kardinaliai skirtis. Aukštoje temperatūroje sluoksnio ir padėklo gardelės parametras gali būti panašaus dydžio, tačiau dėl skirtingų CTE verčių kambario temperatūroje reikšmingai skirtis. Tokiu atveju, aušinant sluoksnis sutrūkinės ir nebus gaunamas vientisas sluoksnis. Renkantis padėklus būtina atkreipti į CTE vertes. LSMCO junginiuose didėjant kobalto kiekiui, kuris pakeičia dalį mangano, šiluminio plėtimosi koeficientas didėja, tačiau jis labai priklauso ir nuo nusodinimo temperatūros. Didinant auginimo temperatūrą, LSMCO sluoksnio CTE mažėja.

Auginant LSMO sluoksnius ant polikristalinių padėklų elektrinės savybės glaudžiai susijusios su esančiais kristalinės gardelės įtempimais, kuo jie didesni, tuo metalo–izoliatoriaus fazinio virsmo temperatūra bus mažesnė [41]. Tokią priklausomybę galima susieti ir su tuo, kad mažesni kristalantai sudaro padidina defektų kiekio koncentraciją, kurie taip pat turi įtakos kristalinės gardelės deformacijai. Kita vertus, polikristaliniams sluoksniams žemesnėse temperatūrose pasireiškia didesnis magnetovaržos efektas lyginant su epitaksiniais sluoksniais, nors elektrinė varža epitaksinuose sluoksniuose yra mažesnė [42].

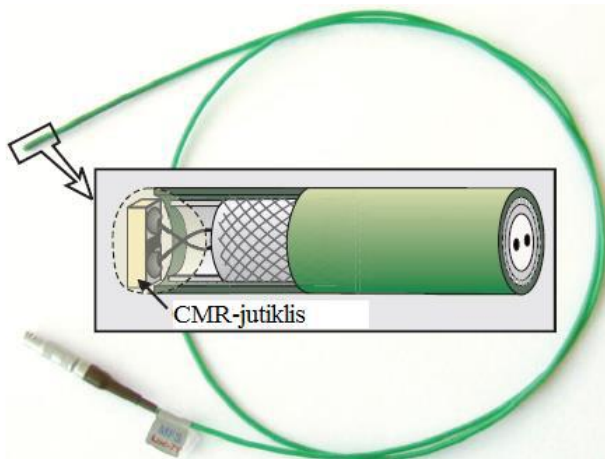
### 1.7. Manganitų sluoksnių pritaikymas

Ploni manganitų sluoksniai pasižymi unikaliomis elektrinėmis ir magnetinėmis savybėmis. Dėl šių savybių, manganitų junginiai gali būti panaudojami, kuriant įvairius elektroninius ir magnetinius prietaisus. Kadangi, keičiant manganitų sudėtį bei legiravimo elementus, galima keisti tiek magnetines, tiek elektrines savybes, galima šiuos sluoksnius panaudoti kuriant tiek magnetines laikmenas, tiek jutiklius, tiek kitus prietaisus. Taip pat didelis susidomėjimas atsirado manganitų pritaikymui spintronikoje ir feroelektromagnetuose.

Elektrinių ir magnetinių prietaisų kūrime labai svarbu valdyti ne tik elektrono krūvį, bet ir jo sukinių, tai yra medžiagos įmagnetėjimą. Spintronikos prietaisuose labai svarbu pagaminti ne tik kokybiškus medžiagų sluoksnius, bet tuo pačiu lengvai keisti tiek elektrines, tiek magnetines savybes. LSMO junginiai yra tuo ir patrauklūs, kadangi juos veikiant magnetiniu lauku, keičiasi elektrinės savybės. Vienas iš pavyzdžių galėtų būti tokia sandūra: viršutinis sluoksnis paramagnetikas ( $\text{SrTiO}_3$ ), vidurinis – feroelektrikas ( $\text{PbZr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8}\text{O}_3$ ), o apatinis – CMR medžiaga (LSMO). Ši sandūra gali būti naudojama kuriant nepastoviųjų feroelektrinių lauko efekto matavimo įrenginiuose [43].

Manganitų sluoksniai plačiai naudojami kuriant milžiniškosios magnetovaržos B skaliarinius jutiklius, kurie pasižymi gebėjimu išmatuoti magnetinio lauko dydį gana mažuose tūriuose. Būtent manganitai gali būti pritaikyti kuriant šiuos prietaisus dėl mažos magnetovaržos anizotropijos net esant dideliame magnetiniam laukui. Tokio tipo sensoriai naudojami tirti elektrodinaminius procesus bei matuoti magnetinio lauko pasiskirstymą nedestruktyvio impulso lauko magnetuose. Pagrindinis veikimo principas, tai elektrinės varžos kitimas manganito sluoksnyje, jį veikiant išoriniu magnetiniu lauku. Kadangi, manganitų varža priklauso ne vien nuo veikiamo magnetinio lauko, bet ir temperatūros, kuriant prietaisus reikia atsižvelgti ir į

manganito sluoksnio fazinio virsmo bei Kiuri temperatūras [44, 45]. 11 paveiksle pavaizduota 3D CMR-B skaliarinio jutiklio schema su laido nuotrauka.



**11 pav.** 3D CMR-B-skaliarinio jutiklio skerspjūvio schema su laido nuotrauka [45].

Atrastas CMR efektas retųjų žemių elementų junginiuose leidžia juos panaudoti kuriant tokius prietaisus kaip magnetinio lauko jutiklius ar magnetinius įrašymo prietaisus. Tokiems įrenginiams būtini aukštos kokybės sluoksniai, kurių fazinio virsmo temperatūra sutaptų su Kiuri temperatūra. Užauginto epitaksinio  $\text{La}_{0,66}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$  sluoksnio ant  $\text{SrTiO}_3$  padėklo  $T_C$  sutampa su fazinio virsmo temperatūra, taigi toks sluoksnis gali būti pritaikytas kuriant kambario temperatūros magnetinius prietaisus [46].

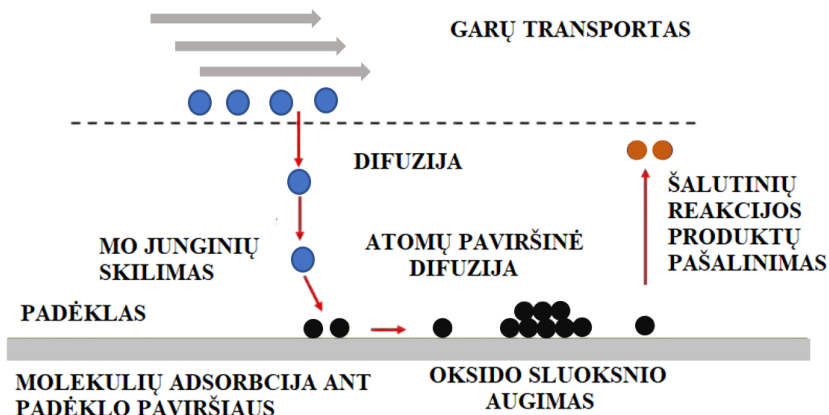


## 2. EKSPERMENTINĖ DALIS

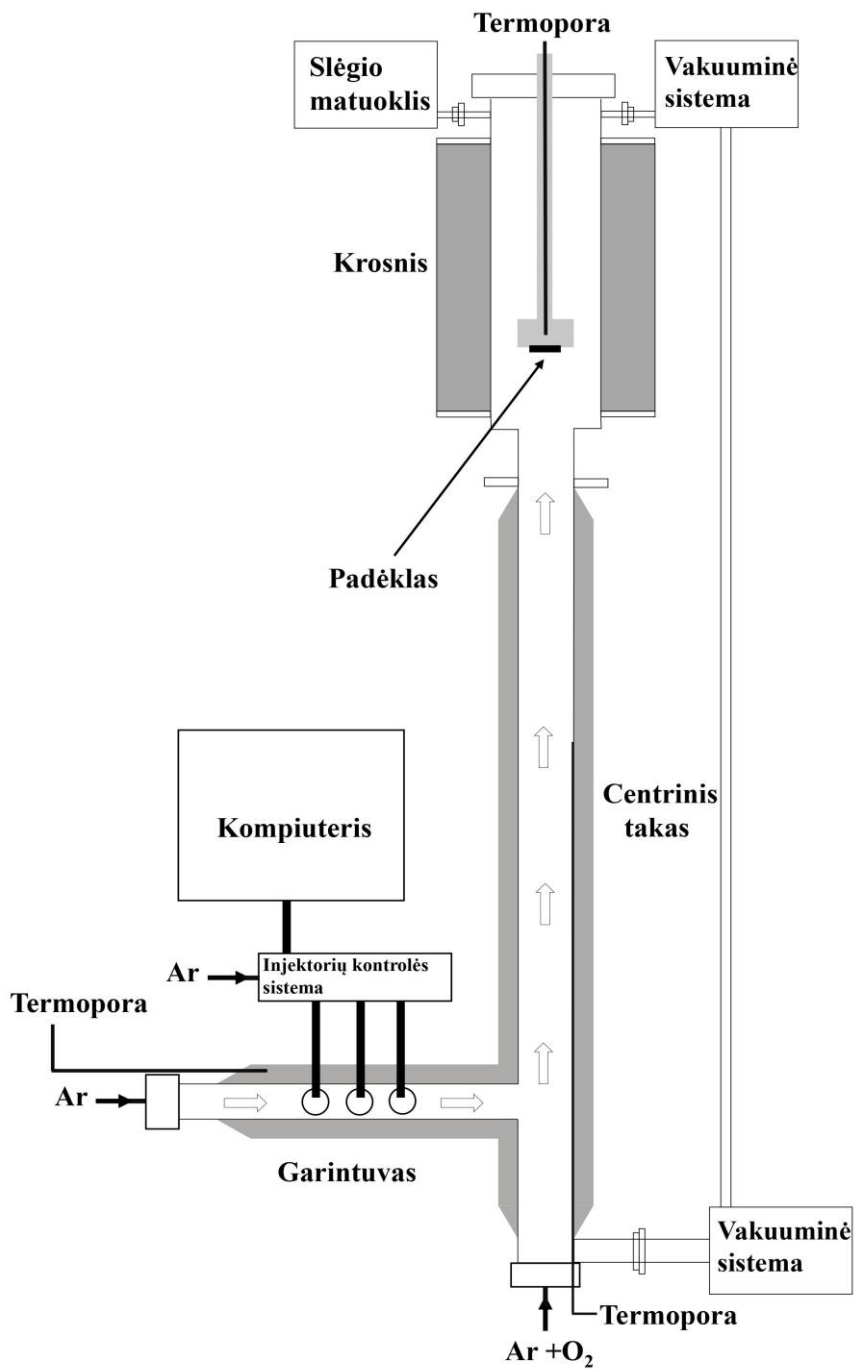
### 2.1. PI-MOCVD auginimo technologija

Cheminis nusodinimas iš garų fazės (CVD) yra naudojamas plonųjų sluoksnių auginimui. Šio metodo privalumai, lyginant su fizikiniais metodais, kad nėra sudėtinga kontroliuoti daugiakomponenčių oksidų sluoksnių sudėtį bei jų augimo greitį, storį.

Impulsinis injekcinis cheminis nusodinimas iš metalorganinių junginių garų fazės (PI-MOCVD) yra modifikuotas CVD metodas. Šio proceso principas: pradžioje lakūs metaloorganiniai junginiai yra ištirpinami organiniame tirpiklyje ir gautas tirpalas supilamas į buteliuką, kuris yra sujungiamas su injektoriumi. Kompiuteryje esančia programa valdomas prijungtas injektorius mikrodozėmis (3–4 mg) įpurškia tirpalą į įkaitintą garintuvą. Kadangi, garintuve yra sudaromas vakuumas, tirpalas išgaruoja. Susidarę garai argono srautu yra nešami iki aukštos temperatūros įkaitintų padėklų, kur vyksta cheminė skilimo reakcija ir pradeda formotis kompleksinis oksido sluoksnis. Nesuskilę garai bei dujiniai skilimo produktai yra išsiurbiami iš reaktoriaus ir susikondensuoja skysto azoto pripildytoje gaudyklėje. 12 paveiksle pavaizduota visos augimo stadijos, kurios vyksta PI-MOCVD proceso metu. 13 paveiksle matoma principinė PI-MOCVD metodui pritaikyto įrenginio schema.



12 pav. Sluoksnių augimo stadijos.



**13 pav.** Impulsinio injekcinio cheminio nusodinimo iš metolorganinių junginių garų fazės sistemos schema.

Dujų srautai ( $\text{Ar} + \text{O}_2$ ) reaktoriuje buvo valdomi Omega Engineering firmos (JAV) dujų masės srauto reguliatoriumi. Į garintuvą yra paduodamos tik argono dujos, tuo tarpu nusodinimo metu centriniu taku leidžiamas deguonies ir argono dujų mišinio srautas.

Garintuvo, sublimatoriaus ir nusodinimo sričių temperatūros matuojamos naudojant K tipo termoporas. Temperatūra buvo reguliuojama su Syscon ir Omron termoreguliatoriais (1 ° tikslumu).

Įpurškimų dažnis, trukmė bei skaičius buvo valdomas naudojantis specialia kompiuterine plokšte ir jai sukurta programa, kurią sumodeliavo ir pritaikė doc. dr. V. Kubilius.

Vakuumui sudaryti buvo naudotas forvakuuminis siurblys, o slėgis reaktoriuje matuotas Baratron'u (MKS, JAV). Reaktoriuje slėgis buvo valdomas naudojant specialiu VAT firmos (Šveicarija) vožtuvu.

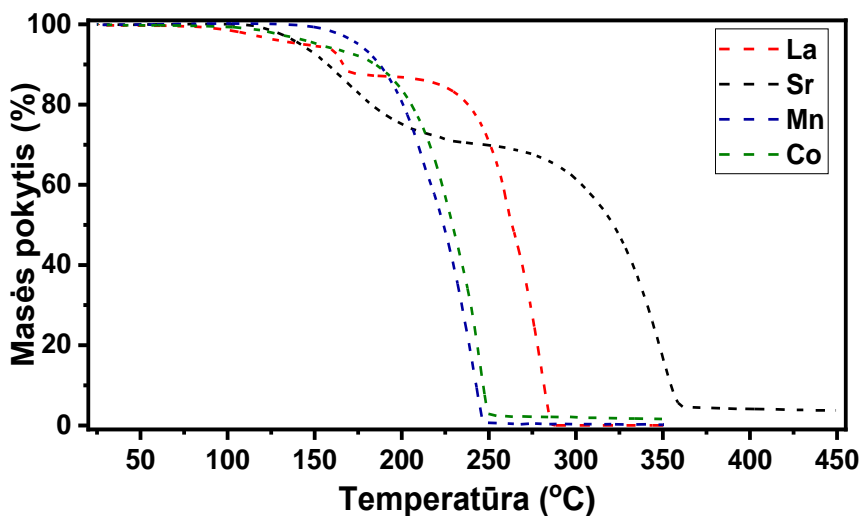
## 2.2. Metalorganiniai junginiai

LSMCO ir LSMO sluoksnių auginimui buvo naudojami šios pradinės medžiagos:

- $\text{La}(\text{thd})_3 \cdot 1,2$ -dimetoksietanas;
- $\text{Sr}(\text{thd})_2 \cdot \text{triglimas}$ ;
- $\text{Mn}(\text{thd})_3$ ;
- $\text{Co}(\text{thd})_3$ ;

kai  $\text{thd}$  – 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptadionatas, triglimas –  $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{OCH}_3$ . Kompleksiniai junginiai buvo susintetinti bei išgryninti Vilniaus universiteto chemijos ir geomokslų fakulteto chemijos instituto neorganinės chemijos vyresniosios mokslo darbuotojos Zitos Šaltytės. Po atliktos sintezės metalorganiniai junginiai buvo džiovinami ir laikomi vakuuminiame eksikatoriuje virš  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Susintetintos medžiagos buvo tiriamos termogravimetrinės analizės (TGA) metodu bei buvo įvertintas jų lakumas ir terminis stabilumas. Visos medžiagos buvo tiriamos, esant toms pačioms sąlygoms. Analizė buvo atliekama naudojant po 5mg medžiagos 20 ml/min  $\text{N}_2$  dujų sraute, 25-450 °C temperatūrų intervale, keliant temperatūrą 5 °C/min greičiu. 14 paveiksle pateiktos  $\text{La}(\text{thd})_3 \cdot 1,2$ -dimetoksietanas,  $\text{Sr}(\text{thd})_2 \cdot \text{triglimas}$ ,  $\text{Mn}(\text{thd})_3$  ir  $\text{Co}(\text{thd})_3$  kompleksų termogramos.



**14 pav.**  $\text{La}(\text{thd})_3 \cdot 1,2$ -dimetoksietanas (La),  $\text{Sr}(\text{thd})_2 \cdot \text{triglimas}$  (Sr),  $\text{Mn}(\text{thd})_3$  (Mn) ir  $\text{Co}(\text{thd})_3$  (Co) kompleksų termogramos.

Iš pateiktos TGA kreivės (14 pav.) matoma, kad  $\text{Mn}(\text{thd})_3$  ir  $\text{Co}(\text{thd})_3$  kompleksams būdinga vienos pakopos masės netektis. Galima daryti išvadą, kad šiuo atveju medžiagos neskyla prieš joms išgaruojant.  $\text{Mn}(\text{thd})_3$  junginio masės netektis prasideda ties  $\sim 140$  °C ir tęsiasi iki 247 °C. Komplexas išgaruoja pilnai ir galutinis likutis yra beveik 0 %.  $\text{Co}(\text{thd})_3$  kompleksas garuoti pradeda prie 100 °C ir tęsiasi iki 250 °C – medžiagos likutis lygus  $\sim 1,5$  %.

Tuo tarpu,  $\text{La}(\text{thd})_3 \cdot 1,2$ -dimetoksietanas ir  $\text{Sr}(\text{thd})_2 \cdot \text{triglimas}$  kompleksų termogramos skiriasi nuo prieš tai aptartų  $\text{Mn}(\text{thd})_3$  ir  $\text{Co}(\text{thd})_3$  junginių TGA kreivių. Šiuo atveju, iš pateiktų TGA kreivių (14 pav.) matoma, kad vyksta du procesai. I laiptelis atitinka dimetoksietano ir triglimo atskilimus atitinkamai nuo  $\text{La}(\text{thd})_3 \cdot 1,2$ -dimetoksietano ir  $\text{Sr}(\text{thd})_2 \cdot \text{triglimo}$  kompleksų.

$\text{La}(\text{thd})_3 \cdot 1,2$ -dimetoksietano junginio atveju, pirmiausia, vyksta dimetoksietano adukto atskilimas. Kadangi, komplekso masės netektis yra  $\sim 12,8$  %  $80 \div 185$  °C temperatūrų ruože, kuri yra artima teorinei – 11,6 %. II laiptelis vaizduoja likusio  $\text{La}(\text{thd})_3$  junginio garavimą, kuris prasideda ties 203 °C ir pasiekus 286 °C medžiagos likutis yra arti 0 %.

$\text{Sr}(\text{thd})_2 \cdot \text{triglimo}$  kompleksui taip pat pirmame etape būdingas triglimo atskilimas. Adukto skilimas prasideda pasiekus 110 °C temperatūrą ir ties 240 °C stabilizuojasi. Šiuo atveju nustatyta skilimo produkto masės netektis yra  $\sim 29$  % , tuo tarpu teorinė triglimo masės netektis lygi 28,1 %. Galima daryti išvadą, kaip ir lantano, taip ir stroncio komplekso atveju iš pradžių vyksta adukto skilimas, kadangi gautos masės netekties vertės yra artimos

teorinems. Skilus aduktui, iškart prasideda likusio  $\text{Sr}(\text{thd})_3$  junginio garavimas ir ties  $360\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrą gaunamas 4 % masės likutis.

Vertinant termogravimetrijos analizės rezultatus galima daryti išvadą, kad pasirinkti metalorganiniai kompleksai yra tinkami norint užauginti plonus LSMCO sluoksnius PI–MOCVD metodu. Visi kompleksai yra kietos būsenos, todėl juos būtina ištirpinti, tam tikslui buvo pasirinktas 1,2–dimetoksietano tirpiklis.

### 2.3. Padėklai

Auginant sluoksnius labai svarbus padėklų pasirinkimas, kadangi nuo jų gali priklausyti užauginto sluoksnio mikrostruktūra bei kitos savybės. Vienas iš darbo tikslų buvo užauginti nanostruktūrizuotus LSMCO sluoksnius. Šiam tikslui įgyvendinti buvo pasirinkti polikristalinis  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (grynumas 99,8 %) ir monokristalinis safyras-R ( $\bar{1}102$ ) padėklai. Palyginimui buvo pasirinktas ir monokristalinis  $\text{LaAlO}_3$  (001) padėklas dėl nedidelio jo ir auginamo sluoksnio kristalinių gardelių nesutapimo, kuris yra apie 1,8 %. Ant  $\text{LaAlO}_3$  padėklo buvo užauginti epitaksiniai LSMCO sluoksniai. Sluoksnių auginimui naudojamų padėklų dydis buvo  $5 \times 5\text{ mm}^2$ . 1 lentelėje pateiktos pagrindinės naudojamų padėklų charakteristikos.

**1 lentelė.** Naudojamų padėklų charakteristika.

Padėklas	Kristalinė struktūra	Gardelės parametras
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Trigoninė	$a = 4,758\text{ \AA}$ $c = 12,990\text{ \AA}$
Safyras-R	Trigoninė	$a = 4,758\text{ \AA}$ $c = 12,990\text{ \AA}$
$\text{LaAlO}_3$	Pseudokubinė	$a = 3,792\text{ \AA}$

### 2.4. Plonų sluoksnių nusodinimo metodika

Svarbiausia, pačioje pradžioje buvo tinkamai paruošti padėklus. Tam tikslui buvo pašalinti riebalai nuo padėklų: jie buvo patalpinami į stiklinėlę, pripildytą tolueno, ir 5 min laikomi ultragarso vonelėje. Išėmus padėklus, jie buvo nupučiami suslėgto oro srove. Norint įsitikinti, ar padėklai buvo švariai nuvalyti, jie buvo apžiūrėti per optinį mikroskopą (Leitz). Švarūs padėklai buvo klijuojami, naudojant Ag pastą, ant nerūdijančio plieno laikiklio ir 15 minučių kaitinami krosnelėje, kad išdžiūtų.

Kol kaista laikiklis su priklijuotais padėklais, paruošiamas tirpalas. Metalorganiniai junginiai laikomi ir sveriami azoto atmosferoje. Tam tikros koncentracijos tirpalui – pasvertos medžiagos buvo tirpinamos 1,2–dimetoksietano tirpale ir 20 minučių laikomas, kol visiškai ištirps.

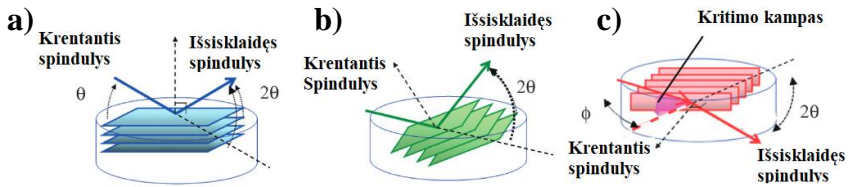
Laikiklis su priklijuotais padėklais įstatomas į reaktorių ir prijungiama krosnies termopora. Įjungiamas vakuuminis siurblys išsiurbti, esantį orą reaktoriuje. Pasiekus vakuumą, paleidžiami Ar dujų srautai per garintuvą ir centrinį taką. Įjungiamas centrinės krosnies (750 °C), garintuvo (260 °C) ir centrinės krosnies (260 °C) kaitinimas. Išplaunamas injektorius 1,2 – dimetoksietanu. Praėjus 20 min, ištirpintų metalorganinių junginių tirpalas buvo perfiltruojamas ir perpilamas į buteliuką bei prijungiamas prie injektoriaus. Prieš prijungiant injektorių prie reaktoriaus, jis su tirpalu pasveriamas. Krosniai, garintuvui ir centriniam takui pasiekus darbinės temperatūras, sistema pripildoma argono dujomis. Pasiekus atmosferos slėgį, injektorius prijungiamas prie reaktoriaus. Sistema vėl buvo išvakuuojama vakuuminio siurblio pagalba. Paleidžiamas reikiamas O<sub>2</sub> ir Ar dujų mišinio srautas, nustatomas reikiamas slėgis (pateikta 2 lentelėje) ir pripildoma gaudyklė skystu azotu. Pakeitus dujų srauto kryptį į padėklų paviršių, įjungiamas injektoriaus lašinimas. Injektoriaus pagalba tam tikras tirpalo kiekis yra įpurškiamas į garintuvą. Garintuve išgaravęs tirpalas dujų srautu keliauja prie laikiklio su padėklais, kur susidarę garai skyla sudarydami plonus sluoksnius. Išpurškus reikiamą kiekį tirpalo: sustabdomas injektorius, tada persukama dujų srauto kryptis, sustabdomas dujų srautas bei išjungiamas kaitinimas. Išjungus vakuuminį siurblių, reaktorių pripildomas deguonies dujomis iki 900 Torr bei lėtai ataušinamas reaktorių. Išimtas injektorius su tirpalo likučiu pasveriamas. Pasiekus 100 °C temperatūrą, išimamas laikiklis ir nuo jo nuimami padėklai.

**2 lentelė.** Pagrindiniai LSMCO sluoksnių nusodinimo parametrai.

Nusodinimo temperatūra	750 °C
Garintuvo ir centrinio tako temperatūra	260 °C
Deguonies dujų srautas	665 ml/min
Argono dujų srautas	1235 ml/min
Bendras slėgis	10 Torr
Tirpalo koncentracija	0,042±0,001 M
Impulsų dažnis	2,1 Hz
Sluoksnio storis	380±20 nm
Lašo dydis	4,20±0,10 mg

## 2.5. Plonų sluoksnių kristalinės struktūros tyrimo metodika

Sluoksnių kristalinė struktūra buvo analizuojama, naudojant Rentgeno spindulių difrakcija (XRD) įvairiose konfigūracijose: i) įprastinė  $\theta/2\theta$  geometrija (15 pav. a); ii) asimetriniai atspindžio matavimai arba kitaip dar žinoma kaip slystančiu kampu XRD (GIXRD) geometrija (15 pav. b) ir iii) lygiagrečiai padėklo plokštumai (angl. *in-plane*) difrakcija (15 pav. c). Iš gautų difraktogramų buvo atlikti kristalinės gardelės parametro statmenai ir lygiagrečiai padėklo plokštumai skaičiavimai epitaksiniais ir nanostruktūrizuotiems sluoksniams.



**15 pav.** Rentgeno spindulių difrakcijos matavimų geometrijos statmenai (a, b) ir lygiagrečiai (c) padėklo plokštumoms [47].

Epitaksinių LSMCO sluoksnių, užaugintų ant  $\text{LaAlO}_3$  padėklo, statmenai padėklo plokštumai gardelės parametras ( $a_{out}$ ) buvo paskaičiuotas pagal  $(00l)$  plokštumos atspindžių padėtį pamatuotose  $\theta/2\theta$  geometrijoje difraktogramose pagal šią veiksmų seką:

- Pirmiausia, standartizuojama gautos XRD difraktogramos pagal  $\text{LaAlO}_3$  padėklą (PDF kortelės Nr.: 01-070-6969). Naudojant *Diffract.EVA VI (Bruker AXS)* programą, pašalinama  $K_{\alpha 2}$  spinduliuotės įtaka difraktogramoms;
- Tada, naudojantis *FullProff Suite* programa buvo modeliuojami  $(00l)$  plokštumos dubleto atspindžiai, naudojant dvi smailes bei kiekvienam dubleto smailės maksimumui buvo nustatytas atitinkamas  $2\theta$  kampas.
- Gardelės parametras statmenas padėklo plokštumai ( $a_{out}$ ) buvo paskaičiuotas pagal formulę, naudojant vidutinę apskaičiuoto parametro reikšmę.

$$a_{out} = \frac{\sum_{l=1}^3 a_{out_l}}{3} = \frac{\sum_{l=1}^3 \frac{\lambda_l}{2 \sin(\theta_l)}}{3} \quad (4)$$

$$l_1 = 2; l_2 = 3; l_3 = 4;$$

kai  $\lambda$  – krentančio Rentgeno spindulio bangos ilgis,  $l$  – Miller'io indeksai (00 $l$ ) plokštumai,  $\lambda$  – Cu K $\alpha$  spinduliuotė, kurios bangos ilgis yra 0,15406 nm.

LSMCO sluoksnių gardelės parametro skaičiavimo paklaidos I ir II smailėms atitinkamai buvo lygios  $\delta_I = \pm 0,0005$  ir  $\delta_{II} = \pm 0,001$ .

Nanostruktūrizuotų LSMCO sluoksnių kristalinei struktūrai ištirti XRD difraktogramos buvo matuojamos dvejomis skirtingomis konfigūracijomis: i) įprastine  $\theta/2\theta$  konfigūracija ir ii) slystančio kampo XRD metodu (GIXRD) (kai kritimo kampas  $\alpha = 0,5^\circ$ ). Iš gautų matavimo rezultatų buvo atlikti skaičiavimai gardelės parametrai statmenai padėklo plokštumai ( $a_{out}$ ). Pirmiausia, polikristaliniams LSMCO sluoksniams buvo nustatyta R3c simetrijos kristalinė struktūra. Buvo paskaičiuoti heksagoninės kristalinės struktūros  $a_h$  ir  $c_h$  parametrai pasitelkiant Le Bail modeliavimą [48], naudojantis *Topas 4.2v* programą. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> padėklo atspindžio smailės buvo naudojamas kaip vidinis standartas. Kristalinės gardelės parametru pokyčio priklausomybė nuo kobalto kiekio ( $a_h$ ,  $c_h$  parametrai) buvo gauti iš matavimų GIXRD metodu. Panašūs rezultatai buvo gauti ir atlikus matavimus įprastinėje  $\theta/2\theta$  geometrijoje. Iš gautų matavimų rezultatų LSMCO sluoksniams, užaugintiems ant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> padėklo, buvo atlikti kristalinės gardelės parametro statmenai padėklo plokštumai skaičiavimai taip:

$$a_{out} = \frac{\sum_{i=1}^3 a_{out_i}}{3} = d^*_{11} l_1 = \frac{l_1}{\left\{ \frac{4}{3a_h^2} (h_h^2 + k_h^2 + h_h k_h) + \frac{1}{c_h^2} l_h^2 \right\}^{1/2}} \quad (5)$$

$$l_1 = 2; h_h = 0; k_h = 2; l_h = 4.$$

Šiuo atveju tarplokštuminis atstumas ( $d^*_{11}$ ) buvo apskaičiuotas pagal heksagoninės struktūros (024) plokštumos atspindį [49]. Tokie LSMCO sluoksnių, užaugintų ant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> padėklo, gardelės parametru statmenai padėklo plokštumai pagal (024) plokštumos atspindį skaičiavimai leidžia palyginti su epitaksinių LSMCO sluoksnių, užaugintų ant LaAlO<sub>3</sub> padėklų, gardelės parametrais statmenais plokštumai.

LSMCO sluoksniams, užaugintiems ant Safyro-R padėklo, gardelės parametrai statmenai padėklo plokštumai buvo paskaičiuoti ta pačia tvarka kaip ir LSMCO sluoksniams, užaugintiems ant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> padėklo.

Epitaksinių LSMCO sluoksnių gardelės parametras lygiagrečius padėklo plokštumai buvo paskaičiuotas pagal (220) plokštumos atspindžio padėtį, kuris buvo pamatuotas naudojant *SmartLab Rigaku* difraktometrą. Matavimai buvo atliekami lygiagrečiai padėklo plokštumai geometrijoje pagal šią tvarką:

- Automatiškai buvo nustatomas mėginio paviršius;



- LSMCO sluoksnio (220) plokštumos atspindžių pasiskirstymui lygiagrečiai padėklo plokštumai matuoti buvo naudojamas  $\varphi$ -scan metodas. LSMCO sluoksnio (220) plokštumos atspindžio  $\varphi$ -scan profilis buvo gautas sukant mėginį aplink normalųjį paviršių  $360^\circ$  pasukimu, detektorių išlaikant  $2\theta = 68,32^\circ$ . Gautos siauros smailės LSMCO sluoksnio (220) plokštumos profilyje parodė, kad sluoksnis auga orientuotas lygiagrečiai padėklo plokštumai. Taip pat buvo nustatytas maksimalus  $\varphi$ -scan kampas [50].
- Tam tikru  $\varphi$ -scan kampu buvo atliktas  $2\theta$  skanavimas  $65^\circ$ – $72^\circ$  diapazone;
- Naudojantis *FullProf Suite* programa buvo atskirtas (220) plokštumos dubleto atspindžių persidengimas ir nustatyta maksimali  $2\theta$  difrakcijos kampo kiekvienai dubleto smailei;
- Gardelės parametras lygiagrečiai padėklo plokštumai buvo paskaičiuotas pagal šią formulę:

$$a_m = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin(\theta_{hkl})} = \frac{\lambda \sqrt{2}}{\sin(\theta_{220})} \quad (6)$$

$$h = 2; k = 2; l = 0;$$

kai  $\lambda$  – Cu K $\alpha$  spinduliuotė, kurios bangos ilgis yra 0,15406 nm,  $h$ ,  $k$ ,  $l$  – Miller’io indeksai (00 $l$ ) plokštumai. Gardelės parametro skaičiavimo paklaida lygi  $\pm 0,0005$  Å.

Nanostruktūrizuotų LSMCO sluoksnių, užaugintų ant safyro-R ir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> padėklų, kristalinės gardelės parametras lygiagretus padėklo plokštumai (matuojamas lygiagrečiai padėklui geometrijoje) buvo apskaičiuoti ta pačia tvarka, kaip ir nanostruktūrizuotų sluoksnių gardelės parametrai statmenai gardelės plokštumai.

LSMCO sluoksnių, užaugintų ant safyro-R padėklo, tekstūrai nustatyti buvo naudojama *MULTEX 3* programa. Tekstūrą galima nustatyti iš polių figūrų, kadangi polių figūros yra 3D orientacijos pasiskirstymo funkcijos (ODF) 2D projekcijos. LSMCO sluoksnių, užaugintų ant safyro-R padėklo, (200), (110) ir (111) plokštumų tekstūrai nustatyti buvo panaudotos trys skirtingos išmatuotos polių figūros LSMCO pseudokubinės gardelės atžvilgiu.

## 2.6. Plonų sluoksnių tyrimo metodai ir įrenginiai

Plonų LSMCO ir LSMO sluoksnių tyrimai buvo atlikti Vilniaus universiteto chemijos institute ir Fizinių mokslų ir technologijų centre.

Metalorganinių junginių lakumui ir terminiam stabilumui nustatyti buvo atlikta termogravimetrinė analizė (TGA), naudojant *STA 6000* (angl. *Simultaneous Thermal Analyzer*) prietaisą.

Pirminei užaugintų sluoksnių elementinei sudėčiai įvertinti buvo pasirinktas Rentgeno spindulių energetinės dispersijos spektroskopijos metodas (angl. *energy dispersive X-ray spectroscopy – EDS*), naudojant *Hitachi TM3000* prietaisą. Sluoksnių sudėtis buvo iširta, naudojant induktyvios susietos plazmos masių spektroskopijos metodą (angl. *Inductively coupled plasma mass spectroscopy – ICP-MS*), matuojant su *Thermo Scientific Element 2* spektrometru. Sluoksniuose esančių elementų oksidacinių laipsnių nustatymui buvo išmatuoti Rentgeno spindulių (angl. *X-Ray*) fotoemisijos spektrai (XPS), naudojant *Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi* spektroskopą su monochromatiniu aliuminio  $K\alpha$  sužadavimo šaltiniu ir šešių kanalų aptikimo sistema.

Plonų sluoksnių kristalinei struktūrai įvertinti buvo atliekami Rentgeno spindulių difrakcijos (XRD) matavimai, kurie vyko kambario temperatūroje, naudojant *Rigaku Miniflex II* difraktometrą. Matavimai buvo atlikti Bragg-Brentano  $\theta$ – $2\theta$  geometrijoje su vario  $K\alpha$  rentgeno spindulių šaltiniu, kai  $2\theta$  intervalas nuo  $10^\circ$  iki  $110^\circ$ . Iš gautų  $\theta$ – $2\theta$  difraktogramų, nustačius smailių atitinkamus kampus bei panaudojus Brego sąryšį:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (7)$$

galima apskaičiuoti tarplokštuminio atstumo  $d_{hkl}$  vertę. Žinant tarplokštuminių atstumo dydį, galima išskaičiuoti kristalinės gardelės parametą.

Sluoksnių kristalinei struktūrai įvertinti buvo atlikti ir asimetriniai XRD slystančiu kampu (GIXRD) matavimai, naudojant *Bruker D8 Advance* difraktometrą, kai krintantis spindulys ( $\alpha$ ) buvo fiksuotas  $0,5^\circ$  kampu. Matavimai buvo atliekami  $2\theta$  intervale nuo  $30^\circ$  iki  $80^\circ$ .

Sluoksnių kristalinės struktūros lygiagrečiai plokštumai difrakciniai tyrimai buvo atlikti, naudojant *Rigaku SmartLab* difraktometrą. Matavimo parametrai: krintantis spindulys ( $\alpha$ )  $0,3^\circ$ , atspindžio intervalas nuo  $30^\circ$  iki  $80^\circ$ .

Kristalinių orientacijos pasiskirstymui sluoksniuose įvertinti buvo atliktas polių figūros tyrimas, naudojant *Bruker D8 Advance* difraktometrą. Šiuo atveju  $2\theta$  kampas yra pastovus, o keičiami  $\Phi$  (tiriama sluoksnio pasukimo kampas apie mėginio normalę) ir  $\psi$  (atspindžio plokštumo nuokrypis nuo mėginio normalės) parametrai. Matavimo parametrai:  $\Phi$  intervalas nuo  $0^\circ$  iki  $360^\circ$ ,  $\psi$  intervalas nuo  $0^\circ$  iki  $84^\circ$ , matavimo žingsnis  $\psi$   $3^\circ$ .

Ramano spektrai buvo gaunami, naudojant spektrometrą/mikroskopą *inVia* (Renishaw, JK), turintį termoelektriniu būdu aušinamą ( $-70^\circ\text{C}$ ) CCD

kamerą, mikroskopą. Spektrai buvo sužadunami nuolatinį bangų diodu pumpuojamu kietojo kūno lazeriu, suteikiančiu 532 nm spinduliuotę. Lazerio galia mėginyje buvo apribota iki 0,6 mW. Panašūs spektrai, nors ir mažesniu signalo ir triukšmo santykiu, buvo stebimi naudojant 0,06 mW lazerio galią. Bendras kiekvieno spektro kaupimo laikas buvo 1200 s. Juostų parametrai buvo nustatomi pritaikant eksperimentinius spektrus su Gauso-Lorencio formos komponentais, naudojant *GRAMS/A1 8.0 (Thermo Scientific)* programinę įrangą.

Sluoksnių paviršiaus morfologijai ir šiurkštumui įvertinti buvo naudojama skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM) ir atominės jėgos mikroskopija (AFM). Tyrimai buvo atliekami *Hitachi SU-70* ir *Nanoscope III* (AFM) mikroskopais. Kristalitų dydžio pasiskirstymui nustatyti buvo naudojama *ImageJ* programa.

Užauginto sluoksnio storiui įvertinti buvo matuojamas sluoksnis–padėklas laiptelio aukštis. Tam tikslui pusė sluoksnio padengiamas vakuuminio tepalu, o kita sluoksnio pusė yra ėsdinama “piranijos” ( $H_2SO_4:H_2O:H_2O_2$ ) tirpale iki padėklo. Vėliau mėginys yra nuplaunamas distiliuotu vandeniu, o vakuuminio tepalo pašalinimui naudojamas toluenas. Po ėsdinimo suformuoto laiptelio aukštis buvo išmatuotas naudojant *Taylor Hobson* profilometrą.

Sluoksnių elektrinės savybės (metalas–puslaidininkis) buvo tiriamos, matuojant elektrinės varžos priklausomybę nuo temperatūros 80÷380 K intervale keturių kontaktų metodu, naudojant (120÷200 Hz) elektros srovės šaltinį. Iš gautų elektrinės varžos matavimų, buvo nustatoma fazinio virsmo temperatūrą ( $T_M$ ).

Magnetovaržos tyrimams buvo matuojama varžos priklausomybė nuo magnetinio lauko. Tam tikslui buvo naudojamas stendas, kuris buvo sudarytas iš dviejų dalių. Viena dalis yra skirta temperatūros stabilizavimui 270–350 K intervale ir bandinių varžos/srovės/įtampos matavimui magnetiniame lauke. Temperatūrai stabilizuoti naudojamas Peltjė elementas. Temperatūrą galima stabilizuoti net 50 mK tikslumu. Antroji stendo dalis sudaryta iš nuolatinio elektromagneto (iki 2,4 T), programuojamo maitinimo šaltinio (*Delta Elektronika SM 120-50*), magnetinio lauko matuoklio, varžos matuoklio (*Agilent 34411A*) ir kompiuterio su valdymo programa. Elektromagnetas turi keičiamus poliūs, kurių paviršiaus plotas nuo 490 cm<sup>2</sup> iki 20 cm<sup>2</sup>, o atstumas tarp polių nuo 10 cm iki 1 cm, todėl yra sukuriamas homogeninis magnetinis laukas dideliame tūryje. Iš gautų varžos nuo magnetinio lauko indukcijos (B) priklausomybių, esant 290 K temperatūrai, buvo skaičiuojamos magnetovaržos reikšmės, naudojantis šia formule:

$$MR = \frac{R_B - R_0}{R_0} \cdot 100 \% \quad (8)$$

kai  $R_0$  -varža be magnetinio lauko,  $R_B$ - varža esant magnetiniam laukui  $B$ .  
Varžos matavimai nuo magnetinio lauko buvo atliekami statmenai ir lygiagrečiai sluksnio paviršiaus plokštumai.

### 3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Mokslinėje literatūroje yra plačiai apžvelgtos ir išnagrinėtos epitaksinių  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSMO) sluoksnių bei miltelių savybės. Tačiau šiame darbe metu daugiau dėmesio buvo skirta LSMO junginiams, pasižymintiems mangano nestechiometrija bei papildomai legiruotiems kobaltu. Ankstesni eksperimentai parodė, kad mangano nestechiometrija pagerina magnetovaržos ir jos anizotropijos savybes, tačiau fazinio virsmo temperatūra vis tiek išlieka aukštesnė negu kambario temperatūra. Norint sumažinti  $T_{\text{MI}}$ , tuo pačiu išlaikant ir mažą anizotropiją, buvo pasirinktas B pozicijos legiravimas tam tikru kobalto kiekiu [32]. Taip tikimasi pagerinti elektrines ir magnetines savybes, kadangi nuo jų priklauso tolimesnis šių junginių pritaikymas, kuriant magnetinių laukų jutiklius.

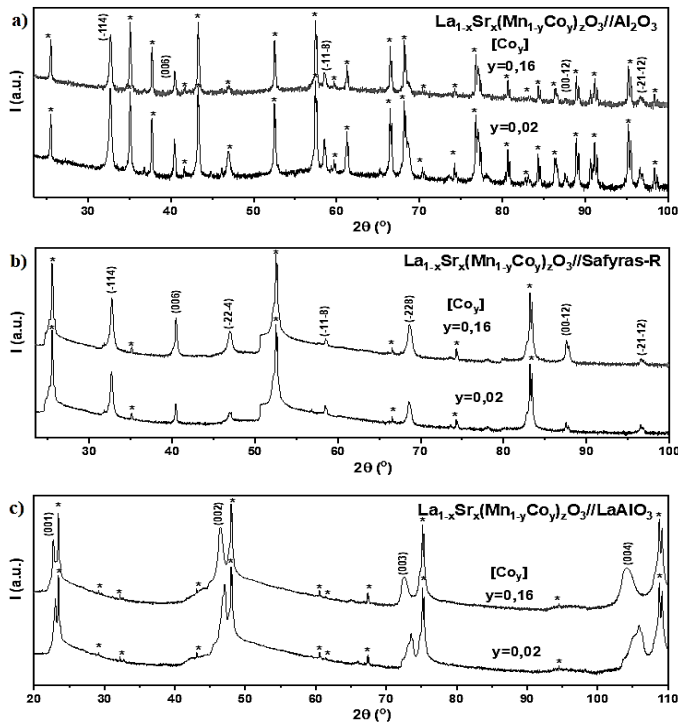
Šio darbo metu buvo nusodinta  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_z\text{O}_3$  (LSMCO) sluoksnių serija, kai  $x=0,20\pm 0,02$  ir  $z=1,15$  buvo išlaikomi pastovūs, tuo tarpu kobalto kiekis  $y$  buvo keičiamas nuo 0 iki 0,18. Visi LSMCO sluoksniai buvo nusodinti PI-MOCVD metodu, esant darbinei  $750\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrai. Tokia temperatūra buvo pasirinkta, nes prie žemesnės temperatūros užauginti polikristaliniai LSMO sluoksniai būna sudaryti iš mažesnių kristalitų ir vyrauja platesnės tarpkristalinės sandūros. Tuo tarpu prie aukštesnės nei  $750\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje nusodintuose LSMO sluoksniuose vyrauja dideli kristalitiniai bei susiaurėja tarpkristalinės sandūros, o jų magnetovarža taip pat tampa mažesnė plačiame temperatūrų ruože [51].

LSMCO sluoksnių elektrines bei magnetines savybes lemia ir pasirinktų padėklų prigimtis, nes pastarasis turi didelę įtaką augančio sluoksnio mikrostruktūrai. Šio darbo metu buvo nuspręsta auginti sluoksnius ant polikristalinio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ir monokristalinių safyro-R bei  $\text{LaAlO}_3$  padėklų. Tokį padėklų pasirinkimą lėmė polikristalinių sluoksnių platus pritaikymas. Tikėtina, kad polikristalinė  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklo struktūra sąlygotų polikristalinių LSMCO sluoksnių augimą, kurie taip pat gali būti gaunami ant safyro-R padėklų dėl sluoksnio ir padėklo kristalinių gardelių parametrų nesutapimo. Palyginimui buvo pasirinktas  $\text{LaAlO}_3$  padėklas, kuris dėl gero kristalinių gardelių sutapimo galimai sąlygotų epitaksinių LSMCO sluoksnių augimą.

LSMCO sluoksnių savybės priklauso nuo kristalinės struktūros. Vienas iš pagrindinių šio darbo tikslų buvo išsiaiškinti, kaip keičiasi LSMCO sluoksnių elektrinės ir magnetinės savybės, keičiantis šių sluoksnių kristalinei struktūrai. Šiam tikslui įgyvendinti, LSMCO sluoksniai buvo užauginti ant įvairių padėklų, legiruojant skirtingu kobalto kiekiu.

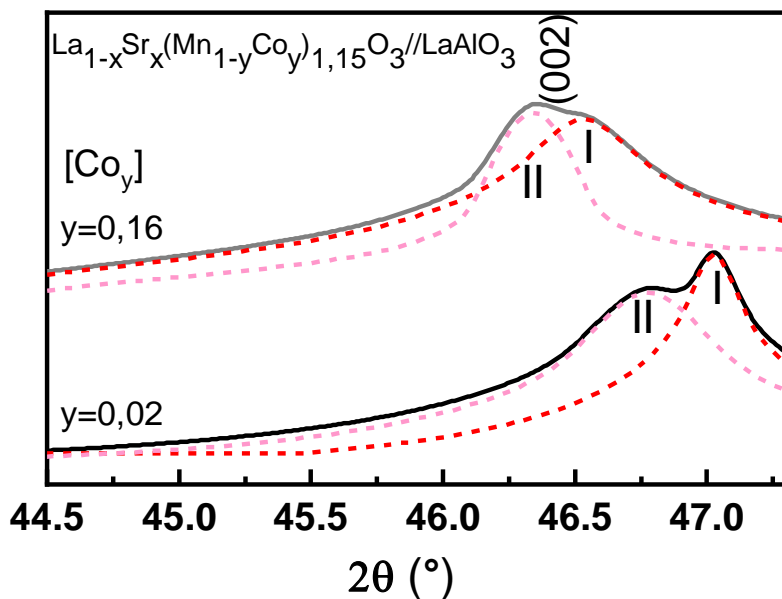
### 3.1. Kobalto kiekio įtaka LSMCO sluoksnių struktūrinėms savybėms

Buvo užauginti  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_{1,15}\text{O}_3$  (LSMCO) sluoksniai, kai stroncio kiekis buvo išlaikomas pastovus ( $x=0,20\pm 0,02$ ), kobalto kiekis  $y$  buvo keičiamas nuo 0 iki 0,18 sluoksnyje, esant  $750\text{ }^\circ\text{C}$  nusodinimo temperatūrai ant skirtingų padėklų: monokristalinių  $\text{LaAlO}_3$  ir Safyras-R bei polikristalinio  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Šiems LSMCO sluoksniams buvo atlikti XRD matavimai, naudojant  $\theta/2\theta$  geometriją bei ištirta sluoksnių tekstūra, naudojant Schultz'o geometriją. XRD matavimai parodė, kad LSMCO sluoksniai, užauginti ant polikristalinio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (16 pav. a) ir monokristalinio safyro-R (16 pav. b) padėklų yra romboedrinės (R3c) kristalinės struktūros. LSMCO sluoksniai užauginti ant  $\text{LaAlO}_3$  (16 pav. c) padėklo yra epitaksiniai ir matomos tik (00 $l$ ) plokštumos smailės. Romboedrinės kristalinės gardelės parametų skaičiavimas iš vienos plokštumos smailių yra kompliktuotas. Dėl šios priežasties visų LSMCO sluoksnių kristalinių gardelių parametrai buvo perskaičiuoti į pseudokubinės gardelės parametą  $a_c$ .



**16 pav.**  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_z\text{O}_3$  ( $x=0,20\pm 0,02$ ,  $z=1,15$ ) sluoksnių, užaugintų ant  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (a), Safyro-R (b) ir  $\text{LaAlO}_3$  (c) padėklų, kai Co kiekis atitinkamai 0,02 ir 0,16, difraktogramos. \* pažymėtos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Safyro-R ir  $\text{LaAlO}_3$  junginiams būdingos smailės.

Iš 16 paveikslo c) pateiktų difraktogramų matome, kad LSMCO sluoksniams, užaugintiems ant  $\text{LaAlO}_3$  padėklų, buvo nustatytas epitaksinis augimas. Užauginti LSMCO sluoksniai su skirtingu kobalto kiekiu yra grynafaziai. Nustatyta, kad LSMCO junginių (00l) smailės nėra simetriškos. Gana storiems ( $400 \pm 20$  nm) LSMCO sluoksniams, turintiems mažesnę kobalto kiekį, buvo sumodeliuotos dvigubos smailės, naudojant Fullprof Suite programą. Šiuo atveju, smailės buvo išskaidytos į I ir II smailes (17 pav.). I-ajai smailei būdingas mažesnis gardelės parametras lyginant su II-osios smailės gardelės parametru.



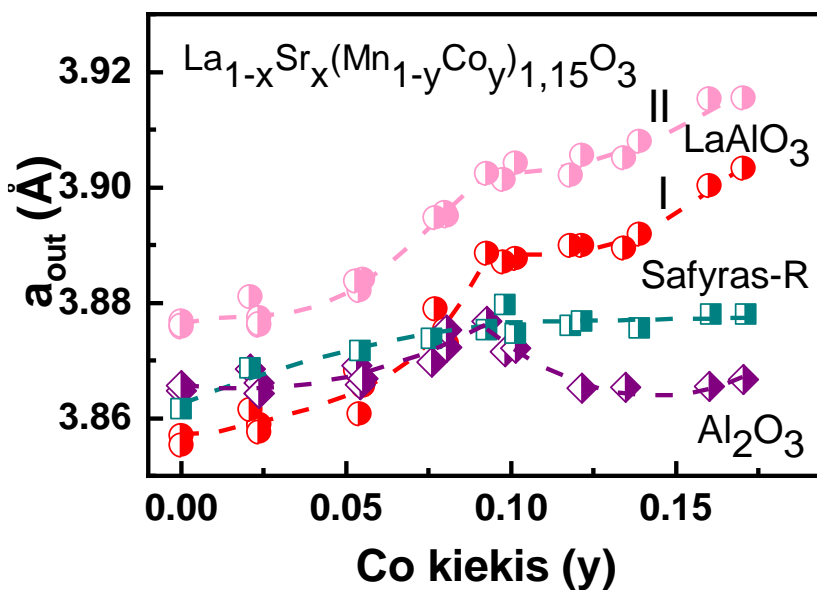
**17 pav.**  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_{1.15}\text{O}_3$  ( $x=0,20 \pm 0,02$ ) sluoksnių (Co kiekis 0,02 ir 0,16), užaugintų ant  $\text{LaAlO}_3$  padėklų, (002) difrakcinės smailės išskaidymas į dvi būdingas smailes (I ir II), pašalinant  $K_{\alpha 2}$  atspindžius.

Buvo nustatyta, kad dvigubos smailės padėtis ir intensyvumas LSMCO sluoksniuose, užaugintuose ant  $\text{LaAlO}_3$  padėklų, keičiasi didėjant kobalto kiekiui. Iš gautų Rentgeno spindulių difrakcijos tyrimo duomenų buvo nustatyta, kad didėjant kobalto kiekiui sluoksnyje, jo smailių padėtis slenkasi į mažesnių  $2\theta$  kampų pusę. Esant mažesniai kobalto kiekiui, I-oji smailė yra intensyvesnė, lyginant su II-ąja smaile, tačiau didėjant kobalto kiekiui šių smailių intensyvumai apsisikeičia. Esant mažam kobalto kiekiui (0,02), I-osios smailės padėtis yra prie didesnių  $2\theta$  kampų lyginant su II-ąja. Tai parodo, kad jai būdingas mažesnis gardelės parametras. Didėjant kobalto kiekiui, keičiasi

smailių intensyvumas, II-oji smailė tampa intensyvesne, lyginant su I-ąja smaile, tačiau kristalinės gardelės parametras nepasikeičia.

Pasitelkus Le Bail modeliavimą su TOPAS programa, buvo atlikti LSMCO sluoksnių, užaugintų ant monokristalinio safyro-R ir polikristalinio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklų, gardelių parametrų skaičiavimai. Naudojantis Diffraction EVA V1 (Bruker AXS) ir Fullprof Suite programomis gardelės parametrai buvo apskaičiuoti ir epitaksiniam LSMCO sluoksniams, užaugintiems ant monokristalinio  $\text{LaAlO}_3$  padėklo. Kaip buvo minėta anksčiau, polikristaliniai sluoksniai pasižymėjo romboedrine kristaline struktūra, kuriai priskiriami  $a_r$  ir  $c_r$  parametrai. Kita vertus, norint palyginti visų LSMCO sluoksnių kristalinės gardelės parametrus, jie buvo perskaičiuoti pseudokubinės gardelės atžvilgiu. 18 paveiksle pateikiama LSMCO sluoksnių, užaugintų ant skirtingų padėklų, pseudokubinės gardelės parametras, paskaičiuotas statmenai padėklo plokštumai ( $a_{out}$ ), didėjant kobalto kiekiui. Epitaksinių LSMCO sluoksnių, užaugintų ant  $\text{LaAlO}_3$  padėklų, pseudokubinės gardelės parametras didėja, didėjant kobalto kiekiui. Kita vertus, nanostruktūrizuotuose LSMCO sluoksniuose, užaugintuose ant  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklų, gardelės parametras didėja tik iki tam tikro kobalto kiekio sluoksniuose. Šiuo atveju, kai kobalto kiekis yra 0,08 matome lūžį, tai yra, iš pradžių pseudokubinės gardelės parametras didėja, tada pradeda mažėti. Tuo tarpu, tekstūruoti LSMCO sluoksniai, užauginti ant Safyro-R padėklo, parodė tarpinį variantą, tai yra, prie didesnių nei 0,08 kobalto kiekių, pseudokubinės gardelės parametras nežymiai didėja. Chen ir kiti autoriai [6] taip pat pastebėjo, kad didėjant kobaltui kiekiui polikristaliniuose LSMCO sluoksniuose sumažėja pseudokubinės gardelės parametras. Manoma, kad didėjant kobalto kiekiui, perovskito struktūroje atsiranda daugiau mažesnių spindulį turinčių Co katijonų ( $\text{Co}^{+3}=0,55 \text{ \AA}$ ,  $\text{Co}^{+4}=0,40 \text{ \AA}$ ), kurie pakeičia didesnių spindulį turinčius mangano katijonus ( $\text{Mn}^{+3}=0,65 \text{ \AA}$ ,  $\text{Mn}^{+4}=0,53 \text{ \AA}$ ). Kitoks LSMCO sluoksnių gardelės parametrų pokytis gali atsirasti dėl šių priežasčių: a) įtempimų atsiradimas, kurie būdingi epitaksiniam sluoksniams; b) nanostruktūrizuotų ir epitaksinių sluoksnių tekstūros skirtumas; c) padidėjusio deguonies vakansijų kiekio [52].

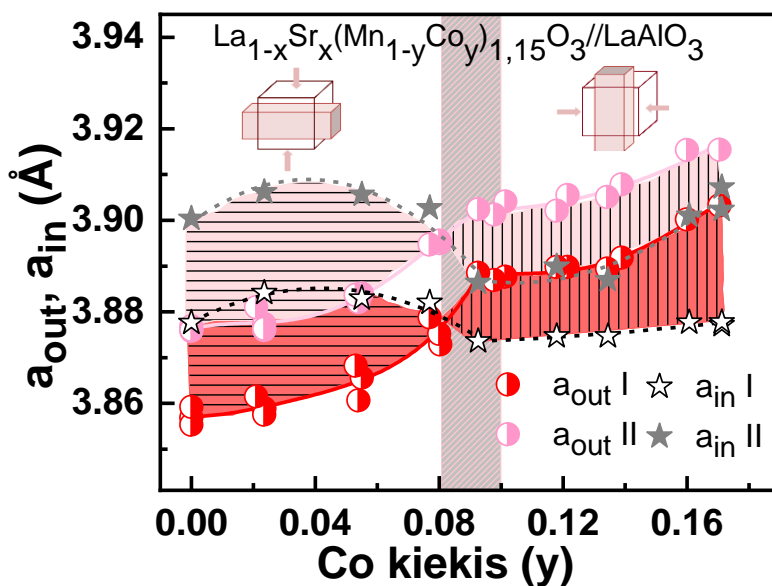




**18 pav.**  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_{1,15}\text{O}_3$  ( $x=0,20\pm 0,02$ ) sluoksnių užaugintų ant  $\text{LaAlO}_3$ , Safyro-R ir polikristalinio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklų kristalinės gardelės parametro ( $a_{\text{out}}$ ) nuo Co ( $y$ ) kiekio priklausomybė.

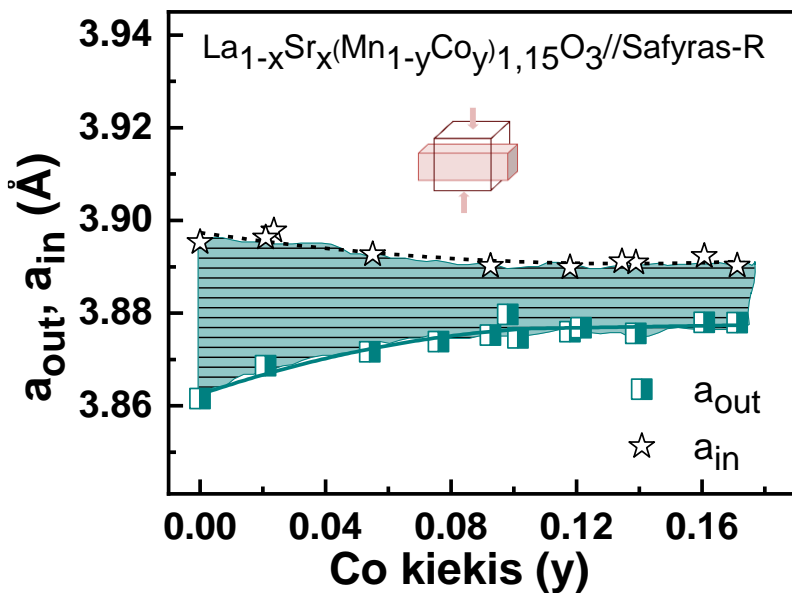
XRD tyrimo rezultatai rodo, kad LSMCO sluoksniai, užauginti ant  $\text{LaAlO}_3$  padėklo, yra epitaksiniai. Tačiau reiktų paminėti, kad nors sluoksnis ir atkartoja padėklo kristalinę struktūrą, tačiau jam yra būdingas orientuotų kristalitų polikristalinis augimas. Visi užauginti LSMCO sluoksniai yra polikristaliniai ir auga pagal Volmer–Weber mechanizmą. Kita vertus, MOCVD procesui būdingas koloninis augimas, kuris taip pat pasireiškė šiuose sluoksniuose. Polikristaliniuose sluoksniuose pagal Vook–Witt modelį įtempimai gali pasireikšti tik dvejomis kryptimis – lygiagrečiai arba statmenai padėklo plokštumai [53]. Norint įvertinti, ar sluoksniuose yra įtempimų, buvo atlikti papildomi XRD matavimai LSMCO sluoksniams lygiagrečiai padėklo plokštumai ir apskaičiuotas atitinkamas gardelės parametras ( $a_{\text{in}}$ ). 19–22 paveiksluose yra pateikti LSMCO sluoksnių, užaugintų ant monokristalinių  $\text{LaAlO}_3$  ir Safyro-R bei polikristalinio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklų, pseudokubinės gardelės parametrai, statmenai ( $a_{\text{out}}$ ) ir lygiagrečiai ( $a_{\text{in}}$ ) padėklo plokštumai, esant skirtingam kobalto kiekiui.

Šie tyrimai parodė, kad sluoksniuose yra įtempimų. Gautos difraktogramos, atlikus matavimus plokštumoms, lygiagrečioms padėklui, parodė, kad LSMCO sluoksnių, užaugintų ant  $\text{LaAlO}_3$  padėklo, smailės taip pat yra nesimetriškos, tai yra, dvigubos. 19 paveiksle pavaizduota pseudokubinės gardelės parametų  $a_{\text{out}}$  ir  $a_{\text{in}}$  priklausomybė nuo kobalto kiekio. Iš pateikto 19 paveikslo matyti, kad gardelės parametrai  $a_{\text{in}}$  ir  $a_{\text{out}}$  kinta atvirkščiai vienas kito atžvilgiu, tai yra, kai  $a_{\text{in}}$  mažėja,  $a_{\text{out}}$  didėja. Matome, kad LSMCO sluoksnių, turinčių 0,02 kobalto, kristalinė gardelė yra suspausta kryptimi, statmena padėklo plokštumai ir ištempta kryptimi, lygiagrečia padėklo plokštumai. Gardelės parametų ( $a_{\text{in}}$  ir  $a_{\text{out}}$ ) priklausomybei nuo kobalto kiekio nustatytas virsmas iš tempimo įtempimą į suspaustą įtempimą, kai kobalto kiekis yra apie 0,08. Pavyzdžiui, LSMCO sluoksniams su 0,10 kobalto kiekiu būdinga, kad kristalinė gardelė yra ištempta statmenai padėklo plokštumai ir tuo pačiu yra suspausta lygiagrečiai padėklo plokštumai. Gardelės parametras, paskaičiuotas lygiagrečiai padėklo plokštumai ( $a_{\text{in}}$ ), po lūžio kreivėje sumažėjo, tuo tarpu, statmenai plokštumai – padidėjo.

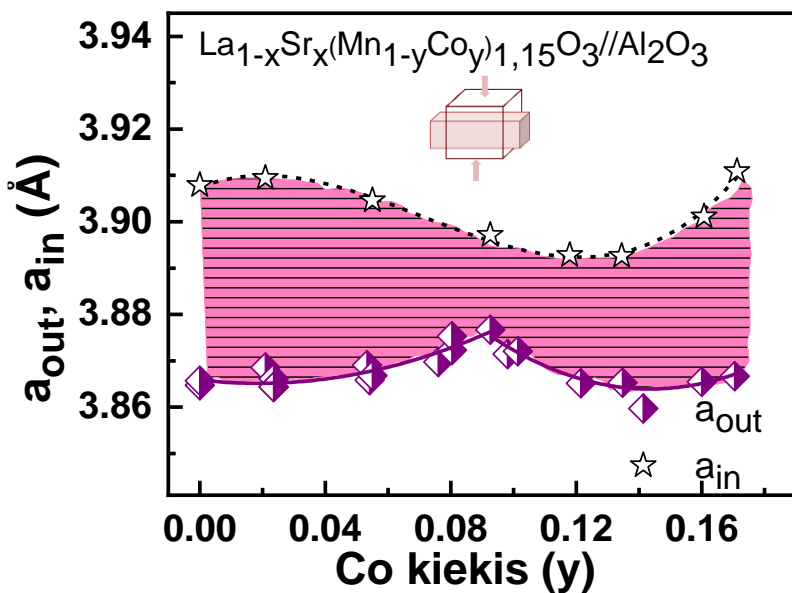


**19 pav.**  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_{1,15}\text{O}_3$  ( $x=0,20\pm 0,02$ ) sluoksnių užaugintų ant  $\text{LaAlO}_3$  padėklo kristalinės gardelės parametų  $a_{\text{out}}$  ir  $a_{\text{in}}$  priklausomybės nuo Co (y) kiekio.

Analogiški matavimai ir skaičiavimai buvo atlikti ir LSMCO sluoksniams, užaugintiems ant monokristalinio safyro-R ir polikristalinio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklų. Pseudokubinės gardelės parametrai  $a_{\text{in}}$  ir  $a_{\text{out}}$  parodė, kad sluoksniai išlieka įtempti, legiruojant kobaltu iki 0,17 (20 ir 21 pav.).

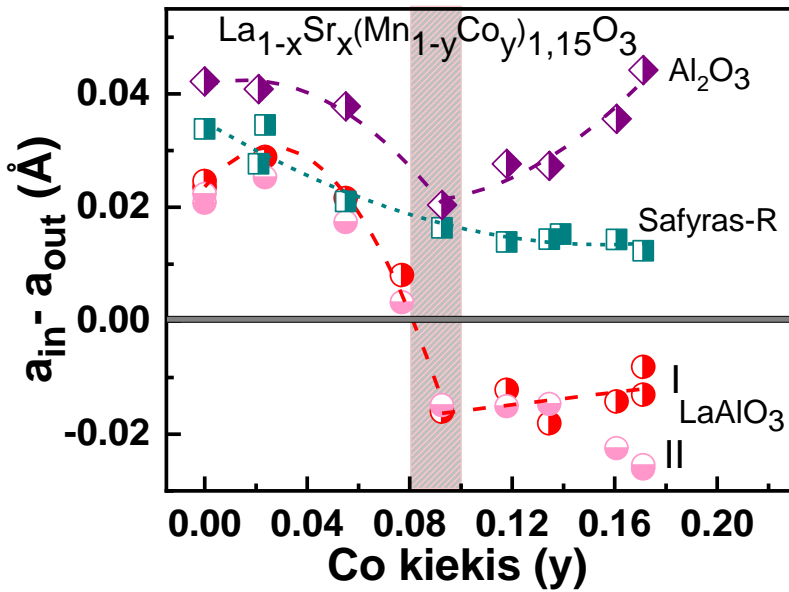


20 pav.  $La_{1-x}Sr_x(Mn_{1-y}Co_y)_{1,15}O_3$  ( $x=0,20\pm 0,02$ ) sluoksnių, užaugintų ant Safyro-R padėklo, kristalinės gardelės parametų  $a_{out}$  ir  $a_{in}$  priklausomybės nuo Co ( $y$ ) kiekio.

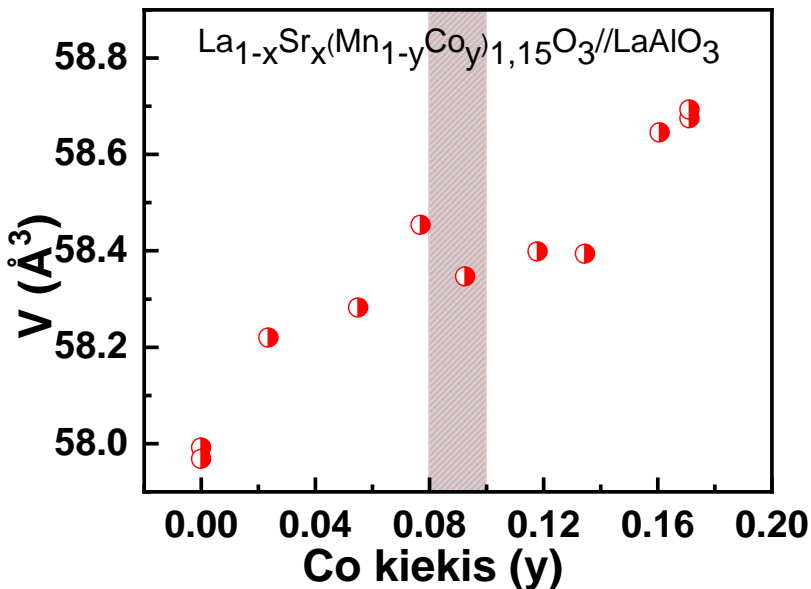


21 pav.  $La_{1-x}Sr_x(Mn_{1-y}Co_y)_{1,15}O_3$  ( $x=0,20\pm 0,02$ ) sluoksnių, užaugintų ant  $Al_2O_3$  padėklo, kristalinės gardelės parametų  $a_{out}$  ir  $a_{in}$  priklausomybės nuo Co ( $y$ ) kiekio.

22 paveiksle pavaizduota apskaičiuoto skirtumo tarp pseudokubinės gardelės parametrų lygiagrečiai ir statmenai padėklo plokštumai ( $a_{in}-a_{out}$ ) priklausomybė nuo kobalto kiekio, norint išsiaiškinti įtempimų pobūdį sluoksniuose. Gauti rezultatai parodė, kad sluoksniams, užaugintiems ant safyro-R ir  $Al_2O_3$  būdingi tempimo įtempimai. Tuo tarpu epitaksiniam LSMCO sluoksniams, užaugintiems ant  $LaAlO_3$  padėklo, būdingas įtempimų virsmas iš įtempto į suspaustą. Reiktų paminėti, kad šiame darbe visi sluoksniai turi nestechiometrinį mangano kiekį ( $z=1,15$ , kai  $Co=0$ ). LSMO sluoksnio, kuris nėra legiruotas kobaltu, pseudokubinės gardelės parametras ( $a_c$ ) lygus  $3,855 \text{ \AA}$ , tuo tarpu  $LaAlO_3$  padėklo  $a_c=3,793 \text{ \AA}$  [54]. Pagal epitaksinių sluoksnių nesutapimo su padėklu teoriją, LSMO sluoksnio, užauginto ant  $LaAlO_3$  padėklo, kristalinė gardelė turėtų būti suspausta. Tačiau šiuo atveju prie mažesnių kobalto kiekių (iki 0,08) kristalinė gardelė yra ištempta. Galima daryti hipotezę, kad šiuo atveju sluoksnio cheminė sudėtis turi didesnę įtaką LSMCO deformacijai negu auginamo sluoksnio ir padėklo kristalinių gardelių nesutapimas. Manome, kad tai galima susieti su didesne Mn nestechiometrija, esant mažesniai Co kiekiui (iki 0,08) sluoksniuose. Tuo tarpu, didėjant kobalto kiekiui (virš 0,08), mažėja Mn stochiometrija sluoksniuose. Tokiu atveju deformacijų prigimtis yra didžiąja dalimi nulemta ne sluoksnio cheminės sudėties, o gardelių nesutapimo tarp auginamo sluoksnio ir padėklo (19 pav.). Įtempimams įtakos taip pat gali turėti ir deguonies vakansijų atsiradimas. Atlikus LSMCO sluoksnių, užaugintų ant  $LaAlO_3$  padėklų, kristalinės gardelės tūrio skaičiavimus, buvo nustatyta, kad didėjant kobalto kiekiui, jos tūris nežymiai didėja (23 pav.). Tačiau, Reshimi ir kitų autorių [16] tyrimuose buvo nustatyta, kad didėjant kobalto kiekiui, kristalinės gardelės tūris mažėja. Kristalinės gardelės tūrio didėjimą galima susieti su tuo, kad didėjant kobalto kiekiui, LSMCO sluoksniuose daugėja ir deguonies vakansijų kiekis, kurios ir didina kristalinės gardelės tūrį.



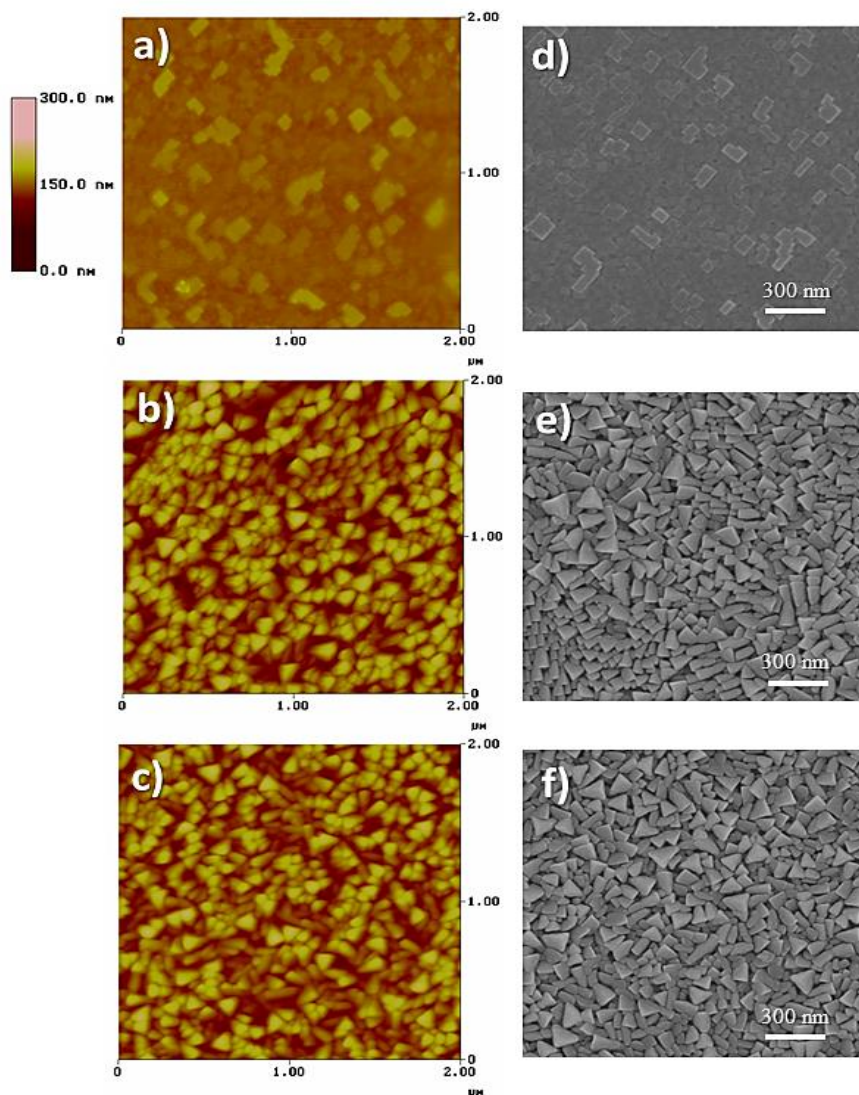
22 pav.  $La_{1-x}Sr_x(Mn_{1-y}Co_y)_{1.15}O_3$  ( $x=0,20\pm 0,02$ ) sluoksnių, užaugintų ant  $LaAlO_3$ , Safyro-R ir  $Al_2O_3$  padėklų, kristalinės gardelės parametų ( $a_{in} - a_{out}$ ) skirtumo priklausomybė nuo Co ( $y$ ) kiekio.



23 pav.  $La_{1-x}Sr_x(Mn_{1-y}Co_y)_{1.15}O_3$  ( $x=0,20\pm 0,02$ ) sluoksnių, užaugintų ant  $LaAlO_3$  padėklo, kristalinės gardelės tūrio priklausomybė nuo Co ( $y$ ) kiekio.

LSMCO sluoksniai, užauginti ant safyro-R ir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklų, buvo gauti nanostruktūrizuoti ir tam įtakos turi ypač didelis kristalinių gardelių nesutapimas (26,7 % [55]) tarp auginamo sluoksnio ir padėklo. Auginant nanostruktūrizuotus sluoksnius iš pradžių susiformuoja daug atskirų salelių ir tada aplink jas pradeda augti kristalinės formos grūdėliai. Auginant nanostruktūrizuotus LSMCO sluoksnius ant safyro-R ir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklų pasireiškė Volmer–Weber augimo mechanizmas bei koloninis augimas su tam tikro dydžio kristalitų formavimusi ir ribomis tarp jų. Tokiam augimui turėjo įtakos ne tik pasirinktas padėklas, bet ir nusodinimo temperatūra, slėgis bei augimo greitis. Šiuo atveju nanostruktūrizuotuose sluoksniuose atsiranda tempimo įtempimai. Galima padaryti prielaidą, kad atskirai esančių kristalitų salelės susijungia dėl veikiančių traukos jėgų ir taip atsiranda tarpkristalinės ribos (Hoffman–Nix–Clemens mechanizmas) [9, 56, 57]. Tempimo įtempimų buvimas nanostruktūrizuotuose sluoksniuose yra susijęs ir su sluoksnio tankumo augimu, sumažinus vakansijų koncentraciją [58]. Kita vertus, didesnis kristalitų skaičius lemia didesnę paviršiaus plotą, kuris dar labiau padidina tempimo įtempimus sluoksniuose.

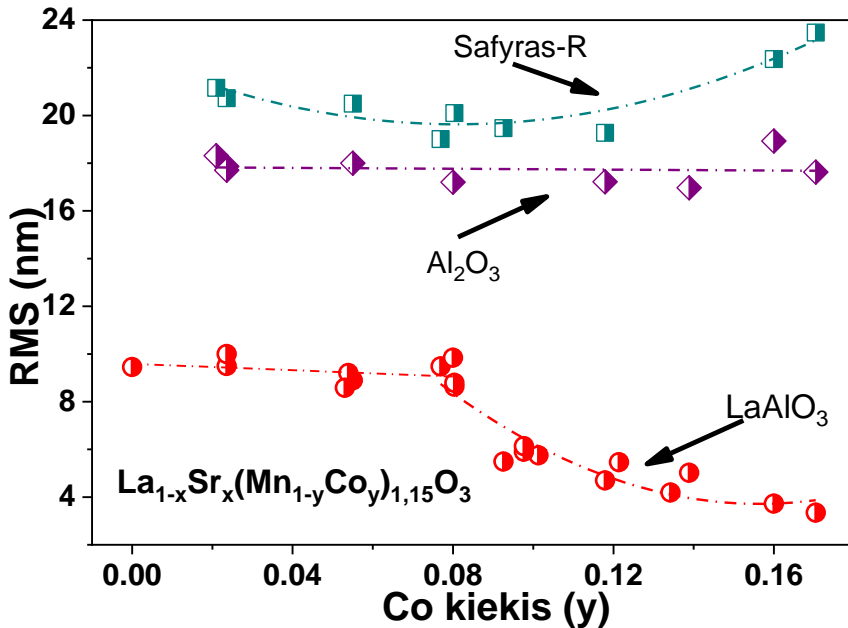
Norint išsiaiškinti ir vizualiai pamatyti skirtumą tarp auginamų epitaksinių ir nanostruktūrizuotų sluoksnių, LSMCO sluoksniams buvo atlikti morfologijos tyrimai. Tam buvo atlikta AFM ir SEM analizė. Iš pateiktų AFM (24 pav. a–c) ir SEM (24 pav. d–f) nuotraukų matyti, kad LSMCO sluoksniams būdingas Volmer–Weber sluoksnių augimo mechanizmas. LSMCO sluoksniams, užaugintiems ant  $\text{LaAlO}_3$  padėklų, būdinga morfologija su tvarkingai orientuotais kristalitais, tuo tarpu, nanostruktūrizuotų LSMCO sluoksnių, užaugintų ant safyro- R ir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklų, kristalitai išsidėstę atsitiktine tvarka.



**24 pav.**  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_{1,15}\text{O}_3$  ( $x=0,20\pm 0,02$ ,  $\text{Co}=0,09$ ) sluoksnių, užaugintų ant  $\text{LaAlO}_3$  (a, d), Safyro-R (c, e) ir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (c, f) padėklų, AFM (a–c) ir SEM (d–f) paviršiaus nuotraukos.

25 paveiksle pavaizduota LSMCO sluoksnių, užaugintų ant  $\text{LaAlO}_3$ , safyro-R ir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklų, paviršiaus šiurkštumo priklausomybė nuo kobalto kiekio. Nustatyta, kad LSMCO sluoksniams, užaugintiems ant  $\text{LaAlO}_3$  padėklo, kobalto kiekis paviršiaus šiurkštumui daro didesnę įtaką, tai yra, didėjant kobalto kiekiui nuo 0,08, paviršiaus šiurkštumas staigiai pradeda mažėti. Tuo tarpu, nors LSMCO sluoksniai, užauginti ant safyro-R ir  $\text{Al}_2\text{O}_3$

padėklų, yra daug šiurkštesni, lyginant su sluoksniais, užaugintais ant  $\text{LaAlO}_3$ , jiems kobalto kiekis didelės įtakos nedaro.

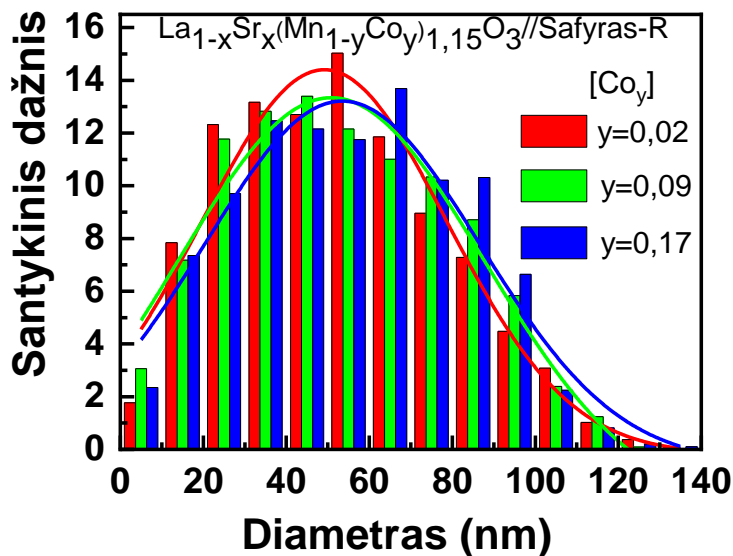


**25 pav.**  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_{1,15}\text{O}_3$  ( $x=0,20\pm 0,02$ ) sluoksnių, užaugintų ant  $\text{LaAlO}_3$ , Safyro-R ir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklų, paviršiaus šiurkštumo priklausomybė nuo Co (y) kiekio.

Auginant polikristalinius sluoksnius, svarbu ne tik kristalitų forma, bet ir jų dydis. Vizualiai žiūrint į gautas AFM ir SEM sluoksnių, užaugintų ant safyro-R ir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklų, paviršių nuotraukas, kristalitų dydis atrodo panašus (24 pav.). LSMCO sluoksnių elektrinės ir magnetinės savybės glaudžiai susijusios su kristalitų dydžiu, todėl jam įvertinti buvo atlikta dalelių dydžio pasiskirstymo analizė. Kadangi kristalitų forma yra įvairi, palyginimui jų dydis buvo vertinamas pagal kristalito diametrą, kuris buvo apskaičiuotas iš kristalito ploto. Keičiantis kobalto kiekiui LSMCO sluoksniuose, užaugintuose ant  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklų, kristalitų dydis nesikeitė. Tokia pati tendencija buvo nustatyta ir LSMCO sluoksniams, užaugintiems ant safyro-R padėklo (26 pav.). Kita vertus, tiek šiurkštumo tyrimai, tiek kristalitų dydžio skaičiavimai parodė, kad šiek tiek mažesni kristalitai augo ant LSMCO sluoksnių, užaugintų ant  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklo. Kristalito dydis priklauso nuo sluoksnio storio bei nusodinimo temperatūros [51], tačiau šiame tyrime šie parametrai buvo pastovūs ( $400\pm 20$  nm ir  $750$  °C). Taigi, šiuo atveju, gardelės deformacijos, atsiradusios dėl tempimo įtempimų, turėtų būti panašios,



nepriklausomai nuo padėklo, ant kurio buvo užaugintas LSMCO sluoksnis. Galima būtų daryti prielaidą, kad užaugintiems nanostruktūrizuotiems LSMCO sluoksniams pasireiškę tempimo įtempimai yra tos pačios prigimties, nepriklausomai nuo pasirinkto padėklo.

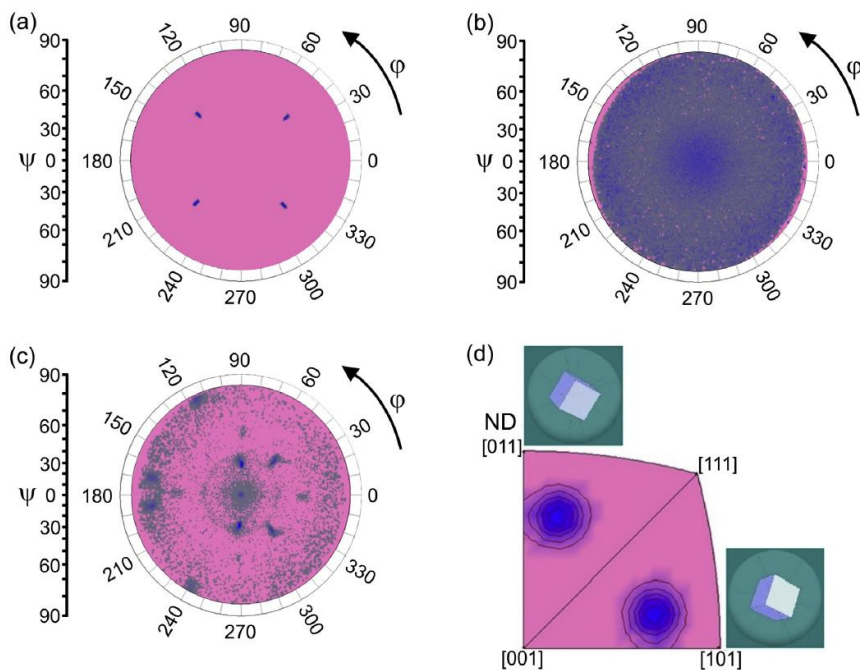


**26 pav.** La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>(Mn<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>)<sub>1,15</sub>O<sub>3</sub> (x=0,20±0,02) sluoksnių su skirtingais kobalto kiekiais, užaugintų ant safyro-R padėklo, kristalitų dydžio pasiskirstymas.

Padėklo pasirinkimas yra svarbus, nes ant monokristalinio padėklo turėtų augti sluoksnis, sudarytas iš tvarkingų kristalitų, tuo tarpu ant polikristalinio padėklo kristalitai išsidėsto chaotiškai, susidarant tarpkristalinėms sandūroms. Auginant LSMCO sluoksnius ant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> padėklo, susiformuoja daugiau tarpkristalinių sandūrų, kurios padidina tempimo įtempimus, lyginant su sluoksniais, užaugintais ant safyro-R padėklo. 22 paveiksle yra pavaizduota gardelės parametru, paskaičiuotų lygiagrečiai ir statmenai padėklo plokštumai (a<sub>in</sub>-a<sub>out</sub>), priklausomybė nuo kobalto kiekio. Galime pastebėti, kad gardelės parametru lūžis yra stebimas ties 0,08-0,10 kobalto kiekiu, tiek LSMCO sluoksniams, užaugintiems ant monokristalinių (safyro-R, LaAlO<sub>3</sub>), tiek ant polikristalinių (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) padėklų. Galima daryti prielaidą, kad atsirandantys struktūriniai pokyčiai šiuo atveju labiau priklauso nuo cheminės sudėties, o ne nuo pasirinkto padėklo.

Įtempimų susidarymas taip pat priklauso nuo kristalitų dydžio bei tarpkristalinių sandūrų, kuriems įtakos turi kristalitų išsidėstymas. Dėl šios priežasties LSMCO sluoksniams buvo papildomai atlikti tekstūros matavimai.

Įprastai naudojama  $\theta/2\theta$  XRD tyrimų geometrija leidžia analizuoti tik kristalitų (hkl) plokštumas, kurios yra lygiagrečios padėklo plokštumai. Atliekant slystančio kampo XRD galime gauti informaciją apie kristalitus, nedideliu kampu pakrypusius nuo plokštumos, lygiagrečios padėklo plokštumai. Tokie tyrimai neduoda pilnos informacijos apie kristalitų orientacijų pasiskirstymą visomis kryptimis. Tuo tarpu tekstūros tyrimai, tokie kaip polių figūrų matavimai, suteikia informaciją apie kristalitų orientacijas visomis kryptimis. Pirminei tekstūros analizei buvo pasirinkta (111) plokštuma pseudokubinės gardelės atžvilgiu, polių figūros buvo matuojamos pasirenkant skirtingus  $\phi$  ir  $\psi$  kampus, kai  $2\theta=40,23^\circ$  (27 pav.). Gauti rezultatai parodė, kad LSMCO sluoksniai, užauginti ant  $\text{LaAlO}_3$  padėklo, yra epitaksiniai, o nanostruktūrizuoti sluoksniai ant Safyro-R padėklo turi nedidelę 6–12 % tekstūrą su dviem būdingomis kristalitų orientacijomis (27 pav. d). Nanostruktūrizuotuose LSMCO sluoksniuose, užaugintuose ant  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklo, nustatytas gana chaotiškas kristalitų išsidėstymas (27 pav. b).

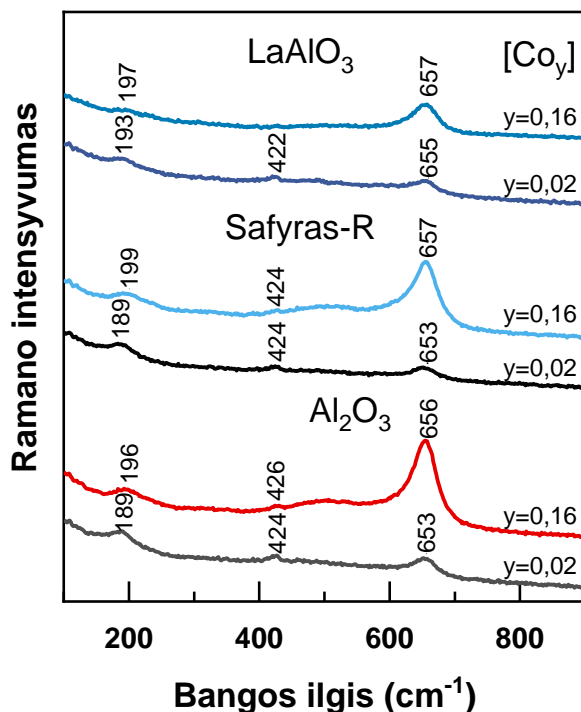


**27 pav.**  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_{1,15}\text{O}_3$  ( $x=0,20\pm 0,02$ ) sluoksnių, užaugintų ant  $\text{LaAlO}_3$  (a),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (b) ir safyro-R (c) padėklų, (111) plokštumos polių figūros.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_{1,15}\text{O}_3$  ( $x=0,20\pm 0,01$ ) sluoksniu, užauginto ant safyro-R padėklo atvirkštinė polių figūra ir šalia pateikta skirtingų kristalinių orientacijų diagrama (d).

Trijų skirtingų, (200), (110) ir (111) plokštumų polių figūrų matavimai LSMCO sluoksniams, užaugintiems ant safyro-R padėklo, parodė dvi pagrindines kristalitų orientacijas. Jos buvo matematiškai aprašytos, pritaikius Gauso modelio funkciją (b) pagal pasirinktą orientaciją ir tris Eulerio kampus (g)  $\{\varphi_1, \Phi, \varphi_2\}$ :  $b_1=8,8^\circ$ ,  $g_1=\{307^\circ, 32^\circ, 75^\circ\}$  ir  $b_2=8,9^\circ$ ,  $g_2=\{332^\circ, 83^\circ, 30^\circ\}$ . Atlikti tekstūros matavimai sutampa su prieš tai aprašytais XRD matavimų rezultatais, kurie parodė, kad tekstūruoti LSMCO sluoksniai, užauginti ant  $\text{LaAlO}_3$  padėklo, yra taip pat epitaksiniai. Nanostruktūrizuotų LSMCO sluoksnių, užaugintų ant safyro-R ir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklų, kristalitų išsidėstymas yra šiek tiek orientuotas arba gana chaotiškas. Gana chaotiška kristalitų orientacija parodė, kad sluoksniuose egzistuoja įvairios orientacijos kristalitai, kurie turi įtakos esamiems tempimo įtempimams. Tuo tarpu, epitaksiniuose LSMCO sluoksniuose vyrauja virsmas iš suspaudimo į įtempimo įtempimus kristalinei gardelei. Kadangi, LSMCO sluoksniams, užaugintiems ant safyro-R padėklo, nustatyta nedidele tekstūra, šių LSMCO sluoksnių įtempimų dydis yra tarpinis tarp polikristalinių ir epitaksinių sluoksnių.

LSMCO sluoksnių struktūriniais pokyčiams įvertinti buvo atlikti papildomi Ramano spektroskopijos tyrimai. Ramano spektroskopija yra įvairiapusiškas metodas, kuris leidžia tirti vibracijas, susijusias su iškraipymais medžiagų gardelėse. Pašalinus bazinės linijos iškraipymus, Ramano sklaidos spektre buvo stebimos trys intensyvios juostos ties 190, 425 ir  $660\text{ cm}^{-1}$  (28 pav.). Šios Ramano juostos (modos) yra būdingos LSMCO sluoksnių romboedrinei kristalinei struktūrai ( $R3c$ ) ir sutampa su XRD tyrimų išvadomis. Žemųjų dažnių juosta priskirta  $A_{1g}$  vibracinei modai, kurią galima apibūdinti kaip deguonies sukimąsi  $\text{BO}_6$  oktaedro struktūroje ( $B=\text{Mn, Co}$ ). Tuo tarpu  $425\text{ cm}^{-1}$  juosta buvo priskirta  $E_g$  simetrijos vibracinei modai dėl  $\text{BO}_6$  oktaedrų vidinės deformacijos [59-62]. Didinant kobalto kiekį sluoksniuose, buvo pastebėtas ir pokytis Ramano spektruose: padidėjęs  $660\text{ cm}^{-1}$  juostos intensyvumas. Ši juosta buvo priskirta  $A_g$  tipo modai [59]. Svarbu pažymėti, kad  $660\text{ cm}^{-1}$  juostos intensyvumo didėjimas, didėjant Co kiekiui sluoksnyje, yra susijęs su deguonies oktaedro ( $\text{BO}_6$ ) deformacijos padidėjimu, nes dalis kobalto pakeičia manganą [62]. Šios  $660\text{ cm}^{-1}$  juostos intensyvumo didėjimas yra įrodymas, kad kobaltas įeina į LSMCO kristalinę gardelę, o ne į tarpkristalinę sandūrą. Remiantis ankstesniais rezultatais, gautais iš gardelės parametrų, tekstūros ir mikrostruktūros tyrimų, galima daryti išvadą, kad legiruojant kobaltu LSMCO sluoksnius ant visų padėklų, didžiausią įtaką jų gardelės iškraipymams turi cheminė sudėtis. Kita vertus, deguonies nestechiometrija irgi gali turėti įtakos atsirandantiems struktūriniais iškraipymams epitaksiniams LSMCO sluoksniams, užaugintiems ant  $\text{LaAlO}_3$  padėklų [63, 64]. Vis dėlto nebuvo taip paprasta

atskirti, ar didesnis kobalto kiekis, ar esančių deguonies vakansijų susidarymas turi didesnę įtaką susidariusiems iškraipymams, ar tai tiesiog bendras efektas, būdingas LSMCO sluoksniams, užaugintiems ant  $\text{LaAlO}_3$  padėklų.

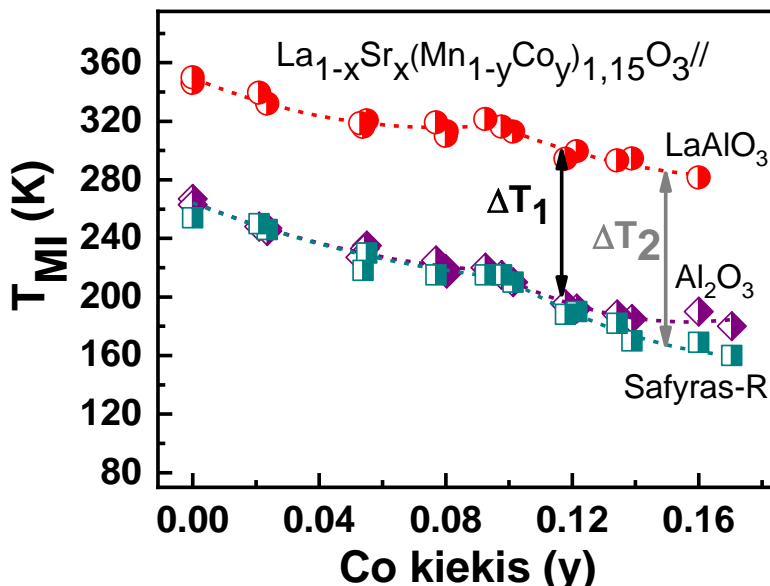


**28 pav.**  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_{1,15}\text{O}_3$  ( $x=0,20\pm 0,02$ ,  $y=0,02$  ir  $0,16$ ) sluoksnių, užaugintų ant  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ir safyro-R padėklų, Ramano spektrai kambario temperatūroje. Sužadninimo bangos ilgis 532 nm (0,6 mW).

### 3.2. LSMCO sluoksnių elektrinės ir magnetinės savybės

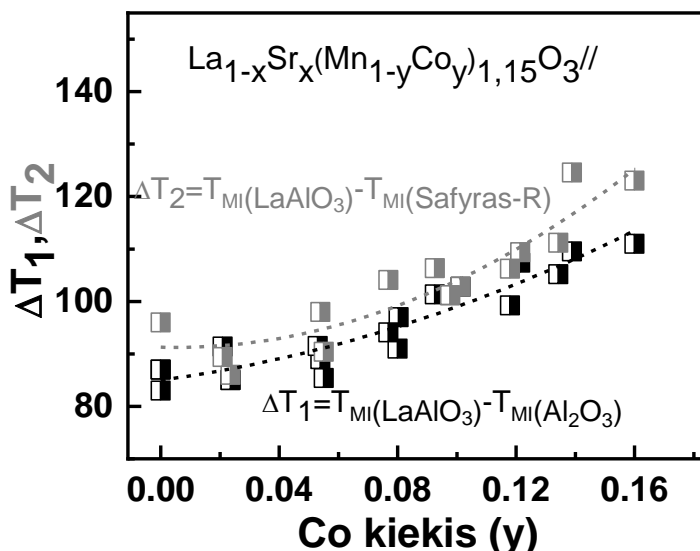
Išnagrinėjus kristalinės struktūros pokyčius, kurie atsirado dėl cheminės sudėties bei sluoksnio ir padėklo kristalinių gardelių nesutapimo, toliau buvo tiriamas elektrinių ir magnetovaržinių savybių kitimas. Pirmiausia buvo atlikti elektrinės varžos priklausomybės nuo temperatūros (70÷370 K) matavimai. Elektrinės varžos matavimai LSMCO sluoksniams, užaugintiems ant  $\text{LaAlO}_3$ , safyro-R ir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklų, parodė, kad legiruojant kobaltu iki 0,17, visiems sluoksniams buvo būdingas fazinis virsmas iš izoliatoriaus į metalą. 29 paveiksle pateikta LSMCO sluoksniams nustatytos fazinio virsmo temperatūros priklausomybė nuo kobalto kiekio. Epitaksiniam LSMCO sluoksniams, užaugintiems ant  $\text{LaAlO}_3$  padėklo, buvo nustatyta aukšta fazinio

virsmo temperatūra. Ši temperatūra yra artima epitaksinių LSMCO sluoksnių Kiuri temperatūrai ( $T_C = 364$  K), kai Co kiekis yra nedidelis [32]. LSMCO sluoksniams, užaugintiems ant  $\text{LaAlO}_3$  padėklų, buvo nustatyta maža varža ( $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$ ), kuri yra būdinga mažo kampo tarpkristalines sandūras turintiems epitaksiniams sluoksniams. Tuo tarpu nanostruktūrizuoti LSMCO sluoksniai, užauginti ant safyro-R ir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklų, pasižymėjo žymiai didesne elektrine varža ( $\Omega\cdot\text{cm}$ ), kuri yra galimai susijusi su esančiomis didelio kampo tarpkristalinėmis sandūromis. Santykinai didelė elektrinė varža ir padidėjusi  $T_{\text{MI}}$  nanostruktūrizuotuose LSMCO sluoksniuose buvo nustatytos prie 250–270 K temperatūros. Šios manganitų savybės yra svarbios ir gali būti pritaikytos, kuriant magnetinio lauko jutiklius [65]. Buvo pastebėta, kad didėjant kobalto kiekiui tiek nanostruktūrizuotuose, tiek epitaksiniuose sluoksniuose,  $T_{\text{MI}}$  mažėja (29 pav.). Virsmo temperatūros pokytį nanostruktūrizuotuose sluoksniuose galima būtų paaiškinti dvigubų mainų modeliu (DM) [66, 25]. Šis modelis būdingas divalenčiais katijonais (A) legiruotiems manganitams (pavyzdžiui:  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$ , kai  $\text{A}=\text{Sr}$ ,  $\text{Ca}$  ir  $\text{B}=\text{Mn}$ ,  $\text{Co}$ ), kur vyksta feromagnetinė sąveika  $\text{B}^{+3}-\text{O}^{2-}-\text{B}^{+4}$ . Fazinio virsmo temperatūros sumažėjimas atsiranda dėl susilpnėjusios dvigubų mainų sąveikos, kadangi Co pakeičia dalį Mn, atitinkamai keičiasi ir  $\text{B}^{+3}-\text{O}^{2-}-\text{B}^{+4}$  kampas bei jungčių ilgis tarp mangano ir deguonies [67].



29 pav.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_{1,15}\text{O}_3$  ( $x=0,20\pm 0,02$ ) sluoksnių, užaugintų ant  $\text{LaAlO}_3$ , safyro-R ir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklų, fazinio virsmo temperatūros ( $T_{\text{MI}}$ ) priklausomybė nuo Co kiekio (y).

30 paveiksle matome fazinio virsmo temperatūros skirtumo tarp nanostruktūrizuotų ir epitaksinių LSMCO sluoksnių priklausomybę nuo kobalto kiekio. Esant didesniai kobalto kiekiui stebimas didesnis virsmo temperatūros skirtumas tarp epitaksinių ir nanostruktūrizuotų LSMCO sluoksnių. Šis skirtumas gali būti susijęs su įtempimų skirtumais, kurie pasireiškia epitaksiniuose ir nanostruktūrizuotuose LSMCO sluoksniuose.



**30 pav.** Fazinio virsmo temperatūros skirtumo tarp nanostruktūrizuotų ir epitaksinių  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_{1,15}\text{O}_3$  ( $x=0,20\pm 0,02$ ) (LSMCO) sluoksnių priklausomybė nuo Co (y) kiekio.  $\Delta T_1$  – skirtumas tarp LSMCO sluoksnių, užaugintų ant  $\text{LaAlO}_3$  padėklo ir LSMCO sluoksnių, užaugintų ant  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklo.  $\Delta T_2$  – skirtumas tarp LSMCO sluoksnių, užaugintų ant  $\text{LaAlO}_3$  padėklo ir LSMCO sluoksnių, užaugintų ant safyro-R padėklo.

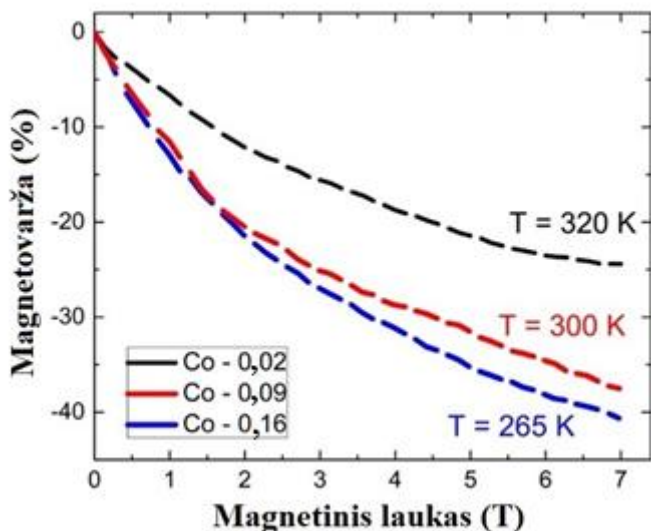
Magnetinių jutiklių kūrimui yra svarbios LSMCO sluoksnių magnetinės savybės. Pastebėta, kad magnetovaržos dydis epitaksiniams ir nanostruktūrizuotiems LSMCO sluoksniams gali skirtis nuo pasirinktų matavimų sąlygų. Tai yra, epitaksiniams sluoksniams didžiausios magnetovaržos reikšmės išmatuojamos tik siaurame temperatūrų ruože, kuris yra šalia fazinio virsmo temperatūros ( $T_{\text{MI}} = T_{\text{C}}$ ). Tuo tarpu, nanostruktūrizuotiems sluoksniams didelės magnetovaržos vertės išmatuojamos gana plačiame temperatūrų ruože. Kita vertus, epitaksiniai sluoksniai pasižymi didesne magnetovarža lyginant su nanostruktūrizuotais sluoksniais. Kadangi epitaksinių LSMCO sluoksnių fazinio virsmo temperatūra priklauso nuo kobalto kiekio, magnetovaržos matavimai buvo

atliekami prie skirtingų temperatūrų, juos veikiant išoriniu magnetiniu lauku (iki 7 T). Tuo tarpu nanostruktūrizuotiems LSMCO sluoksniams magnetovaržos matavimai buvo atlikti kambario temperatūroje (290 K) iki 2,3 T, kai magnetinis laukas buvo nukreiptas statmenai ir lygiagrečiai sluoksnio atžvilgiu. Magnetovarža buvo apskaičiuota, naudojantis šia formule:

$$MR = \frac{R_B - R_0}{R_0} \cdot 100\% \quad (9)$$

kai  $R_B$  yra varža magnetiniame lauke,  $R_0$  – varža be magnetinio lauko.

31 paveiksle pavaizduota epitaksinių LSMCO sluoksnių, užaugintų ant  $\text{LaAlO}_3$  padėklo, magnetovaržos dydžio priklausomybė nuo magnetinio lauko. Buvo pasirinkti trys sluoksniai su skirtingu kobalto legiravimo kiekiu, atitinkamai, 0,02, 0,09 ir 0,16. Kadangi šiems sluoksniams buvo nustatyta skirtinga fazinio virsmo temperatūra, magnetovaržos matavimai buvo atliekami feromagnetinėje būsenoje atitinkamai pasirenkant temperatūrą, kurioje buvo nustatyta didžiausias TCR (elektrinės varžos temperatūrinis koeficientas) (320 K, 300 K ir 265 K). Epitaksiniai sluoksniai pasiekia didžiausią magnetovaržos vertę, kai matavimas vyksta temperatūroje, artimoje fazinei virsmo temperatūrai. Staigus magnetovaržos dydžio mažėjimas yra stebimas feromagnetinėje būsenoje, esant žemesnėms temperatūroms [14]. Buvo nustatyta, kad epitaksinių sluoksnių magnetovarža padidėjo (nuo -23 % iki -40 %), didėjant kobalto kiekiui, kai magnetinis laukas yra 7 T. Tokie rezultatai parodė, kad magnetiniams jutikliams, naudojamiems žemose temperatūrose, tinkamesni yra LSMCO sluoksniai, kuriuose kobalto kiekis yra didesnis (maždaug apie 0,16). Tuo tarpu LSMCO sluoksniai, kuriuose kobalto kiekis yra 0,09, gali būti panaudoti kuriant magnetinius jutiklius, veikiančius kambario temperatūroje [15] (31 pav.).

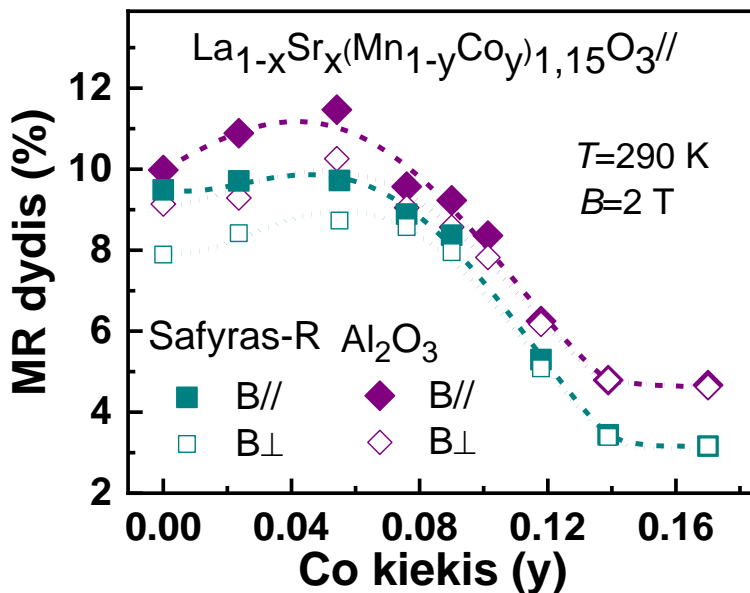


**31 pav.**  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_{1,15}\text{O}_3$  ( $x=0,20\pm 0,02$ ) sluoksnių, užaugintų ant  $\text{LaAlO}_3$  padėklo, magnetovaržos dydžio priklausomybė nuo magnetinio lauko.

32 paveiksle pateikiamos nanostruktūrizuotų LSMCO sluoksnių, užaugintų ant safyro-R ir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklų, magnetovaržos priklausomybės nuo kobalto kiekio, kai magnetinis laukas ( $B=2\text{T}$ ) buvo nukreiptas statmenai ir lygiagrečiai padėklo atžvilgiu kambario temperatūroje (290 K). Nanostruktūrizuotų LSMCO sluoksnių magnetovaržos priklausomybė nuo kobalto kiekio (32 pav.) parodė, kad kai kobalto kiekis yra didesnis nei 0,12 LSMCO sluoksnių magnetovarža yra mažesnė, lyginant su nelegiruotais Co LSMO sluoksniais 2T magnetiniame lauke. Palyginimui, nelegiruoto kobaltu  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}(\text{Mn})_2\text{O}_3$  sluoksniu, užauginto ant  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklo, magnetovarža lygi 10 %, o legiruoto kobaltu  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}(\text{Mn}_{0,88}\text{Co}_{0,14})_2\text{O}_3$  sluoksniu magnetovarža yra 4,8 %. Viena iš magnetovaržos sumažėjimo priežasčių gali būti mažesnė virsmo temperatūra, pasireiškianti LSMO sluoksniams, turintiems didesnę kobalto kiekį, lyginant su nelegiruotais sluoksniais. Verta paminėti, kad didžiausios magnetovaržos vertės junginiuose yra įgyjamos, kai matavimai vyksta temperatūroje, artimoje  $T_{\text{MI}}$ . Šiuo atveju, visi magnetovaržos matavimai buvo atlikti aukštesnėje nei  $T_{\text{MI}}$  temperatūroje (290 K). Atlikti Ramano matavimai nanostruktūrizuotiems LSMCO sluoksniams parodė, kad didėjant kobalto kiekiui, didėja ir  $(\text{Mn}, \text{Co})\text{O}_6$  oktaedro iškraipymai sluoksniuose. Tekstūros matavimai parodė, kad nesutapimas tarp padėklo ir auginamo LSMCO sluoksniu kristalinių gardelių skatina mažo ir didelio kampo tarpkristalinių sandūrų atsiradimą nanostruktūrizuotuose sluoksniuose,

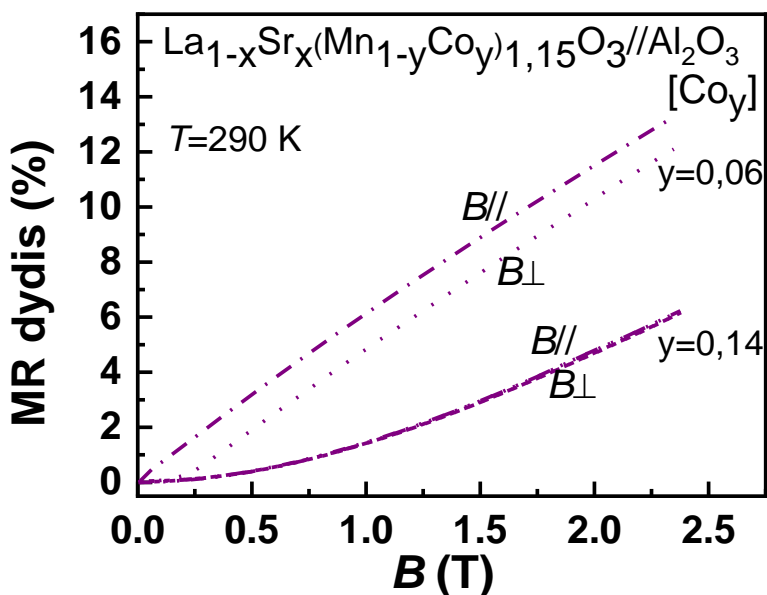


kurie tiesiogiai turi poveikį magnetovaržos dydžiui. Kita vertus, verta paminėti, kad magnetovaržos dydis priklauso nuo nukreipto magnetinio lauko stiprio ir matavimo temperatūros, kuriuos keičiant galima tuo pačiu keisti ir magnetovaržą. Šiek tiek mažesnės magnetovaržos vertės buvo nustatytos nanostruktūrizuotiems LSMCO sluoksniams, legiruotiems kobaltu iki 0,06, lyginant su LSMCO (Co=0,06) sluoksniais, kuriems buvo nustatyta didžiausia MR. Tai gali būti susiję su tuo, kad šių sluoksnių elektrinė varža buvo mažesnė. Foncuberia ir kiti [66] taip pat nustatė, kad perovskitams būdingas magnetovaržos sumažėjimas, mažėjant elektrinei varžai. Nustatytas nedidelis magnetovaržos skirtumas tarp LSMCO sluoksnių, užaugintų ant safyro-R ir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> padėklų, gali būti susijęs su keletu priežasčių. Pirmiausia, LSMCO sluoksniai, užauginti ant safyro-R padėklo, pasižymėjo mažesne elektrine varža, lyginant su LSMCO sluoksniais, užaugintais ant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> padėklo. Antra, nanostruktūrizuoti sluoksniai pasižymi skirtingais tempimo įtempimo dydžiais, priklausančiais nuo padėklo – monokristalinio safyro-R ir polikristalinio Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Galiausiai, magnetovaržos dydžio skirtumui įtakos gali turėti kristalitų pasiskirstymas, kuris buvo įvertintas atlikus tekstūros matavimus.



**32 pav.** La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>(Mn<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>)<sub>1,15</sub>O<sub>3</sub> (x=0,20±0,02) sluoksnių, užaugintų ant Safyro-R ir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> padėklų, magnetovaržos dydžio priklausomybė nuo Co (y) kiekio, kai magnetinis laukas buvo nukreiptas statmenai (B⊥) ir lygiagrečiai (B//) sluoksniui atžvilgiu (B=2T, T=290 K).

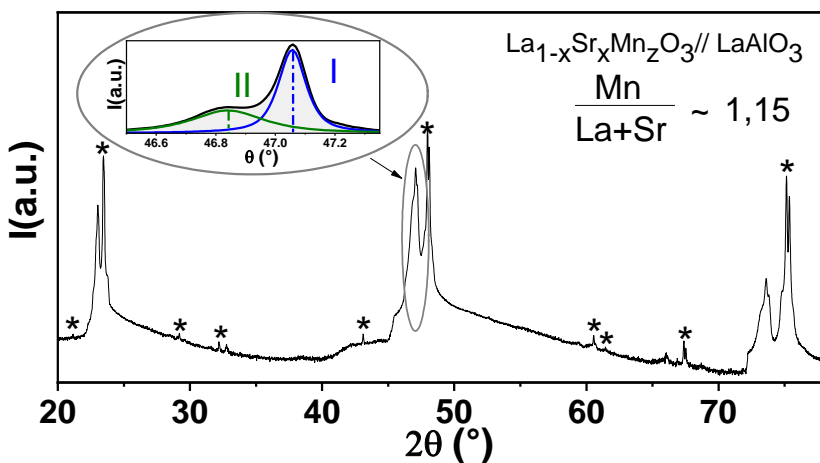
Didžiausia magnetovaržos vertė (11 %) kambario temperatūroje prie 2 T magnetinio lauko buvo nustatyta LSMCO sluoksniui, užaugintam ant  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklo, kai kobalto kiekis atitinkamai 0,06. 33 paveiksle pavaizduota LSMCO sluoksnių, užaugintų ant  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklo, magnetovaržos priklausomybė nuo magnetinio lauko, kai kobalto kiekis sluoksnyje yra 0,06 ir 0,14. Šių pasirinktų LSMCO sluoksnių fazinio virsmo temperatūros (atitinkamai 230 K ir 185 K) (29 pav.) yra žemesnės negu temperatūra, kurioje buvo atliekami magnetiniai matavimai (290 K), todėl magnetovaržos dydis buvo nustatytas, kai sluoksniai yra paramagnetinėje būsenoje (toliau nuo fazinio virsmo). LSMCO sluoksniu, kuriame kobalto kiekis yra 0,14, magnetovarža daug mažesnė, lyginant su LSMCO sluoksniu, kuriame kobalto kiekis yra 0,06. Šiuo atveju reikia didesnio magnetinio lauko, norint surikiuoti mangano jonų magnetinius momentus paramagnetinėje būsenoje. Reikėtų paminėti ir tai, kad LSMCO sluoksniams, kuriuose kobalto kiekis didesnis negu 0,12, atlikti magnetovaržos matavimai, nukreipus magnetinį lauką lygiagrečiai ir statmenai sluoksniu atžvilgiu, parodė nežymią anizotropiją. Tuo tarpu, LSMCO sluoksniui, kai kobalto kiekis yra 0,06, nustatyta magnetovaržos anizotropija yra pastebima, nes šio sluoksniu fazinio virsmo temperatūra yra arčiau kambario temperatūros. Plonuose epitaksinuose sluoksniuose įmagnetėjimo ašies kryptis yra sluoksniu paviršiuje ir priklauso nuo sąryšio tarp demagnetizacijos lauko bei junginio geometrinės formos [68, 69]. Tuo tarpu sluoksnių, kurie pasižymi didesne įtempimų koncentracija, įmagnetėjimo ašies kryptis priklauso nuo deformacijos/įtempimų poveikio ir magneto-kristalinės anizotropijos [70]. Nanostruktūrizuotuose sluoksniuose toks efektas gali būti dalinai kompensuotas dėl sluoksniu koloninės struktūros. Kiekvienas kristalitas turi laisvą įmagnetėjimo ašį, kuri yra nukreipta statmenai sluoksniu plokštumai, kai ~60 nm skersmens koloninės formos kristalaitai (26 pav.) yra išsidėstę per visą sluoksniu storį (380 nm). Keičiant nanostruktūrizuotų sluoksnių kristalitų struktūrinę kokybę bei jų skersmenį, būtų galima sumažinti magnetovaržos anizotropiją. Maža anizotropija yra svarbi savybė, kuria turėtų pasižymėti LSMCO sluoksniu, kuriant CMR-B skaliarinius jutiklius [71], kadangi jie matuoja magnetinį lauko dydį nepriklausomai nuo magnetinio lauko orientacijos. Galima daryti išvadą, kad magnetovaržos pokyčiai ir jos anizotropijos sumažėjimas yra susijęs su LSMCO sluoksniuose kintamu kobalto kiekiu.



**33 pav.**  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_{1,15}\text{O}_3$  ( $x=0,20\pm 0,02$ ) sluoksnių, užaugintų  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklo, magnetovaržos dydžio priklausomybė nuo magnetinio lauko, kai Co ( $y$ ) kiekis atitinkamai 0,06 ir 0,14.

### 3.3. LSMO ir LSMCO sluoksnių struktūrinių, elektrinių ir magnetinių savybių palyginimas

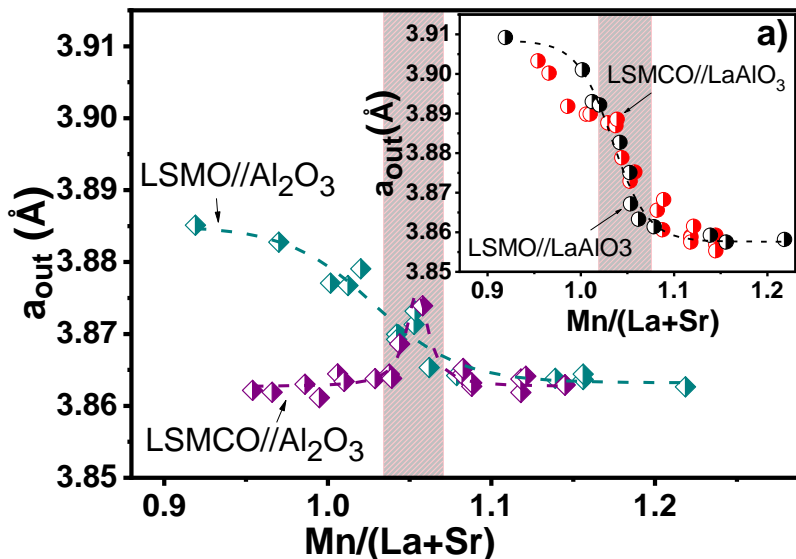
Išnagrinėjus LSMCO sluoksnių, užaugintų ant  $\text{LaAlO}_3$ , safyro-R ir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklų, struktūrines, elektrines ir magnetines savybes buvo nustatyta, kad šias savybes lemia cheminė sudėtis. Kadangi, manganas ir kobaltas galimai įeina į B padėtį, kyla klausimas, ar sluoksnių savybės vis dėlto keičiasi dėl kobalto kiekio, ar dėl sumažėjusio mangano kiekio. Šiam tikslui buvo nuspręsta palyginti  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_{1,15}\text{O}_3$  (LSMCO) sluoksnius su nelegiruotais  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_z\text{O}_3$  (LSMO) sluoksniais. Sr kiekis buvo išlaikomas pastovus ( $x=0,20\pm 0,02$ ), tuo tarpu kobalto kiekis  $y$  buvo keičiamas nuo 0 iki 0,17, o mangano kiekis  $z$  kito nuo 0,95 iki 1,22. Kaip ir LSMCO sluoksniams, taip ir LSMO sluoksniams buvo atlikti Rentgeno difrakcijos tyrimai. LSMO sluoksniai, užauginti ant  $\text{LaAlO}_3$  (34 pav.) padėklo, taip pat yra epitaksiniai ir matomos tik (00 $l$ ) plokštumos smailės. LSMO junginių (00 $l$ ) smailėms taip pat buvo būdinga asimetrija. Taigi, šiems LSMO sluoksniams, pasitelkiant Fullprof Suite programą, buvo sumodeliuotos dvigubos smailės, kurios buvo išskaidytos į I ir II smailes (34 pav.).



**34 pav.**  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_z\text{O}_3$  ( $x=0,20\pm 0,02$ ,  $z=1,15$ ) sluoksnių, užaugintų ant  $\text{LaAlO}_3$  padėklo, difraktograma. \* pažymėtos  $\text{LaAlO}_3$  junginių būdingos smailės.

Naudojantis Diffrac.EVA V1 (Bruker AXS) ir Fullprof Suite programomis buvo apskaičiuoti gardelės parametrai epitaksiniais LSMO sluoksniams, užaugintiems ant monokristalinio  $\text{LaAlO}_3$  padėklo. Palyginimui buvo apskaičiuoti gardelės parametrai ir polikristaliniais LSMO sluoksniams, užaugintiems ir ant  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklo. XRD matavimai parodė, kad LSMO sluoksniai, užauginti ant  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklo, taip pat yra romboedrinės kristalinės struktūros. Norint supaprastinti gardelės parametų palyginimą, jie buvo perskaičiuoti į pseudokubines gardelės parametrus, taikant Le Bail modeliavimą su TOPAS programa. 35 paveiksle pateikta LSMO ir LSMCO gardelių parametų priklausomybė nuo  $\text{Mn}/(\text{La}+\text{Sr})$  santykio. Matoma, kad epitaksinių LSMO ir LSMCO sluoksnių, užaugintų ant  $\text{LaAlO}_3$  padėklo, gardelės parametro kitimas yra panašus.  $\text{Mn}/(\text{La}+\text{Sr})$  santykiui sumažėjus iki  $\sim 1,07$ , buvo stebimas staigus gardelės parametro padidėjimas. Tuo tarpu, esant didesniai  $\text{Mn}/(\text{La}+\text{Sr})$  santykiui, gardelės parametras didėja nežymiai. Galima daryti prielaidą, kad epitaksinių sluoksnių gardelės parametras priklauso nuo  $\text{Mn}/(\text{La}+\text{Sr})$  santykio. Kita vertus, visiškai kitokia gardelės parametro kitimo tendencija buvo nustatyta LSMO sluoksniams, lyginant su LSMCO sluoksniais, užaugintais ant  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklo. Matome, kad LSMO sluoksnių, užaugintų ant  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklo, gardelės parametras didėja, mažėjant  $\text{Mn}/(\text{La}+\text{Sr})$  santykiui. Tokia pati tendencija buvo matoma ir LSMO bei LSMCO sluoksniams, užaugintiems ant  $\text{LaAlO}_3$  padėklo. LSMCO sluoksnių, užaugintų ant  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklo, atveju, mažėjant  $\text{Mn}/(\text{La}+\text{Sr})$  santykiui gardelės parametras didėja, tačiau ( $\text{Mn}/(\text{La}+\text{Sr})$  santykiui pasiekus  $\sim 1,07$  vertę yra

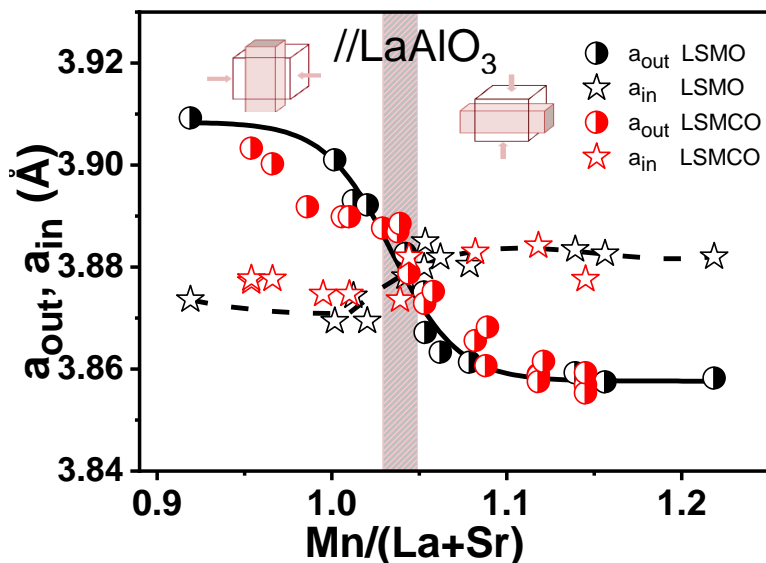
stebimas lūžis, kai gardelės parametras pradeda mažėti. Gauti rezultatai parodė, kad legiravimas kobaltu daro didesnę įtaką polikristalinių LSMCO sluoksnių, užaugintų ant  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklo, gardelės parametrai. Epitaksinių LSMO ir LSMCO sluoksnių gardelės parametras kito panašiai, keičiantis  $\text{Mn}/(\text{La}+\text{Sr})$  santykiui.



**35 pav.**  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_{1,15}\text{O}_3$  ir  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_z\text{O}_3$  ( $x=0,20\pm 0,02$ ,  $\text{Co}=0\div 0,17$ ,  $z=0,95\div 1,22$ ) sluoksnių, užaugintų ant  $\text{LaAlO}_3$  (a) ir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklų, pseudokubinės kristalinės gardelės parametro  $a_c$  priklausomybė nuo  $\text{Mn}/(\text{La}+\text{Sr})$  santykio.

Papildomi lygiagrečios padėklui plokštumos XRD matavimai buvo atlikti LSMO sluoksniams, užaugintiems ant  $\text{LaAlO}_3$  padėklo. Šie matavimai leido nustatyti įtempimų pobūdį bei apskaičiuoti gardelės parametrus ( $a_{in}$ ). 36 paveiksle yra pateikti statmenai ( $a_{out}$ ) ir lygiagrečiai ( $a_{in}$ ) padėklo plokštumos atžvilgiu paskaičiuoti epitaksinių LSMO ir LSMCO sluoksnių pseudokubinės gardelės parametrai, priklausantys nuo  $\text{Mn}/(\text{La}+\text{Sr})$  santykio. Tiek LSMCO, tiek LSMO sluoksnių pseudokubinės gardelės parametrai  $a_{in}$  ir  $a_{out}$  kinta atvirkščiai vienas kito atžvilgiu, tai yra, kai  $a_{in}$  mažėja,  $a_{out}$  didėja. LSMO gardelės parametrai ( $a_{in}$  ir  $a_{out}$ ) priklausomybei nuo  $\text{Mn}/(\text{La}+\text{Sr})$  santykio taip pat būdingas įtempimų pobūdžio virsmas iš suspausto į įtemptą, kai  $\text{Mn}/(\text{La}+\text{Sr})$  santykis yra apie 1,07. LSMO ir LSMCO sluoksniams, užaugintiems ant  $\text{LaAlO}_3$  padėklo, įtempimų pobūdžiui didelę įtaką daro cheminė sudėtis. Iš gautų rezultatų galima manyti, kad epitaksiniuose

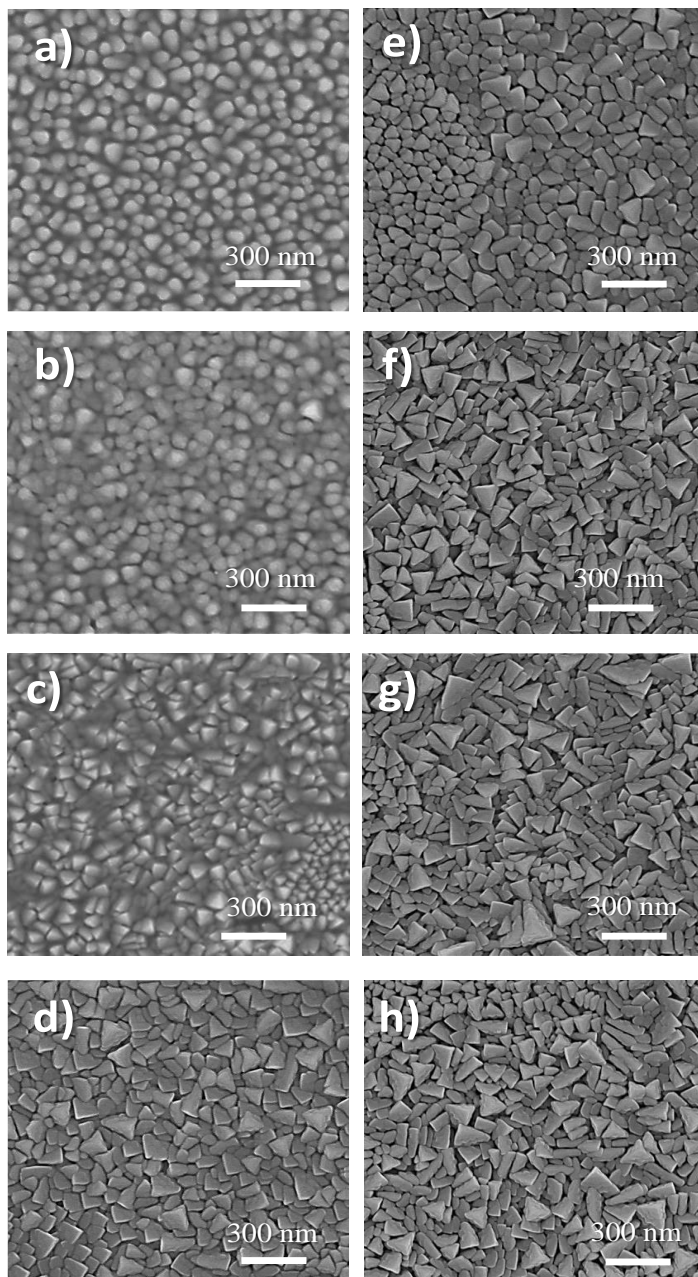
sluoksniuose esančias deformacijas nulemia būtent mangano nestechiometrija.



**36 pav.**  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_{1,15}\text{O}_3$  ir  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_3$  ( $x=0,20\pm 0,02$ ,  $\text{Co}=0\pm 0,17$ ,  $z=0,95\div 1,22$ ) sluoksnių, užaugintų ant  $\text{LaAlO}_3$  padėklo, kristalinės gardelės parametru  $a_{\text{out}}$  ir  $a_{\text{in}}$  priklausomybės nuo  $\text{Mn}/(\text{La}+\text{Sr})$  santykio.

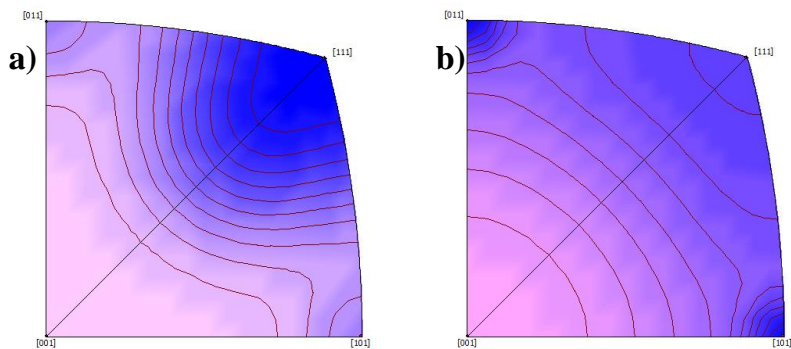
Epitaksiniais ir nanostruktūrizuotiems LSMO ir LSMCO sluoksniams taip pat buvo atlikta SEM analizė. Morfologijos tyrimai parodė, kad epitaksiniai sluoksniai yra sudaryti iš tvarkingai orientuotų kristalitų, nepriklausomai, nuo  $\text{Mn}/(\text{La}+\text{Sr})$  santykio. Tuo tarpu nanostruktūrizuotiems LSMO ir LSMCO sluoksnių paviršiams nustatytas aiškus skirtumas, keičiantis  $\text{Mn}/(\text{La}+\text{Sr})$  santykiui. 37 paveiksle pateiktos LSMO (a–d) ir LSMCO (e–h) sluoksnių, užaugintų ant  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklo, paviršiaus SEM nuotraukos, esant skirtingam  $\text{Mn}/(\text{La}+\text{Sr})$  santykiui sluoksniuose. Iš SEM nuotraukų matyti, kad tiek LSMO, tiek LSMCO sluoksniams yra būdingas Volmer–Weber augimo mechanizmas – visi sluoksniai sudaryti iš atskirų susijungusių kristalitų. Kita vertus, iš pateiktų nuotraukų 37 paveiksle matomas akivaizdus skirtumas tarp LSMO ir LSMCO sluoksnių paviršiaus morfologijos. Tačiau, kai LSMO ir LSMCO sluoksniuose  $\text{Mn}/(\text{La}+\text{Sr})$  santykis yra 1,13, jų paviršius yra panašus, dominuoja piramidės formos kristalitai. Mažėjant  $\text{Mn}/(\text{La}+\text{Sr})$  santykio vertei, LSMO sluoksniuose stebimi smulkesni, labiau sferinė forma pasižymintys kristalitai. LSMCO sluoksniams išlieka būdingi piramidės formos kristalitai, nepriklausomai nuo  $\text{Mn}/(\text{La}+\text{Sr})$

santykio. Manoma, kad toks LSMO sluoksnių kristalitų formos pasikeitimas galėtų būti susijęs su kristalitų orientacijos pasikeitimu.



**37 pav.** LSMO (a–d) ir LSMCO (e–h) ( $x=0,20\pm 0,02$ ) sluoksnių, užaugintų ant  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklo, paviršiaus SEM nuotraukos, kai Mn/(La+Sr) santykis: 1,00 (a, e), 1,05 (b, f), 1,08 (c, g) ir 1,13 (d, h).

LSMO sluoksnių kristalitų orientacijos pasiskirstymui iširti buvo atlikti papildomi tekstūros matavimai. Buvo atlikti trijų skirtingų, (200), (110) ir (111) plokštumų polių figūrų matavimai LSMCO sluoksniams su skirtingu mangano kiekiu, užaugintiems ant  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklo. Atlikus ODF modeliavimą, kristalitų orientacijos pasiskirstymui buvo pasirinkta kristalitus atvaizduoti koordinačių sistemoje atvirkštine polių figūra. 38 paveiksle pavaizduota LSMO sluoksnių, užaugintų ant  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklo, esant skirtingam Mn kiekiui, atvirkštinės polių figūros. Matoma, kad LSMO sluoksniams su Mn kiekiu 1,13 būdinga (111) plokštumos kristalitų orientacija. Tuo tarpu LSMO sluoksniuose, kai Mn kiekis 1,00, vyrauja (101) plokštumos kristalitų orientacija. Kita vertus, polikristaliniams LSMO sluoksniams atliktas modeliavimas nėra labai korektiškas, nes buvo susidurta su programinės įrangos apribojimais. Tačiau šiuo atveju galima teigti, kad skirtingos sudėties LSMO sluoksniams yra būdingos skirtingos kristalitų orientacijos, kurias matome ir iš SEM atliktų matavimų.



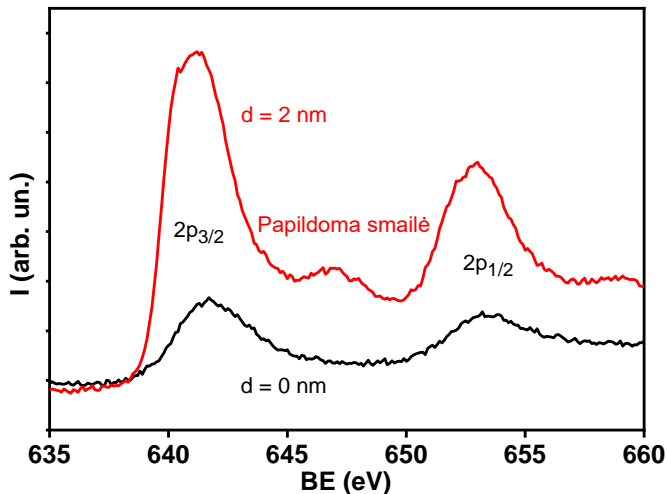
**38 pav.**  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_z\text{O}_3$  ( $x=0,20\pm 0,02$ ) sluoksnių, užaugintų ant  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklo, atvirkštinės polių figūros, kai Mn kiekis  $z$  lygus 1,13 (a) ir 1,00 (b).

Kristalinės gardelės parametru bei morfologijos tyrimų rezultatai leido įvertinti Mn nestechiometrijos svarią įtaką LSMO ir LSMCO sluoksniams. Kita vertus, esant didesniai  $\text{Mn}/(\text{La}+\text{Sr})$  santykiui epitaksinių sluoksnių kristalinė gardelė yra ištempta, nors pagal kristalinių gardelių nesutapimą turėtų būti atvirkščiai – suspausta.  $\text{LaAlO}_3$  kristalinės gardelės parametras yra mažesnis tiek už LSMO, tiek už LSMCO, taigi visiems užaugintiems sluoksniams turėtų pasireikšti suspaudimo deformacija. Šiame tyrimų etape yra sunku nustatyti tokios deformacijos priežastį.

Pseudokubinės kristalinės gardelės parametro skaičiavimai parodė, kad epitaksiniai LSMO sluoksniai su Mn nestechiometrija pasižymi mažesniu gardelės parametru, lyginant su stochiometriniais LSMO sluoksniais, kai  $z=1$ . LSMO sluoksniu su Mn nestechiometrija gardelės parametras buvo lygus

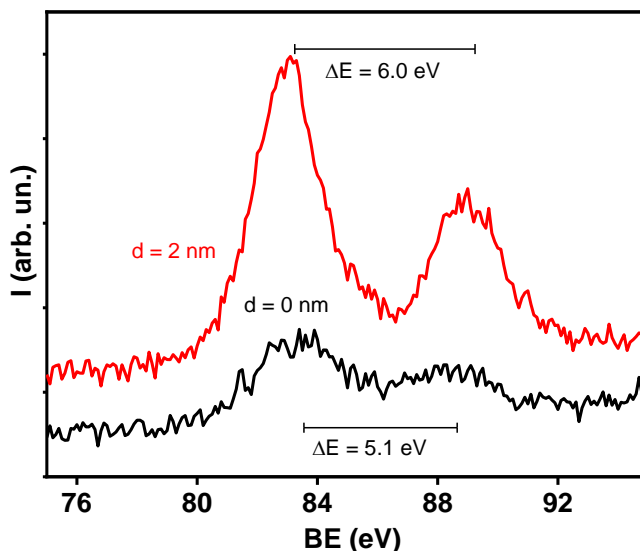


3,875 Å ir buvo mažesnis, lyginant su stochiometrinio LSMO gardelės parametru (3,892 Å) [72]. Viena iš gardelės sumažėjimo priežasčių galėtų būti  $Mn^{+2}$  katijonų buvimas A padėtyje [73]. Kadangi  $Mn^{+2}$  katijono spindulys (LS=0,67 Å, HS=0,83 Å) yra mažesnis už  $La^{+3}$  (1,032 Å) ir  $Sr^{+2}$  (1,18 Å) katijonų spindulius, gardelės parametras turėtų sumažėti.  $Mn^{+2}$  katijonų buvimas B padėtyje neturėtų daryti didelės įtakos gardelės parametro dydžiui, lyginant su buvimu A padėtyje. Šiuo atveju yra labai svarbu Mn oksidacinis laipsnis. Vienas iš metodų, kurio metu galima nustatyti jonų oksidacinius laipsnius yra Rentgeno fotoelektroninės spektroskopijos (XPS) metodas. Šio tyrimo metu yra labai svarbu matuojamo sluoksnio paviršiaus lygumas, todėl tyrimui buvo pasirinkti lygesni LSMO sluoksniai, kurie buvo užauginti ant  $LaAlO_3$  padėklo. Tuo tarpu nanostruktūrizuoti sluoksniai buvo pakankamai šiurkštūs (RMS ~18 nm), todėl jų matavimų rezultatai nebūtų korektiški. Reikėtų paminėti, kad prieš atliekant XPS tyrimus, LSMO sluoksniams buvo atlikta daug kitų tyrimų, kurių metu paviršius buvo užterštas. Taigi, prieš XPS matavimus visiems LSMO sluoksniams buvo atliktas paviršiaus ėsdinimas  $Ar^+$  jonais. Atlikti XPS tyrimai parodė, kad LSMO sluoksniuose yra  $Mn^{+2}$ ,  $Mn^{+3}$  ir  $Mn^{+4}$ . Mn 2p ryšio energijos spektruose (39 pav.) po paviršiaus ėsdinimo buvo nustatyta persitvarkiusi papildoma smailė, kuri būdinga  $Mn^{+2}$  būsenai. Kita vertus, sudėtinga identifikuoti  $Mn^{+3}$  ir  $Mn^{+4}$  katijonus tik iš Mn 2p ryšio energijos spektro, dėl jų sudėtingos formos.



**39 pav.**  $La_{1-x}Sr_xMn_zO_3$  ( $x=0,20\pm 0,02$ ,  $z=1,15$ ) sluoksnio su Mn pertekliumi, užauginto ant  $LaAlO_3$  padėklo, Mn 2p ryšio energijos fotoemisijos spektras, kai ėsdinimo lygis lygus 0 nm ir 2 nm.

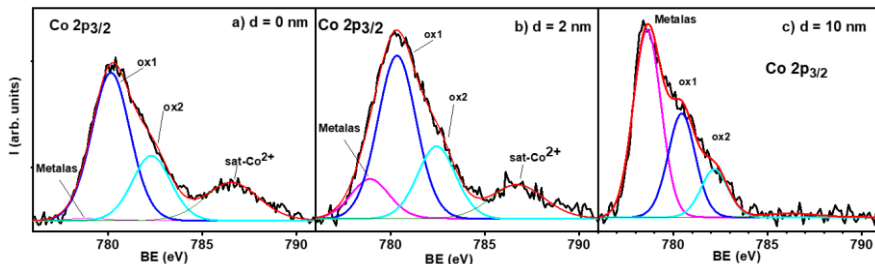
40 paveiksle pavaizduotas Mn 3s ryšio energijos spektras, kuriame pateikta tikslesnė informacija apie cheminę mangano būseną. Naudojant  $\Delta E = 7,88 - 0,85n$  formulę, kur  $\Delta E$  yra skilimo atstumas, o  $n$  yra Mn valentingumas, skirtingiems LSMO mėginiams, su legiruotu Co ir be jo, buvo apskaičiuota  $n = 3, 2 - 3, 4$  vertė. Kai mėginių paviršius buvo paėsdintas trumpu  $Ar^+$  jonų spinduliu (2 nm gylis), šios vertės buvo sumažintos iki  $n = 2, 2 - 2, 3$ . Kita vertus, po ėsdinimo, buvo aptikti visų trijų oksidacinių laipsnių Mn jonai, o  $Mn^{+2}$  katijonų padidėjimą galima būtų susieti su  $Ar^+$  ėsdinimu, nors ir buvo naudotas mažos energijos spindulys (0,5 keV).



**40 pav.**  $La_{1-x}Sr_xMn_zO_3$  ( $x=0,20 \pm 0,02$ ,  $z=1,15$ ) sluoksnio su Mn pertekliumi, užauginto ant  $LaAlO_3$  padėklo, Mn 3s ryšio energijos fotoemisijos spektras, kai ir ėsdinimo gylis lygus 0 nm ir 2 nm.

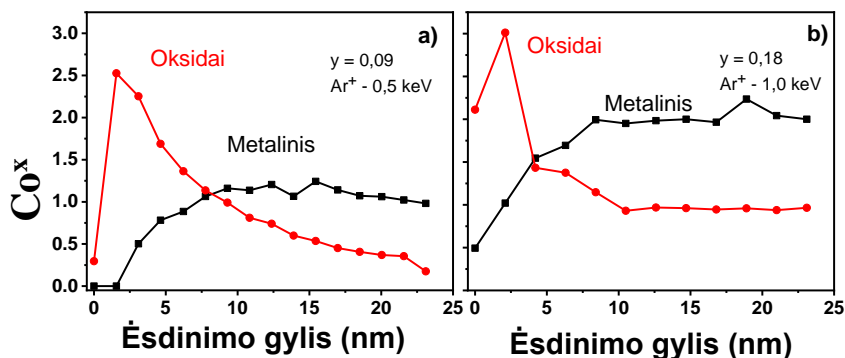
Tuo tarpu epitaksinių LSMCO sluoksnių kristalinės gardelės parametro padidėjimui, didėjant kobaltui, gali turėti įtakos keli faktoriai. Vienas iš jų gali būti susijęs su deguonies vakansijų formavimusi [74], kadangi dažniausiai kristalinės gardelės tūrio padidėjimas yra siejamas su vakansijų susidarymu oksidinėse medžiagose. Kita priežastis gali būti susijusi su tuo, kad  $Co^{+2}$  katijonas užima A katijono vietą, panašiai kaip  $Mn^{+2}$  jonų atveju. Norint nustatyti kobalto oksidacijos laipsnį LSMCO sluoksniuose, buvo atliktas sluoksnio gylio profiliavimas naudojant Rentgeno fotoelektrinės spektroskopijos metodą. 41 paveiksle pavaizduota LSMCO sluoksnių ( $Co=0,18$ )  $Co\ 2p_{3/2}$  ryšio energijos ruožo spektras, esant skirtingam ėsdinimo gyliui. Smailių modeliavimui buvo naudojami šie parametrai: Shirley fono

pašalinimas, FWHM= 2,5 eV oksidams ir metalams, 3,4 eV satelitui (a ir b), FWHM = 1,5 eV oksidams ir metalams (c). Visos sumodeliuotos smailės buvo simetriškos ir sudarytos iš fiksuotos Gauso/Lorentzo mišinio, kuris yra lygus 30 %, išskyrus asimetrines metalinio kobalto smailes, kurių “tail mix” yra 85–95 %.



**41 pav.** Co  $2p_{3/2}$  ryšio energijos ruožo spektrai su dirbtiniais komponentais, kurie atitinka tris kobalto oksidacijos laipsnius, esant skirtingam ėsdinimo gyliui ( $d = 0$  (a), 2 (b) ir 10 (c)), kai Co kiekis LSMCO sluoksnyje yra 0,18. Žymėjimas ox1 atitinka  $Co^{+2}$  ir/arba  $Co^{+3}$ , ox2-  $Co^{+4}$ , sat- $Co^{+2}$  –  $Co^{+2}$  satelito viršūnė.

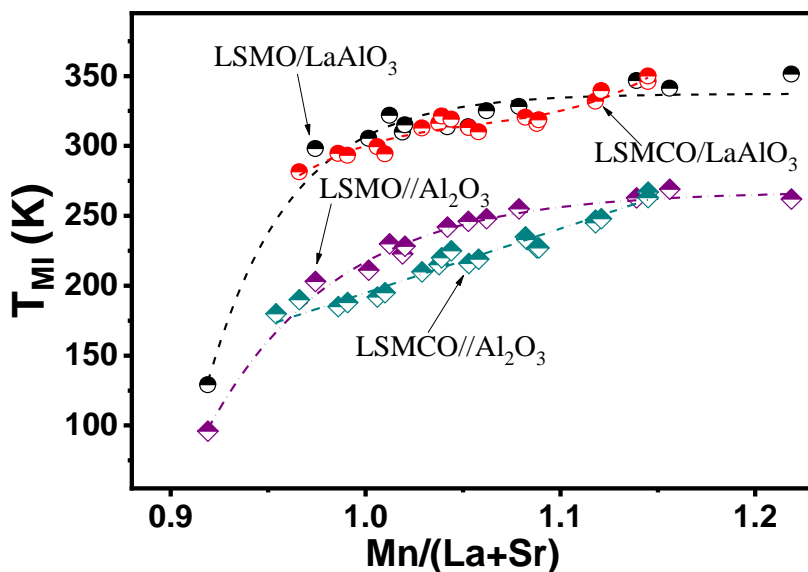
$Co^{+2}$  (kartu su satelitu, kuris pažymėtas kaip sat- $Co^{+2}$ ) ir  $Co^{+4}$  oksidų egzistavimas kartu Co  $2p_{3/2}$  ryšio energijos ruožo spektre buvo nustatytas pradėdant nuo LSMCO sluoksnio paviršiaus ir ėsdinat maždaug iki 3–5 nm. Gilesniame sluoksniuose buvo nustatyta, kad pasikeičia Co valentingumo laipsnių pasiskirstymas ir jau aptinkamas metalinio kobalto mišinys su  $Co^{+3}$  ir  $Co^{+4}$  oksidais, o  $Co^{+2}$  satelito nebelieka. 42 paveiksle pavaizduota metalinio kobalto kiekio augimo priklausomybė nuo sluoksnio ėsdinimo gylio, kai LSMCO sluoksniuose Co kiekis lygus 0,09 ir 0,18. Iš pateikto 42 paveikslo matyti, kad po 10 nm sluoksnio ėsdinimo, metalinio Co kiekis tampa pastovus. Be to,  $Ar^{+}$  energijos pokytis (1,0 ir 0,5 eV) neparodė jokių pasikeitimų oksido sluoksnio storio ir metalo kiekio LSMCO sluoksniuose, o tai parodo, kad nėra likutinio deguonies. Manoma, kad metalinio Co buvimas sluoksniuose gali būti susijęs su galimai esančiu deguonies trūkumu sluoksniuose. Legiravimas kobaltu sukelia katijono netvarką gardelėje ir tai skatina deguonies vakansijų atsiradimą, kad būtų išlaikomas LSMCO sistemos neutralumas.



**42 pav.** Co cheminių būsenų XPS gylis profiliai LSMCO sluoksniuose, kai kobalto kiekis 0,09 (a) ir 0,18 (b).  $Co_x$ - metalinis Co (juoda kreivė) ir oksidai (raudona kreivė).

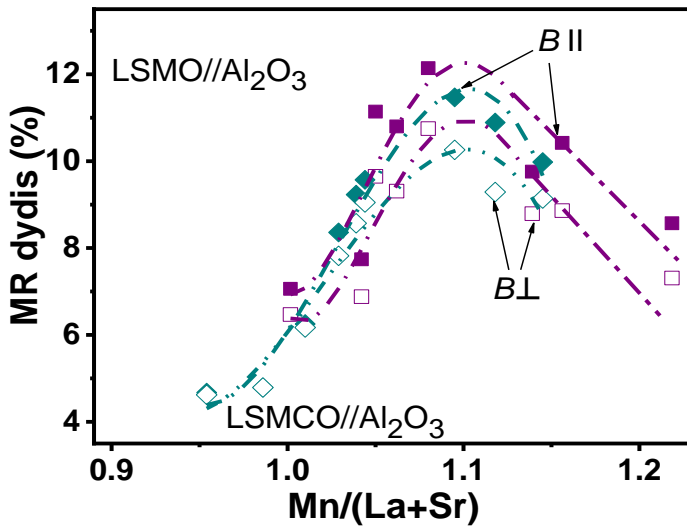
Išnagrinėjus ir palyginus LSMO ir LSMCO struktūrinės savybės, toliau buvo ištirtos elektrinės ir magnetovaržinės jų savybės. LSMO sluoksniams, užaugintiems ant  $LaAlO_3$  ir  $Al_2O_3$  padėklų, taip pat buvo atlikti elektrinės varžos matavimai nuo temperatūros (70÷370 K). Buvo nustatyta, kad visiems tirtiems LSMCO sluoksniams pasireiškė fazinis virsmas iš metalo į izoliatorių. 43 paveiksle pateiktos LSMO ir LSMCO sluoksnių, užaugintų ant  $LaAlO_3$  ir  $Al_2O_3$  padėklų, fazinio virsmo temperatūros priklausomybės nuo  $Mn/(La+Sr)$  santykio. Tiek LSMO, tiek LSMCO sluoksniams būdinga ta pati tendencija, tai yra, didėjant  $Mn/(La+Sr)$  santykiui, didėja ir fazinio virsmo temperatūra. Atlikti elektrinės varžos tyrimų rezultatai sutampa su literatūroje [28] aprašomais rezultatais, tai yra, epitaksiniai LSMO sluoksniai pasižymi aukštesne fazine virsmo temperatūra, kuri yra artima Kiuri temperatūrai. Kita vertus, žiūrint į pateiktą 43 paveikslą, matome, kad LSMO sluoksnių  $T_{MI}$  yra didesnės lyginant su LSMCO sluoksniais, esant tam pačiam  $Mn/(La+Sr)$  santykiui. Fazinio virsmo temperatūra glaudžiai susijusi su auginamo sluoksnių chemine sudėtimi. Kadangi, XPS tyrimai parodė, kad LSMO sluoksniams yra būdingas ir  $Mn^{+2}$  katijonų buvimas, tokiu atveju dalis mangano jonų galimai užima ne tik B padėtį, bet ir A.  $Mn^{+2}$  katijonų buvimas A pozicijoje turėtų didinti fazinio virsmo temperatūrą. Tuo tarpu, elektriniai varžos matavimai leidžia daryti prielaidą, kad LSMCO sluoksniuose A padėtyje  $Co^{+2}$  jonų greičiausiai nėra. Šiuo atveju, nustatyta LSMCO sluoksnių fazinė virsmo temperatūra, lyginant su LSMO, yra žemesnė. Tokio efekto priežastis gali būti susijusi su dvigubų mainų sąveikos susilpnėjimu dėl  $Co^{+3}/Co^{+4}$  jonų. Kita priežastis galėtų būti deguonies vakansijos. Gauti elektrinės varžos matavimų rezultatai parodė, kad papildomas legiravimas

kobaltu sumažina fazinio virsmo temperatūrą, kurios dydis yra aktualus kuriant magnetinius jutiklius.



**43 pav.** LSMO ir LSMCO ( $x=0,20\pm 0,02$ ) sluoksnių, užaugintų ant LaAlO<sub>3</sub> ir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> padėklų, fazinio virsmo temperatūros ( $T_{MI}$ ) priklausomybė nuo Mn/(La+Sr) santykio.

Nanostruktūrizuotiems LSMO sluoksniams taip pat buvo iširtos magnetovaržinės savybės. Pritaikymui aktualesni nanostruktūrizuoti sluoksniai, nes jie pasižymi didesne magnetovarža plačiame temperatūrų ruože. 44 paveiksle pateikta LSMO ir LSMCO sluoksnių, užaugintų ant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> padėklo, magnetovaržos dydžio priklausomybė nuo Mn/(La+Sr) santykio. LSMCO sluoksniams buvo nustatyta šiek tiek mažesnė magnetovaržos vertė, lyginant su LSMO sluoksniu, kuriame panašus Mn/(La+Sr) santykis. Kita vertus, esant mažesniai Mn/(La+Sr) santykiui, LSMCO sluoksniai pasižymi maža magnetovaržos anizotropija – nesvarbu kuria kryptimi nukreiptas magnetinis laukas, magnetovarža keičiasi nežymiai. Kuriant magnetinio lauko jutiklius yra svarbus ne tik jautrumas matuojant, bet ir anizotropija. Taip pat reikėtų pažymėti, kad tiek LSMCO, tiek LSMO sluoksniams būdingas magnetovaržos maksimumas, esant vienodam Mn/(La+Sr) santykiui.



**44 pav.** LSMO ir LSMCO ( $x=0,20\pm 0,02$ ) sluoksnių, užaugintų ant  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklo, magnetovaržos dydžio (MR) priklausomybė nuo  $\text{Mn}/(\text{La}+\text{Sr})$  santykio, kai magnetinis laukas buvo nukreiptas statmenai ( $B\perp$ ) ir lygiagrečiai ( $B\parallel$ ) sluoksnio atžvilgiu ( $B=2\text{T}$ ,  $T=290\text{K}$ ).

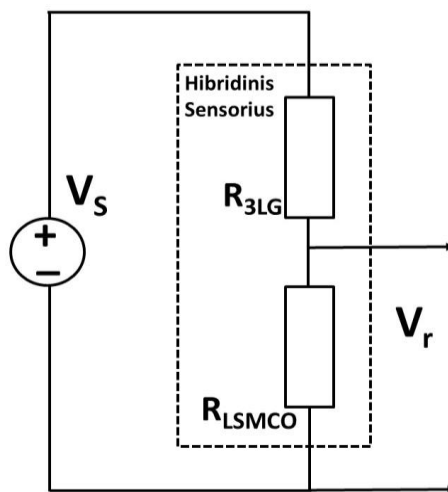
Atlikti elektriniai ir magnetovaržiniai tyrimai parodė, kad LSMCO sluoksniai nežymiai skiriasi nuo LSMO sluoksnių, esant tam pačiam  $\text{Mn}/(\text{La}+\text{Sr})$  santykiui. Tačiau, legiruojant kobaltu pavyko sumažinti LSMCO sluoksnių anizotropiją. Toks rezultatas šiuos sluoksnius daro patrauklesnius, kuriant magnetinius jutiklius ypač žemose temperatūrose. Be viso to reiktų paminėti, kad LSMO sluoksniams, kuriuose  $\text{Mn}/(\text{La}+\text{Sr})$  santykis yra  $<1$ , aplinka daro didesnę įtaką nei LSMCO sluoksniams, kurie yra gana stabilūs.

### 3.4. LSMCO sluoksnių pritaikymas

Manganitų junginių legiravimas kobaltu leido pagerinti LSMCO sluoksnių jautrumą magnetiniam laukui. Be to atlikti tyrimai epitaksiniais ir polikristaliniais LSMCO sluoksniams parodė, kad nanostruktūrizuoti sluoksniai pasižymi didesne magnetovarža plačiame temperatūrų ruože. Vienas iš kriterijų buvo sumažinti fazinio virsmo temperatūrą, bet tuo pačiu sumažinti ir magnetovaržos anizotropiją. Manganitų legiravimas kobaltu leido pasiekti gerų rezultatų, kas leido šiuos sluoksnius pritaikyti magnetinio jutiklio gamyboje.

Šio darbo metu buvo sukurta hibridinė sistema, kuri gali būti pritaikyta kaip magnetinio lauko matavimo sistema. Hibridinė sistema buvo sukurta iš

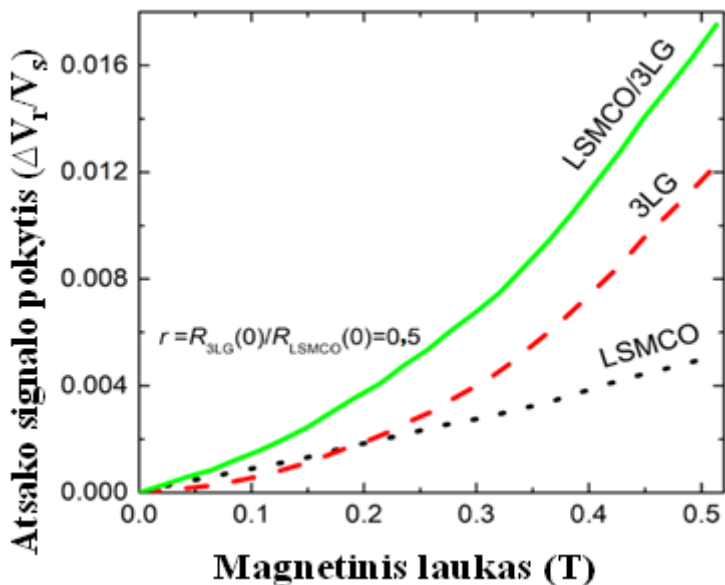
kelių sluoksnių grafeno ir LSMCO. Kadangi, LSMCO sluoksnio magnetovarža yra neigiama, o grafeno yra teigiama, šių dviejų junginių kombinacija suteikia galimybę padidinti hibridinio jutiklio jautrį, magnetiniam laukui matuoti. Tam tikslui buvo sujungti trys grafeno sluoksniai (3LG) ir  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1,06}\text{Co}_{0,14}\text{O}_3$  (LSMCO) sluoksnis, kurie buvo prijungti prie įtampos skirstytuvo konfigūracijos (45 pav.). Šiuo atveju grafeno sluoksniai buvo perkelti ant  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklo su Ag kontaktais Corbino disko konfigūracijoje ir nuosekliai sujungti su LSMCO sluoksniu. Jutiklyje, esant tai pačiai įtampai ( $V_S = 1,25 \text{ V}$ ), buvo nustatomas įtampos kritimas LSMCO sluoksniui. Norint gauti reikiamą įtampos kritimą magnetinio lauko jutiklyje, matavimo metu per struktūrą buvo leidžiama srovė 1–3 mA. Reiktų paminėti, kad redukuoto grafeno oksidų sluoksnių tyrimai parodė magnetovaržos dydžio priklausomybę nuo tekančios srovės. Ši priklausomybė buvo nustatyta tik mažų srovių diapazone ( $I < 10 \mu\text{A}$ ). Šiuo atveju, užduodama srovė buvo daug didesnė, todėl grafenų sluoksniams, turintiems skirtingą varžą, užduotas srovės dydis neturėjo įtakos magnetovaržos priklausomybei.



**45 pav.** Įtampos skirstytuvo konfigūracija, kuri skirta matavimams impulsiniame magnetiniame lauke.

46 paveiksle pateikta LSMCO, 3LG ir hibridinio LSMCO/3LG jutiklio normuoto atsako signalo  $\Delta V_r/V_S$  priklausomybė nuo magnetinio srauto tankio, esant apytiksliai magnetiniam laukui iki 0,5 T. Įtampos pokytis  $\Delta V_r$  yra normuotas pagal šaltinio įtampa  $V_S$ :  $\Delta V_r/V_S = (V_{r(B=0)} - V_{r(B)})/V_S$ , kai  $V_{r(B=0)}$  – atsako įtampa be magnetinio lauko ir  $V_{r(B)}$  – esant magnetiniam laukui. Atlikti matavimai magnetiniuose laukuose iki 0,2 T parodė, kad LSMCO sluoksnio atsako signalas buvo didesnis už 3LG, tai yra kai  $B = 0,07 \text{ T}$  – skirtumas yra

net du kartus didesnis. Tai būtų galima susieti su abejoms medžiagoms būdinga skirtinga magnetovaržos priklausomybe, esant mažiems magnetiniams laukams: beveik tiesinė LSMCO ir kvadratinė 3LG priklausomybės. Taigi, LSMCO ir 3LG prijungimas įtampos skirstytuvo grandinėje padidina prietaiso jautrį ypač mažuose magnetiniuose laukuose. Toks efektas gali būti paaiškintas dėl skirtingų magnetovaržos reikšmių – grafeno MR yra teigiama, tuo tarpu LSMCO sluoksniams būdinga neigiama. Šių junginių varža keičiasi priešingai, esant magnetiniam laukui. Taigi, LSMCO sluoksnio įtampos kritimo padidėjimas yra susijęs su grafeno varžos pasikeitimu.

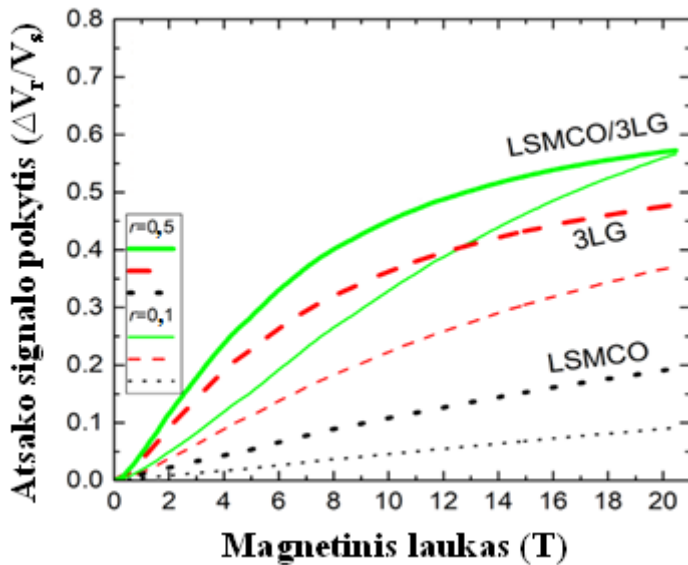


**46 pav.**  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1,06}\text{Co}_{0,14}\text{O}_3$  (LSMCO) sluoksnio, trijų grafeno sluoksnių (3LG) ir hibridinio LSMCO/3LG jutiklio atsako signalo pokyčio ( $\Delta V_r/V_s$ ) priklausomybė nuo magnetinio srauto tankio impulsiniame magnetiniame lauke iki 0,5 T, esant 300 K temperatūrai, kai atskirų elementų varžos santykis be magnetinio lauko  $r=R_{3LG}(0)/R_{LSMCO}(0)$  buvo lygus 0,5.

47 paveiksle pateikta atskirų junginių LSMCO ir 3LG bei hibridinio jutiklio atsako signalo priklausomybė nuo magnetinio srauto tankio impulsiniame magnetiniame lauke iki 20 T, kai atskirų elementų varžos santykis be magnetinio lauko  $r=R_{3LG}(0)/R_{LSMCO}(0)$  buvo lygus 0,1 ir 0,5. Akivaizdžiai matosi, kad sukurtas hibridinis LSMCO/3LG jutiklis turi žymiai didesnę signalo atsaką visuose magnetinio lauko diapazonuose lyginant su



atskiris junginiai. Priklausomai nuo santykio  $r$ , galima suderinti ir gauti tuo pačiu didžiausią hibridinio jutiklio atsako signalą ir jo jautrį mažesniai arba didesniai magnetinio lauko diapazonams.



**46 pav.**  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1,06}\text{Co}_{0,14}\text{O}_3$  (LSMCO) sluoksnio, trijų grafeno sluoksnių (3LG) ir hibridinio LSMCO/3LG jutiklio atsako signalo pokyčio ( $\Delta V_r/V_s$ ) priklausomybė nuo magnetinio srauto tankio impulsiniame magnetiniame lauke iki 20 T, esant 300 K temperatūrai, kai atskirų elementų varžos santykis be magnetinio lauko  $r=R_{3LG}(0)/R_{LSMCO}(0)$  buvo lygus 0,1 ir 0,5.

Normuotas hibridinio jutiklio jautris buvo išreikštas kaip  $S = (\delta\Delta V_{res}/\delta B)/V_s$ . 3 lentelėje pateiktos atskirų junginių LSMCO ir 3LG bei hibridinio LSMCO/3LG jutiklio jautrio vertės (buvo nustatytos iš 46, 47 paveikslų), esant skirtingam magnetinio lauko diapazonui. Didžiausią hibridinio jutiklio jautrį (70 mV/VT) galima pasiekti, kai  $r = 0,5$ , esant 1–2 T magnetinio lauko diapazonui. Šis rezultatas rodo, kad sukurtas hibridinio jutiklio jautris pagerėjo lyginant su anksčiau paskelbtais manganito/vieno sluoksnio grafeno jutiklio (16 mV/VT, esant 0,5 T ir 29 mV/VT, esant 2T) rezultatais [75]. Kita vertus, esant didesniai 20 T magnetiniam laukui, hibridinio jutiklio jautris sumažėjo iki 7 mV/VT, kai  $r = 0,5$ . Reiktų paminėti, kai  $r = 0,1$  hibridinio jutiklio jautris sumažėja (20 mV/VT, esant 0,5 T). Tačiau jautris yra pakankamai didelis plačiame magnetinio lauko diapazone (40 mV/VT, esant 2,5–7 T ir 17 mV/VT, esant 20T).

**3 lentelė.**  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1,06}\text{Co}_{0,14}\text{O}_3$  (LSMCO) sluoksnio, trijų grafeno sluoksnių (3LG) ir hibridinio LSMCO/3LG jutiklio jautris, esant skirtingam magnetinio lauko diapazonui, kai atskirų elementų varžos santykis be magnetinio lauko  $r=R_{3\text{LG}}(0)/R_{\text{LSMCO}}(0)$  buvo lygus 0,1 ir 0,5.

<b>SENSORIUS</b>	<b>S (mV/(V*T)) (B = 0,5 T)</b>	<b>S<sub>maksimumas</sub> (mV/(V*T)) (magnetinio lauko diapazonas)</b>	<b>S (mV/(V*T)) (B = 20 T)</b>
<b>LSMCO</b> $R_{\text{bal}}=R_{3\text{LG}}(0)$ $R_{\text{bal}}/R_{\text{LSMCO}}(0)=0,5$	12	12 (B = 0,3 ÷ 10 T)	7
<b>3LG</b> $R_{\text{bal}}=R_{\text{LSMCO}}(0)$ $R_{3\text{LG}}(0)/R_{\text{bal}}=0,5$	40	56 (B = 1 ÷ 2 T)	7
<b>Hibridas</b> $R_{3\text{LG}}(0)/R_{\text{LSMCO}}(0)=0,5$	<b>57</b>	<b>70</b> (B = 1 ÷ 2 T)	<b>7</b>
<b>LSMCO</b> $R_{\text{bal}}=R_{3\text{LG}}(0)$ $R_{\text{bal}}/R_{\text{LSMCO}}(0)=0,1$	5	5 (B = 0,3 ÷ 20 T)	5
<b>3LG</b> $R_{\text{bal}}=R_{\text{LSMCO}}(0)$ $R_{3\text{LG}}(0)/R_{\text{bal}}=0,1$	17	27 (B = 2,5 ÷ 7 T)	10
<b>Hibridas</b> $R_{3\text{LG}}(0)/R_{\text{LSMCO}}(0)=0,1$	<b>21</b>	<b>40</b> (B = 2,5 ÷ 7 T)	<b>17</b>

Šie gauti rezultatai parodė, kad yra įmanomas sukurto hibridinio LSMCO/3LG jutiklio pritaikymas magnetinio lauko matavimams kambario temperatūroje, esant plačiam magnetinio lauko diapazonui (0,1– 20 T) su tam tikromis jautrio reikšmėmis, priklausomai nuo magnetinio lauko dydžio. Reiktų paminėti, kad jautrio priklausomybę nuo magnetinio lauko galima išspręsti, naudojant šiuolaikinę elektroniką su iš anksto išsaugotais kalibravimo duomenimis, tai yra paverčiant išmatuotus signalus į magnetinio lauko reikšmes [76]. Be to, LSMCO/3LG jutiklis gali būti pritaikytas matavimams, esant žemesnėms temperatūroms, nes trijų sluoksnių grafenas pasižymi dar didesne magnetovarža (MR = 914 %), kai temperatūra yra 100 K (21 T).

## IŠVADOS

1. PI–MOCVD metodo pagalba buvo užauginti vienfaziai  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_z\text{O}_3$  ( $x = 0,20 \pm 0,02$ ;  $y = 0 \div 0,17$ ;  $z = 1,15$ ) (LSMCO) sluoksniai ant  $\text{LaAlO}_3$ , safyro-R,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklų. Esant  $750\text{ }^\circ\text{C}$  nusodinimo temperatūrai, LSMCO sluoksniai užauginti ant  $\text{LaAlO}_3$  padėklo buvo epitaksiniai, ant safyro-R ir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklų – nanostruktūrizuoti.
2. Buvo nustatyta, kad epitaksinių LSMCO sluoksnių gardelės parametrai statmenai ( $a_{\text{out}}$ ) ir lygiagrečiai ( $a_{\text{in}}$ ) padėklo plokštumai nuo kobalto kiekio kinta atvirkščiai vienas kito atžvilgiu. Gardelės parametru ( $a_{\text{in}} - a_{\text{out}}$ ) skirtumo priklausomybė nuo kobalto kiekio parodė virsmą iš tempimo įtempimo į suspaustą įtempimą, kai  $y = 0,8$ .
3. Nanostruktūrizuotų LSMCO sluoksnių gardelės parametru ( $a_{\text{in}} - a_{\text{out}}$ ) skirtumo priklausomybė nuo kobalto kiekio parodė, kad sluoksniams būdingas tempimo įtempimas sluoksnį legiruojant kobaltu iki 0,17. LSMCO sluoksniams, užaugintiems ant polikristalinio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklo, buvo nustatytas kristalinės gardelės didėjimas, kintant kobalto kiekiui iki 0,08. Toliau didinant kobalto kiekį sluoksnyje, buvo nustatytas gardelės parametro sumažėjimas. LSMCO sluoksniams, užaugintiems ant safyro-R padėklo, nustatytas kristalinės gardelės didėjimas, kintant kobalto kiekiui iki 0,17.
4. Užaugintiems tiek epitaksiniais, tiek nanostruktūrizuotiems LSMCO sluoksniams būdingas gardelės parametru priklausomybės nuo kobalto kiekio lūžis, esant kobalto kiekiui 0,08 bei nestechiometriniam Mn santykiui. Tai parodo cheminės sudėties įtaką LSMCO sluoksnių kristalinei struktūrai.
5. Morfologijos ir tekstūros tyrimai parodė, kad epitaksiniai LSMCO sluoksniai sudaryti iš tvarkingai orientuotų kristalitų. Nanostruktūrizuotiems LSMCO sluoksniams, užaugintiems ant safyro-R padėklo, būdinga nežymi tekstūra su dviem skirtingomis kristalitų orientacijomis. Tuo tarpu, nanostruktūrizuotiems LSMCO sluoksniams, užaugintiems ant  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklo, yra būdingas gana chaotiškas kristalitų pasiskirstymas. Nanostruktūrizuotų LSMCO sluoksnių legiravimas kobaltu neturėjo įtakos kristalitų dydžiui.
6. Ramano spektroskopijos ir XRD tyrimai parodė, kad visiems epitaksiniais ir nanostruktūrizuotiems LSMCO sluoksniams būdinga romboedrinė (R3c) kristalinė struktūra.  $600\text{ cm}^{-1}$  Ramano juostos intensyvumo didėjimas, didėjant Co kiekiui patvirtina, kad kobaltas pakeičia Mn jonus B padėtyje.

7. Epitaksinių ir nanostruktūrizuotų LSMCO sluoksnių fazinio virsmo temperatūros ( $T_{MI}$ ) kitimas buvo lygiagretus. Nanostruktūrizuotų LSMCO sluoksnių fazinė virsmo temperatūra buvo daug mažesnė lyginant su epitaksinių sluoksniu  $T_{MI}$ . Tiek epitaksiniams, tiek nanostruktūrizuotiems LSMCO sluoksniams buvo nustatyta fazinio virsmo temperatūros mažėjimas, didėjant kobalto kiekiui.
8. Nustatyta, kad epitaksiniai sluoksniai pasiekia didžiausias magnetovaržos (MR) vertes, kai matavimai vyksta arti fazinio virsmo temperatūros. Didėjant kobalto kiekiui epitaksiniuose LSMCO sluoksniuose, fazinio virsmo temperatūra mažėjo, todėl didėjo ir MR vertės. Tuo tarpu buvo nustatyta, kad nanostruktūrizuoti LSMCO sluoksniai pasižymi pakankamai didele MR plačiame temperatūrų ruože. Nustatyta iš nanostruktūrizuotų LSMCO sluoksnių magnetovaržos priklausomybės nuo kobalto kiekio, kad didžiausią MR vertę kambario temperatūroje pasiekia, kai Co kiekis sluoksniuose yra 0,06. Maža magnetovaržos anizotropija buvo nustatyta LSMCO sluoksniams su didesniu nei 0,12 kobalto kiekiu.
9. Tiek LSMCO, tiek LSMO epitaksinių sluoksnių struktūrinėms, elektrinėms ir magnetinėms savybėms didelę įtaką daro Mn/(La+Sr) santykis. Tuo tarpu nanostruktūrizuotiems LSMCO ir LSMO sluoksniams buvo nustatytas skirtingas kristalinės gardelės parametru pokytis, keičiant Mn/(La+Sr) santykį. Toks rezultatas parodo, kad nanostruktūrizuotų sluoksnių kristalinės struktūros pokyčiams didelę įtaką daro legiravimas kobaltu. Mažėjant Mn/(La+Sr) santykiui (didėjant Co kiekiui), gardelės parametras iš pradžių didėja iki 1,07, ir tada pradeda mažėti. Nanostruktūrizuotų LSMO sluoksnių gardelės parametrams nustatytas didėjimas, mažėjant Mn/(La+Sr).
10. Nanostruktūrizuoti LSMO sluoksniai pasižymėjo šiek tiek didesne magnetovarža lyginant su LSMCO sluoksniais, turinčiais tą patį Mn/(La+Sr) santykį. Kita vertus LSMCO sluoksniams būdinga palyginti mažesnė magnetovaržos anizotropija.
11. Buvo sukurtas trijų sluoksnių grafeno ir LSMCO sluoksnių hibridinio jutiklio prototipas, kuris skirtas matuoti magnetinį lauką kambario temperatūroje plačiame magnetinio lauko diapazone (0,1–20 T).

## LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Balevičius, S., Žurauskienė, N., Stankevič, V., Keršulis, S., Plaušinitienė, V., Abrutis, A., Zherlitsyn, S., Herrmannsdörfer, T., Wosnitza, J., & Wolff-Fabris, F. (2012). Nanostructured thin manganite films in megagauss magnetic field. *Applied Physics Letters*, 101(9).
2. Liebfried, O., Löffler, M., Schneider, M., Balevičius, S., Stankevič, V., Žurauskienė, N., Abrutis, A., & Plaušinitienė, V. (2009). B-scalar measurements by CMR-based sensors of highly inhomogeneous transient magnetic fields. *IEEE Transactions on Magnetics*, 45(12), 5301–5306.
3. Balevičius, S., Tornau, E. E., Žurauskienė, N., Stankevič, V., Šimkevičius, Č., Tolvaišienė, S., Plaušinitienė, V., & Abrutis, A. (2017). Magnetoresistance anisotropy of ultrathin epitaxial La<sub>0.83</sub>Sr<sub>0.17</sub>MnO<sub>3</sub> films. *Journal of Applied Physics*, 122(21).
4. Egilmez, M., Chow, K. H., & Jung, J. A. (2011). Anisotropic magnetoresistance in perovskite manganites. In *Modern Physics Letters B* (Vol. 25, Issue 10, pp. 697–722).
5. Haghiri-Gosnet, A.-M., & Renard, J.-P. (2003). CMR manganites: physics, thin films and devices. In *J. Phys. D: Appl. Phys* (Vol. 36).
6. Chen, X. G., Fu, J. B., Yun, C., Zhao, H., Yang, Y. B., Du, H. L., Han, J. Z., Wang, C. S., Liu, S. Q., Zhang, Y., Yang, Y. C., & Yang, J. B. (2014). Magnetic and transport properties of cobalt doped La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>. *Journal of Applied Physics*, 116(10).
7. Syskakis, E., Choudalakis, G., & Papastaikoudis, C. (2003). Crossover between Kondo and electron-electron interaction effects in La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.20</sub>MnO<sub>3</sub> manganite doped with Co impurities? In *J. Phys.: Condens. Matter* (Vol. 15).
8. Joy, P. A., Sankar, C. R., & Date, S. K. (2002). The limiting value of x in the ferromagnetic compositions La<sub>1-x</sub>MnO<sub>3</sub>. In *J. Phys.: Condens. Matter* (Vol. 14).
9. Abadias, G., Chason, E., Keckes, J., Sebastiani, M., Thompson, G. B., Barthel, E., Doll, G. L., Murray, C. E., Stoessel, C. H., & Martinu, L. (2018). Review Article: Stress in thin films and coatings: Current status, challenges, and prospects. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 36(2), 020801.

10. Yin, L., Wang, C., Shen, Q., & Zhang, L. (2017). Orientation dependence of structural, electrical and magnetic properties of La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 257–262.
11. Yi, D., Lu, N., Chen, X., Shen, S., & Yu, P. (2017). Engineering magnetism at functional oxides interfaces: Manganites and beyond. In *Journal of Physics Condensed Matter* (Vol. 29, Issue 44). Institute of Physics Publishing.
12. Goodenough, J. B. (1997). Electronic structure of CMR manganites (invited). *Journal of Applied Physics*, 81(8 PART 2B), 5330–5335.
13. Boschker, H., Mathews, M., Houwman, E. P., Nishikawa, H., Vailionis, A., Koster, G., Rijnders, G., & Blank, D. H. A. (2009). Strong uniaxial in-plane magnetic anisotropy of (001)- and (011)-oriented La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> thin films on NdGaO<sub>3</sub> substrates. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 79(21).
14. A. Urushibara, Y. Moritomo, *Physical Review B*, 51 (20), (1995), 1403–1409.
15. Xu, S., Moritomo, Y., Ohoyama, K., & Nakamura, A. (2003). Neutron structural analysis of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> - Variation of one-electron bandwidth *W* with hole doping. *Journal of the Physical Society of Japan*, 72(3), 709–712.
16. Reshmi, C. P., Savitha Pillai, S., Vasundhara, M., Raji, G. R., Suresh, K. G., & Raama Varma, M. (2013). Co-existence of magnetocaloric effect and magnetoresistance in Co substituted La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> at room temperature. *Journal of Applied Physics*, 114(3).
17. Wandekar, R. v., Wani, B. N., & Bharadwaj, S. R. (2009). Crystal structure, electrical conductivity, thermal expansion and compatibility studies of Co-substituted lanthanum strontium manganite system. *Solid State Sciences*, 11(1), 240–250.
18. Zhao, H., Chen, X. G., Wei, J. Z., Du, H. L., Han, J. Z., Wang, C. S., Liu, S. Q., Zhang, Y., Yang, Y. C., Franz, A., Többens, D., & Yang, J. B. (2015). Competing Magnetic Interactions in Co-Doped La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>. *IEEE Transactions on Magnetics*, 51(11).
19. Tokura, Y. (2006). Critical features of colossal magnetoresistive manganites. *Reports on Progress in Physics*, 69(3), 797–851.
20. Ceder, G., van der Ven, A., Marianetti, C., & Morgan, D. (2000). First-principles alloy theory in oxides. In *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng* (Vol. 8).
21. Thanh, T. D., Bau, L. V., Phan, T. L., & Yu, S. C. (2014). Room temperature magnetocaloric effect in La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>Mn<sub>1-x</sub>CoxO<sub>3</sub>. *IEEE Transactions on Magnetics*, 50(1).

22. Trukhanov, S. v., Lobanovski, L. S., Bushinsky, M. v., Khomchenko, V. A., Pushkarev, N. v., Tyoyanchuk, I. O., Maignan, A., Flahaut, D., Szymczak, H., & Szymczak, R. (2004). Influence of oxygen vacancies on the magnetic and electrical properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-x/2}$  manganites. *European Physical Journal B*, 42(1), 51–61.
23. Petrov, A. N., Voronin, V. I., Norby, -T, & Kofstad, P. (1999). Article ID jssc. In *Journal of Solid State Chemistry* (Vol. 143).
24. Khan, N., Mandal, P., & Prabhakaran, D. (2014). Memory effects and magnetic relaxation in single-crystalline  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ . *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 90(2).
25. Bethe, H. A., Kirkwood, J. G., & Arzweck, C. I. (1951). *FERROMAGNETIC COMPOUNDS OF MANGANESE 403 APPENDIX. TABLE OF FOURIER TRANSFORMS IN THREE-DIMENSIONAL SPACE  $F(r) G(h) F(r) F(r) \exp\{2\pi i h r\} dr$  variations and Professors II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure.*
26. Dagotto E., Hotta T., Moreo A.. (2001). Colossal Magnetoresistant Materials: The Key Role Of Phase Separation. *Physics Reports*, 344, 1-153.
27. Opel, M. (2012). Spintronic oxides grown by laser-MBE. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45(3).
28. Dorr, K. (2006). Ferromagnetic manganites: spin-polarized conduction versus competing interactions. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39.
29. Goodenough, J. B. (n.d.). *Theory of the Role of Covalence in the Perovskite-Type Manganites  $\text{LaMnO}_3, \text{LaMnO}_2, \text{LaMnO}$ .*
30. Kanamori, J. (1959). SUPEREXCHANGE INTERACTION AND SYMMETRY PROPERTIES OF ELECTRON ORBITALS. In *J. Phys. Chem. Solids Pergamon Press* (Vol. 10).
31. Anderson, P. W. (1950). *Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction.*
32. Hu, J., Qin, H., Chen, J., & Zheng, R. K. (2002). 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*, 91(10), 8912–8914.
33. Ziese M.. (2002). Extrinsic magnetotransport phenomena in ferromagnetic oxides. *Reports on Progress in Physics*, 65, 143–249.
34. Hwang H. Y., Cheong S-W., Ong N.P., Batlogg B.. (1996). Spin-Polarized Intergrain Tunneling in  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ . *Physical review letters*, 77 (10).

35. Suin L., Zhang J., Chen Y.B., Zhang S-T., Hong B., Zhao J., Luo Z., Chen Y-F.. (2019). The significant and temperature-insensitive magnetoresistance observed in Co-doped (La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>)MnO<sub>3</sub> thin films. *AIP Advances*, 9 (015327).
36. Pashchenko A.V., Paschenko V. P., Revenko Yu. F., Prokopenko V. K., Shemyakov A. A., Levchenko G. G., Pismenova N.E., Kitaev V. V., Gufan Yu.M., Sil'cheva A. G., Dyakonov V. P.. (2014). Structure, phase transitions, Mn NMR, Fe Mossbauer studies and magnetoresistive properties of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.3</sub>Mn<sub>1.1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 369, 122-126
37. Wang Y., Chen W., Wang B., Zheng Y.. (2014). Ultrathin Ferroelectric Films: Growth, Characterization, Physics and Applications. *Materials*, 7, 6377-6485.
38. Vailionis, A., et al. "Misfit strain accommodation in epitaxial A B O 3 perovskites: Lattice rotations and lattice modulations." *Physical Review B* 83.6 (2011): 064101
39. Vailionis, A. "The effects of strain on crystal structure and properties during epitaxial growth of oxides." *Epitaxial Growth of Complex Metal Oxides*. Woodhead Publishing, 2015. 175-207.
40. Martin, L. W., Y-H. Chu, and R. J. M. S. Ramesh. "Advances in the growth and characterization of magnetic, ferroelectric, and multiferroic oxide thin films." *Materials Science and Engineering: R: Reports* 68.4-6 (2010): 89-133.
41. Lim, Kean Pah, et al. "Lattice strain effect in structural, magnetoresistance and electrical properties of La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> bulk and thin film system." *Materials Science Forum*. Vol. 846. Trans Tech Publications Ltd, 2016.
42. Yang, Shieh-Yueh, et al. "Growth and characterization of La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> films on various substrates." *Journal of magnetism and magnetic materials* 268.3 (2004): 326-331.
43. Coey, J. M. D., M. Viret, and S. Von Molnar. "Mixed-valence manganites." *Advances in physics* 48.2 (1999): 167-293.
44. Balevičius, Saulius, et al. "CMR-B-scalar sensor application for high magnetic field measurement in nondestructive pulsed magnets." *IEEE transactions on magnetics* 49.11 (2013): 5480-5484.
45. Šimkevičius, Č., et al. "Accelerated ageing effects in nanostructured La<sub>0.83</sub>Sr<sub>0.17</sub>MnO<sub>3</sub> films." *Thin Solid Films* 589 (2015): 331-337.
46. Liu, Dan, and Wei Liu. "Growth and characterization of epitaxial (La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>) MnO<sub>3</sub> films by pulsed laser deposition." *Ceramics International* 37.8 (2011): 3531-3534.



47. S. Kobayashi, "X-Ray Thin-Film Measurement Techniques IV. In-Plane Diffraction Measurements," *Rigaku Journal*, Vol. 26, No. 1, 2010, pp. 3-11.
48. Le Bail, A. " $\beta$ -Ba<sub>3</sub>AlF<sub>9</sub>, a complex structure determined from conventional X-ray powder diffraction." (1993): 287-291.
49. De Graef, Marc, and Michael E. McHenry. *Structure of materials: an introduction to crystallography, diffraction and symmetry*. Cambridge University Press, 2012.
50. Omote, Kazuhiko, and Jimpei Harada. "Grazing-incidence X-Ray diffractometer for determining In-plane structure of thin films." *Advances in X-ray Analysis* 43 (2000): 192-200.
51. Zurauskiene, N., et al. "Magnetoresistive properties of thin nanostructured manganite films grown by metalorganic chemical vapour deposition onto glass-ceramics substrates." *Journal of materials science* 53.18 (2018): 12996-13009.
52. Raveau, B., et al. "Primordial role of cobalt valence in the magnetotransport properties of oxygen deficient perovskites Sr<sub>1-x</sub>Ln<sub>x</sub>CoO<sub>3- $\delta$</sub> ." *Journal of Physics: Condensed Matter* 17.46 (2005): 7371.
53. Welzel, U., et al. "Stress analysis of polycrystalline thin films and surface regions by X-ray diffraction." *Journal of Applied Crystallography* 38.1 (2005): 1-29.
54. Kubicek, Markus, et al. "Tensile Lattice Strain Accelerates Oxygen Surface Exchange and Diffusion in La<sub>1-x</sub> Sr<sub>x</sub> CoO<sub>3- $\delta$</sub>  Thin Films." *ACS nano* 7.4 (2013): 3276-3286.
55. Garmestani, H., et al. "Texture Analysis in LD-MOCVD Processed Thin Film Giant Magnetoresistant (LaM) MnO<sub>3</sub> Materials." *Textures and Microstructures* 34.2-3 (2000): 65-74.
56. Nix, W. D., and B. M. Clemens. "Crystallite coalescence: A mechanism for intrinsic tensile stresses in thin films." *Journal of Materials Research* 14.8 (1999): 3467-3473.
57. Chaudhari, P. "Grain growth and stress relief in thin films." *Journal of Vacuum Science and technology* 9.1 (1972): 520-522.
58. Doerner, Mary F., and William D. Nix. "Stresses and deformation processes in thin films on substrates." *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences* 14.3 (1988): 225-268.
59. Dubroka, Adam, et al. "Raman and infrared studies of La<sub>1-y</sub> Sr<sub>y</sub> Mn<sub>1-x</sub> M<sub>x</sub> O<sub>3</sub> (M= Cr, Co, Cu, Zn, Sc or Ga): Oxygen disorder and local vibrational modes." *Physical Review B* 73.22 (2006): 224401.

60. Granado, E., et al. "Phonon Raman scattering in  $R_{1-x}A_x\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $R = \text{La, Pr}; A = \text{Ca, Sr}$ )." *Physical Review B* 58.17 (1998): 11435.
61. Abrashev, M. V., et al. "Comparative study of optical phonons in the rhombohedrally distorted perovskites  $\text{LaAlO}_3$  and  $\text{LaMnO}_3$ ." *Physical Review B* 59.6 (1999): 4146.
62. Podobedov, V. B., et al. "Diagnostics of "colossal" magnetoresistance manganite films by Raman spectroscopy." *Applied physics letters* 73.22 (1998): 3217-3219.
63. Aschauer, Ulrich, et al. "Strain-controlled oxygen vacancy formation and ordering in  $\text{CaMnO}_3$ ." *Physical Review B* 88.5 (2013): 054111.
64. Marthinsen, Astrid, et al. "Coupling and competition between ferroelectricity, magnetism, strain, and oxygen vacancies in  $\text{AMnO}_3$  perovskites." *MRS Communications* 6.3 (2016): 182-191.
65. Li, X. W., et al. "Low-field magnetoresistive properties of polycrystalline and epitaxial perovskite manganite films." *Applied physics letters* 71.8 (1997): 1124-1126.
66. Fontcuberta, J., et al. "Colossal magnetoresistance of ferromagnetic manganites: structural tuning and mechanisms." *Physical review letters* 76.7 (1996): 1122.
67. Salamon, Myron B., and Marcelo Jaime. "The physics of manganites: Structure and transport." *Reviews of Modern Physics* 73.3 (2001): 583.
68. Žurauskienė, Nerija, et al. "Investigation of Magnetoresistance and Its Anisotropy of Thin Polycrystalline  $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$  Films in High Pulsed Magnetic Fields." *Acta Physica Polonica, A*. 119.2 (2011).
69. Žurauskienė, Nerija, et al. "B-scalar sensor using CMR effect in thin polycrystalline manganite films." *IEEE Transactions on Plasma Science* 39.1 (2010): 411-416.
70. Mathews, Mercy, et al. "Step-induced uniaxial magnetic anisotropy of  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  thin films." *Applied Physics Letters* 87.24 (2005): 242507.
71. Stankevič, T., et al. "Pulsed magnetic field measurement system based on colossal magnetoresistance-B-scalar sensors for railgun investigation." *Review of Scientific Instruments* 85.4 (2014): 044704.
72. Meda, Lamartine, et al. "X-ray diffraction residual stress calculation on textured  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  thin film." *Journal of crystal growth* 263.1-4 (2004): 185-191.
73. Shannon, Robert D. "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides." *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography* 32.5 (1976): 751-767.

74. Kuhn, M., et al. "Thermo-chemical lattice expansion in  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ." *Solid State Ionics* 241 (2013): 12-16.
75. Lukose, Rasuole, et al. "Hybrid graphene-manganite thin film structure for magnetoresistive sensor application." *Nanotechnology* 30.35 (2019): 355503.
76. Stankevič, T., et al. "Pulsed magnetic field measurement system based on colossal magnetoresistance-B-scalar sensors for railgun investigation." *Review of Scientific Instruments* 85.4 (2014): 044704

## GYVENIMO APRAŠYMAS

---

### ASMENINĖ INFORMACIJA

---

Vardas, pavardė	Milita Vagner
Gimimo data	1992-07-04
El. pašto adresas	vagner.milita@gmail.com

---

### IŠSILAVINIMAS IR KVALIFIKACIJA

---

2011 – 2015	Chemijos bakalauro kvalifikacinis laipsnis, Vilniaus universitetas
2015 – 2017	Chemijos magistro kvalifikacinis laipsnis, Vilniaus universitetas

---

### DARBO PATIRTIS

---

2015-04 – 2015-12	Fizinių ir technologijos mokslų centras	Technikė
2016-12 – 2018-07 2020-10 – Dabar	Fizinių ir technologijos mokslų centras	Inžinierė
2017-10 – 2020-09	Vilniaus universitetas	Inžinierė
2017-11 – Dabar	UAB „Objektų priešgaisriniai tyrimai“	Inžinierė
2018-07 – 2020-09	Fizinių ir technologijos mokslų centras	Jaunesnioji mokslo darbuotoja
2018-10 – Dabar	Vilniaus universitetas	Jaunesnioji mokslo darbuotoja

---

### DALYVAVIMAS MOKYMUOSE IR TARPTAUTINĖSE MOKYKLOSE

---

2018-10-11	Mokslo projektai – finansinės priemonės ir paraiškų rengimas
2019-04-03 – 2019-04-12	Mokslo komunikacija

2019-04-25	Akademinė etika
2019-05-27 – 2019-05-31	Konferencija – mokykla “The 2019 Spring Meeting of the European Materials Research Society (E-MRS)”, Nica, Prancūzija
2019-10-03 – 2019-10-10	LaTex įvadas
2020-08-24 – 2020-08-28	22 <sup>nd</sup> international school Advanced materials and technologies, Palanga, Lietuva
2021-03-19 – 2021-03-26	R įvadas
<hr/> <b>PAPILDOMA VEIKLA</b> <hr/>	
2018-11-06 – 2018-11-17	Stazuotė – Italijoje Romoje “Institute of Nanostructures Materials (ISMN), CNR,U.O.S.

# SANTRAUKA ANGLŲ KALBA

## INTRODUCTION

Alkaline earth metal manganites ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ) attracted considerable interest 30 years ago with the discovery of the effect of colossal magnetoresistance (CMR) over a wide range of temperatures and magnetic field flux [1]. When these compounds are exposed to an external magnetic field, their electrical resistance decreases. It is because of this property that  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSMO) layers can be applied to the development of giant magnetoresistance B scalar sensors that can measure the magnitude of a strong or even mega-Gauss magnetic field (B) in very small volumes [2, 3].

For many devices under development, it is important that the LSMO layer be particularly sensitive when measuring weak or moderate magnetic fields at room temperature. Electrical and magnetic properties are very important in the development of this type of sensor. In this case, it is very important that the LSMO layer is characterized by high magnetoresistance, but at the same time low magnetoresistance anisotropy at room temperature [4]. In order to simplify the application of manganite layers in sensors, it is necessary to solve these problems, which are related to the complex physics and chemistry of these compounds, which determine the relationship between structural, electrical and magnetic properties.

It has been investigated that not only the structural properties can be altered in perovskite ( $\text{ABO}_3$ ) structures, but at the same time a change in physical properties can be achieved when the composition of compounds is changed and cation exchange is applied at either A or B positions [5]. The main idea of this work is that by doping LSMO layers with cobalt, it would be possible to achieve greater sensitivity to the magnetic field and reduce the anisotropy of the magnetoresistance [6, 7]. Previous studies have also shown that non-stoichiometry of manganese can yield films with higher phase transition temperatures and higher sensitivity to magnetic field [8]. Combining cobalt doping and non-stoichiometry of manganese in the growth of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_z\text{O}_3$  (LSMCO) layers an increase of sensitivity to the magnetic field was expected. In addition, a reduction of the anisotropy of magnetoresistance at room temperature was anticipated.

The electrical and magnetic properties of thin films are closely related not only to the chemical composition but also to the nature of the substrates. Unlike powdered compounds, the layers tend to have more defects [9]. One of the most common defects is layer stress [10]. The main cause of stress in

epitaxial layers is the mismatch of the crystal lattice parameters of the substrate and the layer. On the other hand, nanostructured layers composed of chaotically distributed nano-sized crystallites are also subjected to stress. However, the exact cause of such tension is unclear, as research in this area is still lacking. One of the tasks was to evaluate the influence of chemical composition and the nature of the substrate on the microstructure of the layers and their electrical and magnetic properties.

The need to increase the sensitivity to a magnetic field sensor over a wide range of magnetic fields has led to the search for new materials. One of the possible potential systems in sensors is a hybrid system, which could consist of LSMCO and graphene layers. Such a system may be potential for application due to the negative magnetoresistance of the LSMCO layer and the positive magnetoresistance of graphene. Combining such layers into a hybrid system makes it possible to increase the sensitivity of the sensor to a magnetic field.

Flexible pulsed injection metalorganic chemical vapor deposition (PI-MOCVD) technology is a method that allows easy change of the chemical composition of the grown layers and is therefore widely used in industry. In this case, by changing the composition of the layers and using studies of the crystalline structure, it is possible to investigate the influence of changes in the crystal structure on the electrical and magnetic properties that are important in the development of magnetic sensors.

The aim of this work is to grow nanostructured and epitaxial  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_z\text{O}_3$  ( $x = 0.20 \pm 0.02$ ;  $z = 1.15$ ) layers with cobalt content  $y$  from 0 to 0.17, PI-MOCVD method. To investigate the growth properties of epitaxial and nanostructured LSMCO layers and to evaluate their influence on electrical and magnetic properties.

The following tasks have been formulated:

1. To grow pure-phase nanostructured and epitaxial LSMCO layers by PI-MOCVD method with different level of cobalt doping.
2. To determine the influence of cobalt amount on the crystalline structure, texture, morphology and electrical and magnetic properties of epitaxial and nanostructured LSMCO layers.
3. To compare the crystal structure properties, morphology and electrical and magnetic properties of LSMO and LSMCO layers.
4. To investigate the compatibility of LSMCO and graphene layers and application possibilities in magnetic sensors.

## EXPERIMENTAL

All of the LSMCO and LSMO layers in this work were grown by pulsed-injection metalorganic chemical vapor deposition (PI-MOCVD) method. Polycrystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and sapphire-R substrates and a monocrystalline  $\text{LaAlO}_3$  (100) substrate, respectively, were selected for the growth of nanostructured and epitaxial layers. The following metalorganic substances were used in this study:  $\text{La}(\text{thd})_3 \cdot 1,2\text{-dimethoxyethane}$ ,  $\text{Sr}(\text{thd})_2 \cdot \text{triglyme}$ ,  $\text{Mn}(\text{thd})_3$ ,  $\text{Co}(\text{thd})_3$  (when thd is 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptadionate, triglyme- $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{OCH}_3$ ).

The precursors were dissolved in 1,2-dimethoxyethane solvent. The resulting solution was injected into a vacuum zone where it was evaporated. The solution that has evaporated in the evaporator was carried by a stream of gas to a support with trays, where the formed vapor decomposes and forms a corresponding oxide layer. Deposition parameters are given in Table 1.

**1 Table.** LSMO and LSMCO thin film deposition parameters using PI-MOCVD method.

Deposition temperature	750 °C
Evaporator and central pathway temperature	260 °C
Oxygen flow rate	665 ml/min (35 %)
Argon flow rate	1235 ml/min (65 %)
Pressure	10 Torr
Concentration of precursor solution	0,042±0,001 M
Injection frequency	2,1 Hz
Layer thickness	380±20 nm
Mass of single dose injection	4,20±0,10 mg

Thermogravimetric analysis (TGA) of each metalorganic compound was performed using a *PerkinElmer STA 6000* simultaneous thermal analyzer. X-ray energy dispersive spectroscopy (EDS) accessory in a *Hitachi TM3000* instrument was chosen to evaluate the primary elemental composition of the deposited layers. The exact composition of the layers was investigated using inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS) with a *Thermo*



*Scientific Element 2* spectrometer. X-ray photoemission spectra (XPS) were measured using a *Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi* spectroscopy with a monochromatic aluminum  $K_{\alpha}$  excitation source and a six-channel detection system to determine the oxidation states of the elements in the layers.

To evaluate the crystal structure of the layers, X-ray diffraction (XRD) measurements were performed at room temperature using a *Rigaku Miniflex II* diffractometer. Asymmetric XRD grazing angle (GIXRD) measurements were also performed to evaluate the crystal structure of the layers using a *Bruker D8 Advance* diffractometer. In-plane diffraction studies of the crystal structure of the layers were performed using a *Rigaku SmartLab* diffractometer. To assess the distribution of crystallites in the films, a pole figures were measured using a *Bruker D8 Advance* diffractometer. Scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) were used to assess the surface morphology and roughness of the layers. These measurements were performed using *Hitachi SU-70* and *Veeco Nanoscope III* (AFM) microscopes. *ImageJ* software was used to determine the crystal size distribution. A *Taylor Hobson* profilometer was used to assess layer thickness.

The electrical properties of the layers (metal-semiconductor) were investigated by measuring the dependence of the electrical resistance (R) on the temperature (T) in the range of 80 ÷ 380 K by the four-contact method using a (120 ÷ 200 Hz) electric current source. From the obtained electrical resistance measurements, the phase transition temperature ( $T_{MI}$ ) was determined.

The dependence of electrical resistance on the magnetic field (B) was measured for the magnetoresistance studies. From the obtained dependences of the resistance on the magnetic field induction (B) at 290 K, the values of the magnetic resistance were calculated ( $MR = (R_0 - R_B)/R_0 \cdot 100\%$ , when  $R_0$  - resistance without magnetic field,  $R_B$  - resistance at magnetic field B). Resistance measurements from the magnetic field were performed perpendicular and parallel to the plane of the layer surface.

## RESULTS AND DISCUSSION

In this work, a series of  $La_{1-x}Sr_x(Mn_{1-y}Co_y)_zO_3$  (LSMCO) layers were deposited where  $x=0.20\pm 0.02$  and  $z=1.15$  were kept constant, while the cobalt content was varied from 0 to 0.18. All LSMCO layers were deposited by the pulsed-injection metalorganic chemical vapor deposition (PI-MOCVD) method at an operating temperature of 750 °C. This temperature was chosen because the polycrystalline LSMO layers grown at lower temperatures are

composed of smaller crystallites and a larger amount of grain-boundaries. Meanwhile, at temperatures higher than 750 °C, LSMO layers are dominated by large crystallites and lower amount of the grain-boundaries and their magnetoresistance becomes lower over a wide temperature range [51].

The electrical and magnetic properties of LSMCO layers are also determined by the nature of the selected substrates as the substrate has a significant effect on the microstructure of the grown layer. During this work, it was decided to grow layers on a polycrystalline substrate  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and monocrystalline sapphire-R and (100)  $\text{LaAlO}_3$ . This choice of substrates was determined by the fact that polycrystalline layers are the most relevant due to their application possibilities. When growing LSMCO layers on a polycrystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate polycrystalline LSMCO layer were expected. The same result was expected for layers grown on sapphire-R substrates (due to discrepancy of crystal lattice parameters between as-grown layers and the substrate). The  $\text{LaAlO}_3$  substrate was chosen for comparison and epitaxial LSMCO layers were expected to be grown because their crystal lattices are similar.

The properties of the LSMCO layers depend on their crystalline structure. One of the main goals of this work was to determine how the electrical and magnetic properties of LSMCO layers vary as the crystalline structure of these layers' changes. To this end, LSMCO layers were grown on different substrates doped with different amounts of cobalt.

### Influence of cobalt content on the structural properties of LSMCO layers

X-ray diffraction (XRD) measurements were performed on LSMCO layers grown on various substrates using  $\theta/2\theta$  geometry and the texture of the layers was investigated using Schultz geometry. XRD measurements showed that the LSMCO layers grown on polycrystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and monocrystalline sapphire-R substrates have rhombohedral (space group –  $R3c$ ) crystalline structures. The LSMCO layers grown on the  $\text{LaAlO}_3$  substrate were epitaxial and only the (00 $l$ ) plane peaks are visible. Calculating the parameters of a rhombohedral crystal lattice from the peaks of one plane is complicated. For this reason, the crystal lattice parameters of all LSMCO layers were converted to the pseudocubic lattice parameter  $a_c$ .

The pseudocubic lattice parameter of epitaxial LSMCO layers grown on  $\text{LaAlO}_3$  substrates increased with increasing cobalt ( $y$ ) content. On the other hand, in polycrystalline LSMCO layers grown on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrates, the lattice parameter increased only up to a certain amount of cobalt in the layers. In this

case, when the cobalt content was  $y=0.08$  a different trend was observed – initially the pseudocubic lattice parameter increased, then began to decrease. Meanwhile, the textured LSMCO layers grown on the Sapphire-R substrate showed an intermediate behavior between the polycrystalline and epitaxial substrate cases. At amounts greater than 0.08 cobalt, the pseudocubic lattice parameter slightly increased. Chen et al. [6] also observed that increasing the amount of cobalt in the polycrystalline LSMCO layers decreased the pseudocubic lattice parameter. It is believed that with the increasing cobalt content, a larger concentration of lower radius Co cations ( $\text{Co}^{+3}=0.55 \text{ \AA}$ ,  $\text{Co}^{+4}=0.40 \text{ \AA}$ ) are formed in the perovskite structure, which replace larger radii manganese cations ( $\text{Mn}^{+3}=0.65 \text{ \AA}$ ,  $\text{Mn}^{+4}=0.53 \text{ \AA}$ ). Other changes in the lattice parameters of the LSMCO layers might have occurred due to the following reasons: a) the occurrence of stress that are characteristic of epitaxial layers; b) the difference in texture between the nanostructured and epitaxial layers; c) increased oxygen vacancies [52].

To assess the presence of stress in the layers, additional XRD in-plane measurements were performed on the LSMCO layers and the corresponding lattice parameter ( $a_{in}$ ) was calculated. The difference between the parameters of the pseudocubic lattice parallel and perpendicular to the substrate plane ( $a_{in}-a_{out}$ ) as a function of the cobalt content ( $y$ ) was calculated to elucidate the nature of the stress in the layers. The obtained results showed that the layers grown on sapphire-R and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  were characterized by tensile stresses. Meanwhile, epitaxial LSMCO layers grown on a  $\text{LaAlO}_3$  substrate were characterized by stress transformation from compression to tensile stress. It should be mentioned that in this work all layers were of a non-stoichiometric amount of manganese ( $z=1.15$  when  $\text{Co } y=0$ ). The pseudocubic lattice parameter ( $a_c$ ) of the LSMO layer, which is doped with cobalt, was  $3.855 \text{ \AA}$ , while the  $\text{LaAlO}_3$  substrate  $a_c$  was  $3.793 \text{ \AA}$  [54]. According to the theory of mismatch of epitaxial layers with the substrate, the crystal lattice of the LSMO layer grown on the  $\text{LaAlO}_3$  substrate should be compressed. However, in this case, at lower amounts of cobalt (up to  $y=0.08$ ), the crystal lattice was characterized by tensile stress. It was hypothesized that in this case the chemical composition of the layer has a greater influence on the deformation of the LSMCO than the mismatch of the crystal lattices of the cultivated layer and the substrate. We believe that this could have been related to a higher Mn non-stoichiometry at a lower Co content (up to  $y=0.08$ ) in the thin films. Meanwhile, as the cobalt content increased (above  $y=0.08$ ), the stoichiometry of Mn in the layers decreases. In this case, the nature of the deformations was largely determined not by the chemical composition of the layer but by the lattice mismatch between the grown layer and the substrate. Stress could also

be affected by the emergence of oxygen vacancies. Calculations of the lattice volume of LSMCO layers grown on  $\text{LaAlO}_3$  substrates showed that the volume of the crystal lattice slightly increased with increasing cobalt content. However, studies by Reshimi et al. [16] had shown that with increasing cobalt content, the volume of the crystal lattice decreased. The increase in the volume of the crystal lattice could be related to the fact that as the amount of cobalt increases, the amount of oxygen vacancies in the LSMCO layers also increases, which increases the volume of the crystal lattice.

To elucidate and visually see the difference between the cultured epitaxial and nanostructured layers, morphological studies were performed on the LSMCO layers. For this, AFM and SEM analyses were performed. A characteristic Volmer-Weber growth mechanism has been identified for LSMCO layers. LSMCO layers grown on  $\text{LaAlO}_3$  substrates have a morphology with neatly oriented crystallites, whereas nanostructured LSMCO layers grown on sapphire-R and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrates had random crystalline orientation.

The choice of substrate is important because a layer of highly-oriented crystallites theoretically should grow on the monocrystalline substrate, whereas on the polycrystalline substrate, the crystallites are arranged chaotically, forming a number of grain-boundaries. Growing LSMCO layers on an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate resulted in larger number of grain boundaries that increased tensile stresses compared to layers grown on a sapphire-R substrate. The dependence of the lattice parameters calculated parallel and perpendicular to the substrate plane ( $a_{\text{in}}-a_{\text{out}}$ ) on the cobalt content showed a behavior transition at  $y = (0.08-0.10)$  cobalt content for both LSMCO layers grown on monocrystalline (sapphire-R,  $\text{LaAlO}_3$ ) and on polycrystalline ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) substrates. It could be assumed that the resulting structural changes in this case depend more on the chemical composition than on the substrate chosen.

The texture measurements performed well agree with the results of the XRD measurements described previously, which showed that the textured LSMCO layers grown on the  $\text{LaAlO}_3$  substrate were also epitaxial. The crystallite arrangement of nanostructured LSMCO layers grown on sapphire-R and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrates were somewhat oriented or rather chaotic. The rather chaotic orientation of the crystallites has shown that crystallites of various orientations exist in the layers affecting the existing tensile stresses. Meanwhile, in epitaxial LSMCO layers transformation from compression to tensile stress state was determined. Because the LSMCO layers grown on the sapphire-R substrate had a slight texture, the magnitude of the stresses in these LSMCO layers was intermediate between the polycrystalline and epitaxial layers.

Based on previous results obtained from lattice parameter, texture and microstructure studies, it can be concluded that by doping LSMCO layers with cobalt on all substrates, the chemical composition had the greatest influence on their lattice distortions. On the other hand, oxygen non-stoichiometry might have also influenced the resulting structural distortions in epitaxial LSMCO layers grown on  $\text{LaAlO}_3$  substrates [63, 64]. However, it was not so easy to distinguish whether higher cobalt levels or the formation of existing oxygen vacancies had a greater impact on the resulting distortions, or whether this was a sum effect of multiple factors of LSMCO layers grown on  $\text{LaAlO}_3$  substrates.

### Electrical and magnetic properties of LSMCO layers

After examining the changes in the crystalline structure caused by the chemical composition and the mismatch of the crystal lattices of the layer and the substrate, the changes in electrical and magnetoresistive properties were further investigated. First, measurements of the change of electrical resistance at different temperatures (70 ÷ 370 K) were performed. Electrical resistance measurements of LSMCO layers grown on  $\text{LaAlO}_3$ , sapphire-R, and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrates showed that cobalt doping to 0.17 resulted in a phase transition from insulator to metal ( $T_{\text{MI}}$ ) for all layers. High phase-transition temperatures were found for epitaxial LSMCO layers grown on  $\text{LaAlO}_3$  substrate. This temperature is close to the Curie temperature of the epitaxial LSMCO layers ( $T_{\text{C}}=364$  K) when the Co content is low [32]. It was found that with the increase of cobalt content in both nanostructured and epitaxial layers, the conversion temperature of  $T_{\text{MI}}$  decreases. The change in transformation temperature in nanostructured layers could be explained by a double-exchange model (DM) [52, 53]. This model is characteristic of divalent cation (A) doped manganites (for example:  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_3$  when A = Sr, Ca and B = Mn, Co) where ferromagnetic interactions  $\text{B}^{+3}-\text{O}^{2-}-\text{B}^{+4}$  take place. The decrease in phase transition temperature ( $T_{\text{MI}}$ ) is due to a weakened double-exchange interaction, as Co changes part of Mn, and the angle of  $\text{B}^{+3}-\text{O}^{2-}-\text{B}^{+4}$  and the length of the bonds between manganese and oxygen change accordingly [67].

The magnetic properties of LSMCO layers are important for the development of magnetic sensors. However, the magnitude of the magnetoresistance for epitaxial and nanostructured LSMCO layers may differ from the selected measurement conditions. That is, for epitaxial layers, the maximum magnetoresistance values are measured only in a narrow temperature range that is close to the phase transition temperature ( $T_{\text{MI}} = T_{\text{C}}$ ). Meanwhile, for nanostructured layers, high magnetoresistance values are

measured over a relatively wide temperature range. Epitaxial layers, on the other hand, have higher magnetoresistance compared to nanostructured layers. Since the phase transition temperature of epitaxial LSMCO layers depends on the amount of cobalt, magnetoresistance measurements were performed at different temperatures by exposing them to an external magnetic field (up to 7 T). Meanwhile, for nanostructured LSMCO layers, magnetoresistance measurements were performed at room temperature (290 K) up to 2.3 T when the magnetic field was directed perpendicular and parallel to the layer. The magnetic resistance was determined using the following formula:

$$MR = \frac{R_B - R_0}{R_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

where  $R_B$  is the electrical resistance in the magnetic field,  $R_0$  is the resistance without the magnetic field.

Three layers with different amounts of cobalt doping,  $y = (0.02, 0.09, 0.16)$ , respectively, were selected to evaluate the magnetoresistances of the epitaxial LSMCO layers. Because different phase transition temperatures were determined for these layers, magnetoresistance measurements were performed in the ferromagnetic state by selecting the temperature at which the maximum TCR (electrical resistance temperature coefficient) (320 K, 300 K, and 265 K) was determined, respectively. It was found that the magnetoresistance of the grown epitaxial LSMCO layers increased (from -23% to -40%) with increasing cobalt content at a magnetic field of 7 T. These results showed that LSMCO layers with a lower temperature were more suitable for magnetic sensors used at low temperatures where the cobalt content is higher ( $y \approx 0.16$ ). Meanwhile, LSMCO layers with a cobalt content of  $y = 0.09$  can be used to develop magnetic sensors operating at room temperature [32].

The dependence of the magnetoresistance of nanostructured LSMCO layers on the cobalt content ( $y$ ) showed that when the cobalt content is higher than 0.12, the magnetoresistance of LSMCO layers is lower compared to undoped Co LSMO layers in the 2T magnetic field. For comparison, the magnetoresistance of the  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Mn})_z\text{O}_3$  layer grown on the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate is 10 %, and that of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Mn}_{0.88}\text{Co}_{0.14})_z\text{O}_3$  layer has a magnetoresistance of 4.8 %. One of the reasons for the decrease in magnetoresistance may be the lower transformation temperature that occurs in LSMO layers with higher cobalt content compared to the undoped layers. It is worth mentioning that the maximum magnetoresistance values in the compounds are obtained when the measurements take place at a temperature close to  $T_{MI}$ . In this case, all magnetoresistance measurements were performed at a temperature higher than  $T_{MI}$  (290 K). Slightly lower magnetoresistance values were found for

nanostructured LSMCO layers doped with cobalt up to  $y = 0.06$  compared to LSMCO ( $\text{Co } y = 0.06$ ) layers with the highest values of magnetoresistance. This may be due to the fact that the electrical resistance of these layers was lower. Foncuberia et al. also found that perovskites are characterized by a decrease in magnetic resistance with decreasing electrical resistance [66]. The observed small difference in magnetoresistance between LSMCO layers grown on sapphire-R and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrates may be related to several reasons. First, LSMCO layers grown on a sapphire-R substrate showed lower electrical resistance compared to LSMCO layers grown on an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate. Second, nanostructured layers have different values of tensile stress depending on the substrate - monocrystalline sapphire-R and polycrystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Finally, the difference in the size of the magnetoresistance might be influenced by the distribution of crystallites, which was estimated by texture measurements.

The highest magnetoresistance value (11 %) at room temperature near the 2 T magnetic field was found for the LSMCO layer grown on the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate with a cobalt content of  $y = 0.06$ , respectively. It should also be mentioned that for the LSMCO layers magnetoresistance measurements performed with the magnetic field parallel and perpendicular to the layer (cobalt content greater than  $y = 0.12$ ) showed slight anisotropy. Meanwhile, for the LSMCO layer with a cobalt content of  $y = 0.06$ , the observed magnetoresistive anisotropy (MRA) was observed because the phase transition temperature of layers was closer to room temperature. By changing the structural quality of the crystallites of the nanostructured layers and their diameter, the anisotropy of the magnetoresistance could be reduced. Low anisotropy is an important property that the LSMCO layer should have in the design of CMR-B scalar sensors [71] because they measure the magnetic field size regardless of the orientation of the magnetic field. It can be concluded that the changes in magnetoresistance and the decrease in its anisotropy were related to the amount of cobalt exchanged in the LSMCO layers.

### Comparison of structural, electrical and magnetic properties of LSMO and LSMCO layers

Study of the structural, electrical, and magnetic properties of LSMCO layers grown on  $\text{LaAlO}_3$ , sapphire-R, and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrates revealed that these properties were determined by chemical composition. Since manganese and cobalt are potentially included in position B, the question arises as to whether the properties of the layers change due to the cobalt content or the reduced manganese content. For this purpose, it was decided to compare  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_{1.15}\text{O}_3$  (LSMCO) layers with undoped  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_z\text{O}_3$  (LSMO) layers.

The Sr content was kept constant ( $x = 0.20 \pm 0.02$ ), while the cobalt content  $y$  was varied from  $y = 0$  to  $y = 0.17$  and the manganese content  $z$  varied from 0.95 to 1.22. As with the LSMCO layers, X-ray diffraction studies were performed on the LSMO layers.

Lattice parameters for epitaxial LSMO layers grown on a monocrystalline  $\text{LaAlO}_3$  substrate were calculated using Diffrac.EVA V1 (Bruker AXS) and Fullprof Suite. For comparison, lattice parameters were also calculated for polycrystalline LSMO layers grown on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate as well. XRD measurements showed that the LSMO layers grown on the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate are also rhombohedral crystal lattices. To simplify the comparison of lattice parameters, they were converted to pseudocubic lattice parameters using Le Bail modeling with TOPAS program. The variation of the lattice parameter of the epitaxial LSMO and LSMCO layers grown on the  $\text{LaAlO}_3$  substrate is similar. When the  $\text{Mn}/(\text{La}+\text{Sr})$  ratio decreased to  $\sim 1.07$ , a sudden increase in the lattice parameter was observed. Meanwhile, with a higher  $\text{Mn}/(\text{La}+\text{Sr})$  ratio, the lattice parameter increases slightly. It can be assumed that the lattice parameter of the epitaxial layers depends on the  $\text{Mn}/(\text{La}+\text{Sr})$  ratio. On the other hand, a completely different trend of lattice parameter change was found for LSMO layers compared to LSMCO layers grown on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate. In this case, the lattice parameter of the LSMO layers grown on the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate increases with decreasing  $\text{Mn}/(\text{La}+\text{Sr})$  ratio. The same trend was observed for LSMO and LSMCO layers grown on  $\text{LaAlO}_3$  substrate. In the case of LSMCO layers grown on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate, as the  $\text{Mn}/(\text{La}+\text{Sr})$  ratio decreases, the lattice parameter increases, but when the  $\text{Mn}/(\text{La}+\text{Sr})$  ratio reaches  $\sim 1.07$ , a different behavior is observed when the lattice parameter begins to decrease. The results showed that cobalt doping has a greater influence on the lattice parameter of polycrystalline LSMCO layers grown on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate. The lattice parameter of epitaxial LSMO and LSMCO layers changed similarly, changing the  $\text{Mn}/(\text{La}+\text{Sr})$  ratio.

SEM analysis was also performed for epitaxial and nanostructured LSMO and LSMCO layers. Morphological studies have shown that epitaxial layers are composed of neatly oriented crystallites, regardless of the  $\text{Mn}/(\text{La}+\text{Sr})$  ratio. Meanwhile, for nanostructured LSMO and LSMCO layer surfaces, a clear difference was found, changing the  $\text{Mn}/(\text{La}+\text{Sr})$  ratio. SEM photographs show that both LSMO and LSMCO layers are characterized by a Volmer-Weber growth mechanism - all layers are composed of individual fused crystallites. When the  $\text{Mn}/(\text{La}+\text{Sr})$  ratio in the LSMO and LSMCO layers is 1.13, their surface is similar, pyramidal crystallites are observed. As the  $\text{Mn}/(\text{La}+\text{Sr})$  ratio decreased, smaller, more spherical crystallites were observed in the LSMO layers. LSMCO layers remain characterized by



pyramidal crystallites regardless of the Mn/(La+Sr) ratio. It is thought that such a change in the shape of the crystallites in the LSMO layers could be related to a change in the orientation of the crystallites.

The results of crystal lattice parameters and morphology studies allowed to evaluate the significant influence of Mn non-stoichiometry on LSMO and LSMCO layers. On the other hand, at a higher Mn/(La+Sr) ratio, the crystal lattice of the epitaxial layers is characterized by tensile stress, although according to the mismatch of the crystal lattice, it should be compressed. The LaAlO<sub>3</sub> crystal lattice parameter is lower than both LSMO and LSMCO, so compression deformation should occur in all grown layers. At this stage of the research, it is difficult to determine the nature of such deformation.

After analyzing and comparing the structural properties of LSMO and LSMCO, their electrical and magnetoresistive properties were further investigated. Electrical resistance measurements on temperature (70 ÷ 370 K) were also performed for LSMO layers grown on LaAlO<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates. It was found that all investigated LSMCO layers showed a phase transition from metal to insulator. Both LSMO and LSMCO layers have the same tendency, that is, as the Mn/(La+Sr) ratio increases, so does the phase transition temperature ( $T_{MI}$ ). The results of the electrical resistance studies are in agreement with the results described in the literature [28], that is, the epitaxial LSMO layers have a higher phase transition temperature, which is close to the Curie temperature. On the other hand, the phase transition temperatures ( $T_{MI}$ ) of the LSMO layers were found to be higher compared to the LSMCO layers at the same Mn/(La+Sr) ratio. The obtained results of electrical resistance measurements showed that additional cobalt doping reduces the transformation temperature, the magnitude of which is relevant for the development of magnetic sensors.

The magnetostrictive properties of nanostructured LSMO layers were also investigated. Nanostructured layers are more relevant for the application because they have a higher magnetoresistance over a wide temperature range. The LSMCO layers were found to have a slightly lower magnetoresistance value compared to the LSMO layer with a similar Mn/(La+Sr) ratio. On the other hand, at a lower Mn/(La+Sr) ratio, LSMCO layers have a low magnetoresistance anisotropy - no matter which direction the magnetic field is directed, the magnetoresistance changes slightly. Not only sensitivity to measurement but also anisotropy is important in the development of magnetic field sensors. It should also be noted that both LSMCO and LSMO layers have a maximum magnetoresistance at the same Mn/(La+Sr) ratio.

Electrical and magnetoresistance studies have shown that LSMCO layers are slightly different from LSMO layers at the same Mn/(La+Sr) ratio.

However, cobalt doping was able to reduce the anisotropy of the LSMCO layers. This result makes these layers more attractive, creating magnetic sensors at extremely low temperatures. In addition, it should be mentioned that LSMO layers with Mn/(La+Sr) ratio <1 are more affected by the environment than LSMCO layers, which are relatively stable.

### Application of LSMCO layers

Cobalt doping of manganite compounds allowed to improve the sensitivity of LSMCO layers to magnetic field. In addition, studies of epitaxial and polycrystalline LSMCO layers have shown that nanostructured layers have higher magnetoresistance over a wide temperature range. One of the criteria was to reduce the temperature of the phase transition, but at the same time to reduce the anisotropy of the magnetoresistance. Cobalt doping of manganites allowed to achieve good results, which allowed to apply these layers in the production of a magnetic sensor.

During this work, a hybrid system was developed that can be applied as a magnetic field measurement system. The hybrid system was developed from several layers of graphene and LSMCO. Since, the magnetic resistance of the LSMCO layer is negative and that of graphene is positive, the combination of these two compounds, makes it possible to increase the sensitivity of the hybrid sensor to measure the magnetic field. For this purpose, three graphene layers (3LG) and a  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.06}\text{Co}_{0.14}\text{O}_3$  (LSMCO) layer were combined, which were connected to the voltage distributor configuration.

The connection of LSMCO and 3LG in the voltage distribution circuit increases the sensitivity of the device, especially in small magnetic fields. This effect can be explained by different values of magnetoresistance - graphene MR is positive, while LSMCO layers MR are negative. The resistance of these compounds changes in the opposite direction in the presence of a magnetic field. Thus, the increase in voltage drop in the LSMCO layer is related to the change in graphene resistance.

The dependence of the response signal of the individual compounds LSMCO and 3LG and the hybrid sensor on the magnetic flux density in the pulsed magnetic field up to 20 T, when the resistance ratio of individual elements without magnetic field  $r = R_{3\text{LG}}(0)/R_{\text{LSMCO}}(0)$  was 0.1 and 0.5. It is clear that the developed hybrid LSMCO/3LG sensor has a significantly higher signal response in all ranges of the magnetic field compared to the individual compounds. Depending on the ratio  $r$ , it is possible to match and obtain at the same time the maximum response signal of the hybrid sensor and its sensitivity to smaller or larger ranges of the magnetic field. The normalized

sensitivity of the hybrid sensor was expressed as  $S=(\delta\Delta V_{res}/\delta B)/V_s$ . The maximum sensitivity of the hybrid sensor (70 mV/VT) can be achieved at  $r=0.5$  with a magnetic field range of 1–2 T. This result indicates that the developed sensitivity of the hybrid sensor is improved compared to the previously reported results of the manganite/single layer graphene sensor (16 mV/VT at 0.5 T and 29 mV/VT at 2T) [75]. On the other hand, at a higher magnetic field of 20 T, the sensitivity of the hybrid sensor decreased to 7 mV/VT at  $r = 0.5$ . It should be mentioned when  $r = 0.1$  the sensitivity of the hybrid sensor decreases (20 mV/VT at 0.5 T). However, the sensitivity is high enough over a wide magnetic field range (40 mV/VT at 2.5–7 T and 17 mV/VT at 0T).

These results showed that it is possible to adapt the developed hybrid LSMCO / 3LG sensor for magnetic field measurements at room temperature over a wide magnetic field range (0.1–20 T) with certain sensitivity values depending on the size of the magnetic field. It should be mentioned that the dependence of the sensitivity on the magnetic field can be solved by using modern electronics with pre-stored calibration data, that is, by converting the measured signals into magnetic field values [76]. In addition, the LSMCO / 3LG sensor can be adapted for measurements at lower temperatures, as the three-layer graphene has an even higher magnetoresistance (MR = 914 %) at 100 K (21 T).

## CONCLUSIONS

1. PI–MOCVD method, grown  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)_z\text{O}_3$  ( $x=0.20\pm 0.02$ ;  $z=1.15$ ) (LSMCO) layers on  $\text{LaAlO}_3$ , sapphire-R,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrates with different cobalt ( $y = 0 \div 0.17$ ) had no additional phases. At a deposition temperature of 750 °C, LSMCO layers grown on  $\text{LaAlO}_3$  substrate were epitaxial, on sapphire-R and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrates - nanostructured.
2. It was found that the lattice parameters of the epitaxial LSMCO layers perpendicular ( $a_{out}$ ) and parallel ( $a_{in}$ ) to the substrate plane vary inversely with respect to each other from the cobalt content. The dependence of the difference in lattice parameters ( $a_{in}-a_{out}$ ) on cobalt showed a transformation from tensile stress to compression stress at a cobalt content of  $y = 0.8$ .
3. The dependence of the difference of the lattice parameters ( $a_{in}-a_{out}$ ) of nanostructured LSMCO layers on cobalt content showed that the layers are characterized by tensile stress when doping with cobalt up to  $y = 0.17$ . LSMCO layers grown on a polycrystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate showed an increase in the crystal lattice at cobalt content up to  $y = 0.08$ ,

- and higher cobalt levels in the layers showed a decrease in the lattice parameter. For LSMCO layers grown on a sapphire-R substrate, an increase in the crystal lattice was found at a cobalt content of  $y = 0.17$ .
- Both epitaxial and nanostructured LSMCO layers are characterized by dependence of the lattice parameters change on the cobalt content at a cobalt content of 0.08 and a non-stoichiometric Mn ratio. This indicates a significant influence of chemical composition on the crystalline structure of LSMCO layers.
  - Morphological and texture studies have shown that epitaxial LSMCO layers are composed of neatly oriented crystallites. Nanostructured LSMCO layers grown on a sapphire-R substrate exhibit a slight texture with two different crystallite orientations. Meanwhile, nanostructured LSMCO layers grown on an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate are characterized by a rather chaotic distribution of crystallites. The size of the crystallites of the nanostructured LSMCO layers was not affected by cobalt doping.
  - Raman spectroscopy and XRD studies have shown that all epitaxial and nanostructured LSMCO layers have a rhombohedral (space group -  $R\bar{3}c$ ) crystal structure. An increase in  $600\text{ cm}^{-1}$  Raman band intensity with increasing Co content confirms that cobalt replaces Mn ions at position B in the LSMCO crystal lattice.
  - The change in phase transition temperature ( $T_{\text{MI}}$ ) of epitaxial and nanostructured LSMCO layers was analogous. The phase transition temperature of the nanostructured LSMCO layers was much lower compared to the epitaxial layer  $T_{\text{MI}}$ . For both epitaxial and nanostructured LSMCO layers, a decrease in the phase transition temperature was observed with increasing cobalt content.
  - Epitaxial layers reached maximum magnetoresistance (MR) values when measurements were made close to the phase transition temperature. As the cobalt content in the epitaxial LSMCO layers increased, the phase transition temperature decreased, and thus the magnetoresistance values increased. Meanwhile, nanostructured LSMCO layers were found to have a sufficiently high magnetoresistance over a wide temperature range. The dependence of the magnetoresistance of nanostructured LSMCO layers on the cobalt content was found to reach the maximum MR value at room temperature when the Co content in the layers is  $y = 0.06$ . Low magnetoresistance anisotropy was found for LSMCO layers with a cobalt content greater than  $y = 0.12$ .
  - The structural, electrical and magnetic properties of both LSMCO and LSMO epitaxial layers are greatly influenced by the Mn/(La+Sr) ratio.

Meanwhile, for nanostructured LSMCO and LSMO layers, a different change of crystal lattice parameters was found by changing the Mn/(La+Sr) ratio. This result shows that changes in the crystal structure of nanostructured layers are greatly influenced by cobalt doping. As the Mn/(La+Sr) ratio decreases (as the amount of Co increases), the lattice parameter initially increases as Mn/(La+Sr) ratio increases to 1.07, and then begins to decrease. The lattice parameters of nanostructured LSMO layers were found to increase with decreasing Mn/(La+Sr).

10. Nanostructured LSMO layers showed slightly higher magnetoresistance compared to LSMCO layers with the same Mn/(La+Sr) ratio. LSMCO layers, on the other hand, are characterized by relatively lower magnetoresistance anisotropy.
11. A prototype of a three-layer graphene-LSMCO layer hybrid sensor was developed to measure the magnetic field at room temperature over a wide magnetic field range (0.1–20 T).

## PADĖKA

Pirmiausia, norėčiau padėkoti savo darbo vadovei doc. dr. Valentinai Plaušinitienei už galimybę dirbti MOCVD laboratorijoje. Taip pat už suteiktas žinias ir požiūrį į mokslą. Šis darbas nebūtų išvydęs dienos šviesos be jos paskatinimo ir tikėjimo manimi.

Noriu padėkoti FTMC nanostruktūrizuotų medžiagų ir jutiklių laboratorijai už bendradarbiavimą bei nuoširdžiai ačiū prof. dr. Nerijai Žrauskienei ir dr. Skirmantui Keršuliui už suteiktas žinias apie magnetovaržos ypatybes. Taip pat noriu padėkoti doc. dr. Evaldui Naujaliui ir dr. Birutei Knašienei už ICP-MS matavimus, habil. dr. Gediminui Niaurai ir dr. Martynui Talaikiui už Ramano spektroskopijos matavimus ir rezultatų interpretaciją bei dr. Sandrai Stonytei už kristalinės struktūros matavimus. Labai dėkoju Sauliui Kačiuliui ir jo vadovaujamai laboratorijai už galimybę atlikti stažuotę nanostruktūrinių medžiagų institute ir susipažinti su spektroskopijos metodu iš arčiau.

Už įdomias diskusijas ir suteiktas žinias norėčiau padėkoti doc. dr. Virgaudui Kubiliui, kurio paskatinta, patikėjau savimi ir pasiryžau įstoti į doktorantūrą. Esu be galo dėkinga dr. Rasuolei Lukošei, kuri ženkliai prisidėjo prie šios disertacijos įgyvendinimo, už puikų bendradarbiavimą bei nuoširdžią pagalbą.

Šios disertacijos metu didelio palaikymo sulaukiau iš laboratorijos kolektyvo bei buvusių jos narių. Darbas laboratorijoje suteikė ne tik įgūdžių tolimesniuose darbuose, bet ir leido susirasti tikrų draugų. Didelis ačiū dr. Sabinai Kuprėnaitei ir dr. Tomui Murauskui, kad mane palaikėte, mokėte ir padėjote, kai buvo sunku. Jūsų dėka, darbas laboratorijoje visada buvo linksmas, nors ir būdavo dienų, kai viskas nesiseka. Be jūsų nebūčiau įveikus šio sudėtingo kelio.

Noriu padėkoti šeimai ir draugams už palaikymą ir tikėjimą doktorantūros studijų metu. Nuoširdžiai ačiū tėvams ir sesei už besąlygišką meilę bei rūpestį visais gyvenimo etapais. Taip pat noriu padėkoti savo antrajai pusei Jevgenijui už visas įkvėpimo bei palaikymo kalbas, kai pritrūkdavo pasitikėjimo savimi, rašant disertacijos darbą.

## PUBLIKACIJŲ IR MOKSLINIŲ PRANEŠIMŲ SĄRAŠAS

### Straipsnių sąrašas disertacijos tema

- I. R. Lukošė, N. Žurauskienė, V. Stankevič, M. Vagner, V. Plaušinitienė, G. Niaura, S. Keršulis, S. Balevičius, E. Boll, A. Mezzi, S. Kačiulis, Room Temperature Co - doped Manganite/Graphene Sensor Operating at High Pulsed Magnetic Fields, *Scientific Reports*. 2019, Vol. 9, NO. 1, 1-10. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46012-2>.
- II. M. Vagner, V. Plaušinitienė, R. Lukošė., S. Keršulis, M. Talaikis, B. Knasienė, S. Stanionytė, V. Kubilius, K. Motiejutis, Z. Šaltytė, G. Niaura, E. Naujalis, N. Žurauskienė, PI-MOCVD of (La, Sr)(Mn, Co)O<sub>3</sub>: from epitaxial to nanostructured films for magnetic field sensor application, *Surface and Coatings Technology*. 2020, Vol. 385, 125287. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125287>.
- III. S. Kačiulis, E. Bolli, A. Mezzi, M. Vagner, V. Plaušinitienė, S. Keršulis, N. Žurauskienė, R. Lukošė, Surface and Structural Analysis of Epitaxial La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>(Mn<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>)<sub>z</sub>O<sub>3</sub> films. *Surface and Interface Analysis*. 2020, 1-7. DOI: <https://doi.org/10.1002/sia.6767>.

### Straipsnių neįtrauktų į disertaciją sąrašas

- IV. 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*. 2017, Vol. 53 (11).
- V. R. Lukošė, V. Plaušinitienė, M. Vagner, N. Žurauskienė, S. Keršulis, K. Motiejutis, B. Knasienė, V. Stankevič, E. Naujalis, M. Skapas, A. Selskis, V. Kubilius, Relation between Sr gradient, crystallinity and magnetoresistance of nanostructured La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>3±δ</sub> films for magnetic field sensors, *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2019, Vol. 10, 256-261.

- VI. V. Rudokas, N. Žurauskienė, R. Lukošė, S. Keršulis, V. Stankevič, D. Pavilionis, S. Balevičius, V. Plaušinitienė, M. Vagner, M. Skapas, S. Arsenijevič. La-Sr-Mn-Co-O Films for High Magnetic Field Measurements at Cryogenic Temperatures, *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2019, Vol. 47, NO. 10, 4541-4546.
- VII. N. Žurauskienė, R. Lukošė, S. Balevičius, V. Stankevič, S. Keršulis, V. Plaušinitienė, M. Vagner, R. Navickas, Compact Manganite-Graphene Magnetoresistive Sensor, *IEEE Magetics Letters*. 2019, Vol. (10), 8105605.
- VIII. N. Žurauskienė, V. Stankevič, S. Keršulis, J. Klimantavičius, Č. Šimkevičius, V. Plaušinitienė, M. Vagner, S. Balevičius, Increase of Operating Temperature of Magnetic Field Sensors on La-Sr-Mn-O Films With Mn Excess, *IEEE Transactions on Plasma Science*. 2019, Vol 47., NO. 10, 4530-4535

#### Pranešimų sąrašas konferencijose

- 1. M. Vagner, R. Lukošė, V. Plaušinitienė, INFLUENCE OF CO-DOPING ON THE STRUCTURAL AND MAGNETORESISTIVE PROPERTIES OF LA-SR-MN-CO-O THIN FILMS, *62st International Conference for Students of Physics and Natural Sciences Open Readings 2019*, 2019 m. kovo 19-22 d., Vilnius, Lietuva.
- 2. M.Vagner, V. Plaušinitienė, R. Lukošė, S. Keršulis, M. Talaikis, S. Stanionytė, B. Knasienė, K. Motiejutis, Z. Šaltytė, V. Kubilius, G. Niaura, E. Naujalis, N. Žurauskienė, PI-MOCVD SYNTHESIS, STRUCTURAL ANALYSIS AND SENSOR APPLICATION OF LA-SR-MN-CO-O NANOSTRUCTURED THIN FILMS, *Spring Meeting of the European Materials Research Society (E-MRS)*, 2019 m. gegužės 27-31 d., Nica, Prancūzija.
- 3. M.Vagner, V. Rudokas, K. Motiejutis, V. Plaušinitienė, N. Žurauskienė, THE INFLUENCE OF GROWTH RATE AND SUBSTRATES' THERMAL EXPANSION COEFFICIENT ON PROPERTIES LA-SR-MN-CO-O FILMS, *Advanced Materials and Technology 2020*“, 2020 m. rugpjūčio 24-28 d., Palanga, Lietuva.



## AUTORIAUS INDĒLIS Ī IŠLEISTAS PUBLIKACIJAS

- I. La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių nusodinimas PI-MOCVD metodu. Paviršiaus šiurkštumo nustatymas Atominės jėgos mikroskopu.
- II. Nanostruktūrizuotų La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių nusodinimas PI-MOCVD metodu ir jų tyrimas XRD, SEM metodais, varžos matavimai nuo temperatūros ir sluoksnių storio matavimai. Manganitų-kobaltitų sluoksnių sudėties įtakos analizė kristalinei struktūrai, elektrinėms bei magnetovaržinėms savybėms.
- III. Nanostruktūrizuotų La-Sr-Mn-Co-O sluoksnių nusodinimas PI-MOCVD metodu ir jų tyrimas XRD, SEM ir AFM metodais, elektrinės varžos matavimai nuo temperatūros.

UŽRAŠAMS

UŽRAŠAMS

Vilniaus universiteto leidykla  
Saulėtekio al. 9, LT-10222 Vilnius  
El. p. [info@leidykla.vu.lt](mailto:info@leidykla.vu.lt), [www.leidykla.vu.lt](http://www.leidykla.vu.lt)  
Tiražas 20 egz.