

VILNIAUS UNIVERSITETAS
PUSLAIDININKIŲ FIZIKOS INSTITUTAS

Jelena Devenson

**ĮVAIRIALYČIŲ LANTANO MANGANITŲ
SANDŪRŲ GAMINIMAS IR TYRIMAS**

Daktaro disertacija
Technologijos mokslai, Medžiagų inžinerija (08 T)

Vilnius, 2009

Disertacija rengta 2004–2008 metais Puskaidininkų fizikos institute

Mokslinis vadovas:

doc. dr. Bonifacas Vengalis (Puskaidininkų Fizikos Institutas, technologijos mokslai,
medžiagų inžinerija – 08 T)

PADĖKOS

Širdingai dėkoju disertacijos vadovui doc. Bonifacui Vengaliui už suteiktą galimybę dirbti Aukštatemperatūrio superlaidumo laboratorijoje, už perteiktas žinias ir patirtį, už supratimą ir kantrybę, už neišsenkantį idėjų srautą ir už pagalbą atliekant eksperimentinius matavimus bei rašant šį darbą.

Dėkoju oponentams doc. habil. dr. Algirdui Sužiedėliui ir prof. habil. dr. Albertui Laurinavičiui už skirtą laiką ir vertingus patarimus bei diskusijas.

Dėkoju doktorantūros komisijos nariams prof. habil. dr. S. Ašmontui, doc. dr. Ričardui Jonui Bakanui, prof. habil. dr. Gintautui Jurgiui Babonui, prof. habil. dr. Adolfui Dargiui, prof. habil. dr. Albertui Laurinavičiui bei doc. dr. Bonifacui Vengaliui už doktorantūros studijų organizavimą bei kuravimą ir palaikymą studijų metu.

Dėkoju dėstytojams dr. Vytautui Karpui, prof. habil. dr. Algirdui Matuliui, dr. Irenai Šimkienei, o taip pat doc. dr. Bonifacui Vengaliui už žinias, perteiktas per paskaitas doktorantūros studijų metu.

Esu be galo dėkinga Aukštatemperatūrio superlaidumo laboratorijos kolektyvui už visokeriopą pagalbą ruošiant šį darbą bei už jaukią ir draugišką darbo atmosferą. Dėkoju dr. Renatai Butkutei, dr. Andriui Maneikiui, dr. Kristinai Šliužienei, Danutai Malinovskajai, dr. Vaclovui Lissauskui ir dr. Nikolajui Šiktorovui už pagalbą darbe, draugiškumą ir gerą nuotaiką. Taip pat dėkoju dr. Fiodorui Anisimovui ir dr. Antanui Kleopui Oginskiui už puikius bandinius ir vertingas diskusijas.

Dėkoju LTEC kolegėms Renatai Konarskienei, Žavintai Pikutienei, Linai Lyvienei, Elenai Šalnaitėi ir vedėjui Bernardui Šalnai už palaikymą ir toleranciją.

Nuoširdžiausiai dėkoju savo šeimai - vyrui Janui ir sūnui Ernestui - už meilę, rūpestį, supratimą, kantrybę ir atlaidumą, o taip pat visiems artimiesiems už palaikymą doktorantūros studijų metu.

Jelena

| | |
|--|----|
| ĮVADAS | 7 |
| 1. LITERATŪROS APŽVALGA | 12 |
| 1.1. Retųjų žemių manganitai | 12 |
| 1.1.1. Lantano manganitai ir jų sandaros ypatumai | 13 |
| 1.1.2. Dviguba pamaininė sąveika | 16 |
| 1.1.3. Legiruotieji lantano manganitai ir jų fazinės T - x diagramos..... | 18 |
| 1.1.4. Elektrinės ir magnetinės manganitų savybės | 21 |
| 1.2. Sandūros | 26 |
| 1.2.1. Šotkio sandūra | 27 |
| 1.2.2. Skirtingai legiruotų lantano-mangano oksidų sandūros | 32 |
| 1.2.3. Legiruotų manganitų ir SrTiO ₃ : Nb sandūros..... | 34 |
| 1.2.4. Manganitų ir Si sandūros | 36 |
| 1.2.5. Manganitų ir multiferoinio BiFeO ₃ dariniai | 37 |
| 2. SLUOKSNIŲ AUGINIMO IR TYRIMO BŪDAI..... | 40 |
| 2.1. Manganitų plonųjų sluoksnių ir jų darinių gaminimas | 40 |
| 2.1.1. Magnetroninis dulkinimas | 41 |
| 2.1.2. Lazerinis garinimas..... | 42 |
| 2.1.3. Keraminių bandinių gamyba..... | 43 |
| 2.1.4. Padėklai | 44 |
| 2.1.5. Daugiasluoksnių darinių gaminimas..... | 45 |
| 2.1.6. Elektrodo gaminimas | 47 |
| 2.2. Sluoksnių paviršiaus ir kristalinės sandaros ir tyrimai | 47 |
| 2.2.1. Atominės jėgos mikroskopija | 47 |
| 2.2.2. Sluoksnių paviršiaus tyrimai | 49 |
| 2.2.3. Sluoksnių storio matavimai | 51 |
| 2.2.4. Kristalinės sandaros tyrimai | 52 |
| 2.3. Elektriniai matavimai..... | 53 |
| 2.3.1. Elektrinės varžos priklausomybės nuo temperatūros $R = f(T)$ matavimai | 54 |
| 2.3.2. Kontaktinės varžos $R_k = f(T)$ matavimai | 56 |
| 2.3.3. Varžos priklausomybės nuo temperatūros ir magnetinio lauko matavimai | 56 |
| 2.3.4. Voltamperinių charakteristikų matavimai | 57 |
| 3. La _{2/3} Ca _{1/3} MnO ₃ ir La _{2/3} Ce _{1/3} MnO ₃ MANGANITŲ SANDŪRA..... | 58 |
| 3.1. La _{2/3} Ce _{1/3} MnO ₃ sluoksnių auginimas ir tyrimas | 59 |
| 3.2. Dvisluoksnių La _{2/3} Ca _{1/3} MnO ₃ / La _{2/3} Ce _{1/3} MnO ₃ darinių gaminimas..... | 61 |
| 3.3. LCaMO / LCeMO sandūros elektrinės savybės | 63 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 3.4. | LCaMO / LCeMO sandūros $U - I$ charakteristikos..... | 65 |
| 3.5. | Pagrindiniai skyriaus rezultatai ir išvados | 67 |
| 4. | MANGANITŲ $La_{2/3}A_{1/3}MnO_3$ ($A \equiv Ca, Ba, Ce$) ir $SrTiO_3:Nb$ SANDŪROS | 68 |
| 4.1. | Plonųjų manganitų sluoksnių auginimas ir tyrimas..... | 69 |
| 4.2. | Kristalinė $La_{2/3}A_{1/3}MnO_3$ sluoksnių sandara..... | 69 |
| 4.3. | $La_{2/3}A_{1/3}MnO_3$ ($A \equiv Ba, Ca, Ce$) sluoksnių elektrinės varžos ir magnetovaržos tyrimas | 71 |
| 4.4. | $La_{2/3}A_{1/3}MnO_3 / SrTiO_3:Nb$ ($A \equiv Ba, Ca, Ce$) sandūrų elektrinės varžos ir magnetovaržos tyrimas | 74 |
| 4.5. | $La_{2/3}A_{1/3}MnO_3 / SrTiO_3:Nb$ sandūrų voltamperinės charakteristikos..... | 77 |
| 4.6. | Magnetinio lauko įtaka $La_{2/3}A_{1/3}MnO_3 / SrTiO_3:Nb$ $p - n$ sandūrų voltamperinėms charakteristikoms | 81 |
| 4.7. | $La_{2/3}A_{1/3}MnO_3 / SrTiO_3:Nb$ $p - n$ sandūrų tyrimo rezultatų aptarimas..... | 84 |
| 4.7.1. | Pernašos mechanizmai sandūrose..... | 84 |
| 4.7.2. | Neigiama ir teigiama „manganito / STON“ sandūros magnetovarža..... | 91 |
| 4.8. | Pagrindiniai skyriaus rezultatai ir išvados | 92 |
| 5. | MANGANITŲ $La_{2/3}A_{1/3}MnO_3$ ($A \equiv Sr, Ca, Ba$) ir Si ĮVAIRIALYČIŲ SANDŪRŲ GAMINIMAS IR TYRIMAS | 93 |
| 5.1. | Manganitų ir Si darinių auginimas | 95 |
| 5.2. | $La_{2/3}A_{1/3}MnO_3 / n - Si$ ($A \equiv Ba, Ca, Sr$) sandūrų elektrinės varžos ir magnetovaržos tyrimas | 97 |
| 5.3. | $La_{2/3}A_{1/3}MnO_3 / n - Si$ sandūrų voltamperinės charakteristikos..... | 100 |
| 5.4. | Magnetinio lauko įtaka $La_{2/3}A_{1/3}MnO_3 / n - Si$ sandūrų voltamperinėms charakteristikoms..... | 102 |
| 5.5. | Pagrindiniai skyriaus rezultatai ir išvados | 106 |
| 6. | MULTIFEROINIO $BiFeO_3$ JUNGINIO SLUOKSNIAI IR DARINIAI | 107 |
| 6.1. | Keraminių $BiFeO_3$ bandinių gamyba..... | 108 |
| 6.2. | Keraminių nelegiruotų ir legiruotų $BiFeO_3$ bandinių kristalinės sandaros tyrimas | 109 |
| 6.3. | Plonųjų nelegiruotų ir legiruotų $BiFeO_3$ sluoksnių auginimas ir tyrimas..... | 110 |
| 6.4. | BFO bandinių elektrinės savybės | 114 |
| 6.5. | Pagrindiniai skyriaus rezultatai ir išvados | 119 |
| | PAGRINDINIAI DARBO REZULTATAI IR IŠVADOS..... | 120 |
| | LITERATŪRA | 122 |
| | MOKSLINIŲ DARBŲ SĄRAŠAS | 134 |
| | KONFERENCIJŲ PRANEŠIMAI:..... | 135 |
| | SUMMARY..... | 137 |

SUTARTINIŲ ŽYMĖJIMŲ IR SIMBOLIŲ SĄRAŠAS

MD - magnetroninis dulkinimas
ILG - impulsinis lazerinis garinimas

LCaMO - $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$
LSrMO - $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$
LCeMO - $\text{La}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{MnO}_3$
LBaMO - $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$
NGO - NdGaO_3
LNO - LaNiO_3
STO - SrTiO_3
STON - $\text{SrTiO}_3 \langle \text{Nb} \rangle$
BFO - BiFeO_3
BNFO - $\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$
BLFMO - $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$

PM - paramagnetikas
FM - feromagnetikas
I - izoliatorius
MF - multiferoikai

T_C - Kiuri temperatūra
 T_N - Nejelio temperatūra

ĮVADAS

Temos aktualumas

Tobulėjančios technologijos, naujai atrastos medžiagos, jau žinomų medžiagų daugiasluoksniai dariniai bei jų naujų savybių aptikimas bei gilesnis šių savybių supratimas vis labiau lemia mokslo ir technikos pažangą. Šiuolaikinės elektronikos poreikiams tenkinti vis dažniau naudojami sandūriniai dariniai, sudaryti iš metalų, puslaidininkių ir dielektrikų plonųjų sluoksnių. Pastaruoju metu labai daug dėmesio skiriama feromagnetinių oksidų integravimui į daugiasluoksnius darinius. Vis daugiau dėmesio skiriama mišraus valentingumo manganitams, turintiems perovskito kristalinę gardelę ir žymimiems bendra $R_{1-x}A_xMnO_3$ formule ($R = La, Nd$; $A = Ca, Sr, Ba, Pb, Ce$). Jų plonieji sluoksniai ir sandūros sulaukė išskirtinio dėmesio, nes šiuos darinius planuojama sėkmingai panaudoti naujausiuose elektronikos įtaisuose, tokiuose kaip magnetinio lauko sensoriai, operatyviosios magnetinės atminties elementai ir daugelis kitų. Dėl to, nors magnetinių oksidų naudojimas sukinių elektronikos dariniuose ir prasidėjo šiek tiek daugiau nei prieš 10 metų, ši sritis vystosi labai greitai. Bandoma eksperimentuoti ir su skirtingais oksidais arba jų kombinacijomis, taip pat ir su tradicinių puslaidininkių integracija į tokius spintronikos įtaisus. Nors minėtų feromagnetinių oksidų plonųjų sluoksnių elektrinės ir magnetinės savybės yra žinomos, jų sandūros ir toliau stebina mus naujais reiškiniais, jų savybės reikalauja detalesnio tyrinėjimo ir išsamesnio nagrinėjimo.

Šiuo metu dar palyginti mažai tyrinėtos taip vadinamos multiferoinės medžiagos, kurios tuo pat metu pasižymi feroelektrinėmis ir feromagnetinėmis (antiferomagnetinėmis) savybėmis bei labai stipriu ryšiu tarp poliarizacijos vektoriaus ir vidinio magnetinio momento. Šiai medžiagų grupei priklauso bismuto feritas ($BiFeO_3$), išsiskiriantis rekordinėmis spontaninės poliarizacijos ir magnetoelektrinio efekto vertėmis kambario temperatūroje. Šios medžiagos panaudojimas lantano manganitų dariniuose, dar labiau praplėstų šiuolaikinės elektronikos galimybes.

Iki šiol moksliniuose darbuose daugiausiai dėmesio buvo skiriama manganitų plonųjų sluoksnių fizikinių savybių tyrimui, jų paaiškinimui ir teorinių modelių kūrimui. Tuo tarpu siekiant manganitų sluoksnius pritaikyti praktikoje pageidautina juos integruoti į įvairias daugiasluoksnes struktūras. Daugiasluoksnių darinių su

manganitais technologijos kol kas nėra pakankamai išvystytos, o fizinės tokių darinių savybės reikalauja išsamių eksperimentinių tyrimų.

Darbo tikslai

- Ištirti divalenčiais (Ca^{2+} , Sr^{2+} ir Ba^{2+}) ir keturvalenčiais (Ce^{4+}) jonais legiruotų lantano manganitų plonųjų sluoksnių kristalinę sandarą bei įvairialyčių sandūrų, sudarytų tarp šių lantano manganitų sluoksnių, elektrines ir magnetines savybes.
- Ištirti įvairialyčių sandūrų, sudarytų tarp įvairių lantano manganitų sluoksnių ir laidžiųjų $\text{SrTiO}_3\langle\text{Nb}\rangle$ padėklų, elektrines ir magnetines savybes.
- Ištirti įvairių cheminių sudėčių lantano manganitų sluoksnių, užaugintų ant elektronikos pramonėje naudojamų Si padėklų, kristalinę sandarą, o taip pat įvairialyčių sandūrų, sudarytų tarp šių lantano manganitų ir Si, elektrines bei magnetines savybes.
- Išaiškinti manganitų funkcines galimybes panaudojant jų daugiasluoksnius darinius su multiferoiniu bismuto feritu (BiFeO_3).

Atliktų tyrimų rezultatų naujumas:

- Pirmą kartą nustatyta, kad skiriamąjoje riboje tarp $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ ir $\text{La}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{MnO}_3$ plonųjų sluoksnių susidaro didelės elektrinės varžos tarp sluoksnių, lemiantis netiesines voltamperines charakteristikas ir netiesinę šios sandūros elektrinės varžos priklausomybę nuo elektrinio lauko.
- Pirmą kartą atlikti palyginamieji įvairialyčių $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3 / \text{STON}$, $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3 / \text{STON}$ ir $\text{La}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{MnO}_3 / \text{STON}$ sandūrų elektrinių ir magnetinių savybių tyrimai. Išmatuota neigiama sandūrų magnetovarža, esant mažoms įtampos vertėms bei magnetovaržos ženklo pasikeitimas, įtampai viršijus kritinę vertę, atitinkančią staigų srovės didėjimą pralaidžiąja kryptimi.
- Išaiškinti vyraujantys $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3 / \text{STON}$ ($A \equiv \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Ce}$) sandūrų elektrinio laidumo mechanizmai. Parodyta, kad šių sandūrų voltamperinės

$I = f(U)$ priklausomybės, lantano manganitams esant paramagnetinėje būsenoje, gali būti aprašytos panaudojant Šotkio termoelektroninės emisijos modelį.

Disertacijos praktinė vertė:

- Naudojant magnetroninio dulkinimo ir impulsinio lazerinio garinimo technologijas ant suderintų gardelių STO ir STON padėklų epitaksiškai užauginti kokybiški $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3$ ($A \equiv \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ce}$) sluoksniai, tinkantys daugiasluoksnių darinių ir įvairių spintronikos prietaisų gaminimui.
- Pagamintos $\text{La}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{MnO}_3 / \text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ sandūros, pasižyminčios magnetiniu lauku valdomomis elektrinėmis savybėmis, gali būti panaudotos magnetinio lauko jutiklių gaminimui.
- Pagamintos $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ ir $\text{La}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{MnO}_3$ feromagnetinių oksidų sandūros, pasižyminčios magnetiniu lauku valdomomis lyginimo savybėmis.
- Suformuotos $\text{LCaMO} / n - \text{Si}$, $\text{LSrMO} / n - \text{Si}$ ir $\text{LBaMO} / n - \text{Si}$ sandūros, pasižyminčios netiesinėmis ir puslaidininkiniam diodui būdingomis netiesinėmis bei magnetiniu lauku valdomomis lyginimo savybėmis. Pagamintos sandūros parodė naujas tradicinių puslaidininkių integravimo galimybes spintronikai vystyti.
- Įvertinta legiravimo įtaka multiferoinio BiFeO_3 junginio struktūriniam stabilumui bei parodyta, kad ši medžiaga tinka heterodarinių su manganitais gaminimui.

Disertaciją sudaro 6 skyriai, iš kurių paskutinis – rezultatų apibendrinimas.

Įvadiniamame skyriuje nagrinėjamas problemos aktualumas, formuluojamas darbo tikslas bei uždaviniai, aprašomas mokslinis darbo naujumas, pristatomi autoriaus pranešimai ir publikacijos, disertacijos struktūra.

Pirmajame skyriuje apžvelgta mišraus valentingumo manganitų kristalinė sandara ir fazinės diagramos, aprašytos elektrinės ir magnetinės šių medžiagų savybės, nurodyti pagrindiniai modeliai, paaiškinantys elektros transporto

mechanizmus ir magnetovaržos prigimtį. Pabaigoje apžvelgti pagrindiniai literatūroje pateikti moksliniai darbai, aprašantys feromagnetinių manganitų pagrindu sudarytų sandūrų savybes.

Antrajame skyriuje trumpai aprašyti pagrindiniai šiame darbe naudojami plonųjų sluoksnių auginimo būdai: magnetroninis dulkinimas ir impulsinis lazerinis garinimas. Trumpai aprašyti darbe panauduoti kristalinės struktūros, elektrinių bei magnetinių savybių ir kiti plonųjų sluoksnių ir sandūrų tyrimo metodai.

$La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ / $La_{2/3}Ce_{1/3}MnO_3$ sandūra aprašyta **trečiajame skyriuje**. Šiame skyriuje pateikta sandūros geometrija, jos auginimo sąlygos, kristalinės struktūros bei paviršiaus tyrimo rezultatai. Taip pat nagrinėjama magnetinio lauko įtaka plonųjų sluoksnių bei sandūros elektrinėms savybėms

Ketvirtajame skyriuje pateikti gana išsamūs $La_{2/3}A_{1/3}MnO_3$ ($A \equiv Ca, Ba, Ce$) / $SrTiO_3:Nb$ sandūrų tyrimų rezultatai. Skyriuje aprašomos elektrinės ir magnetinės sluoksnių ir sandūrų savybės. Nustatomos Šotkio barjero teorijos taikymo ribos. Aprašomas neigiamos ir teigiamos magnetovaržos atsiradimo efektas bei pateikiami keli šį efektą paaiškinantys modeliai.

$La_{2/3}A_{1/3}MnO_3$ ($A \equiv Ca, Ba, Sr$) darinių, užaugintų ant silicio padėklų, gaminimas ir tyrimas aprašytas **penktajame skyriuje**. Suformuotų $LCaMO/n-Si$, $LSrMO/n-Si$ ir $LBaMO/n-Si$ sandūrų netiesinės ir puslaidininkiniam diodui būdingos bei magnetiniu lauku valdomos lyginimo savybės parodė tradicinių puslaidininkių integravimo galimybes į spintronikos prietaisus.

Šeštajame skyriuje pristatyti šiuo metu vykdomi tyrimai, skirti bismuto ferito ploniesiems sluoksniams ir parodytos šios medžiagos integravimo galimybes į lantano manganitų darinius. Pateikiami legiravimo įtaką BFO struktūros stabilizavimui patvirtinantys rezultatai.

Disertacijos pabaigoje pateikti pagrindiniai atlikto darbo rezultatai ir suformuluotos išvados, išvardinta cituojama literatūra bei darbo tema paskelbti darbai.

Disertacijos gynimui pateikti šie **ginamieji teiginiai**:

1. Auginant $\text{La}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{MnO}_3$ plonusius sluoksnius ant SrTiO_3 ir laidžiųjų n - $\text{SrTiO}_3\langle\text{Nb}\rangle(100)$ padėklų, $\text{La}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{MnO}_3$ sluoksnyje susidaro dielektriniai CeO_2 intarpai ir katijonais nuskurdintas lantano manganitas, lemiantis junginio skylinį laidumą. Ties skiriamąja riba susidaro sritis, pasižyminti mažesniu krūvininkų tankiu, lyginant su sluoksniu tūriu, ir žemesnėmis Kiuri temperatūros vertėmis.
2. Įvairialytės sandūros, sudarytos epitaksiškai auginant plonusius $\text{La}_{2/3}A_{1/3}\text{MnO}_3$ ($A \equiv \text{Ca, Ba, Sr, Ce}$) sluoksnius ant kristalinių n - $\text{SrTiO}_3\langle\text{Nb}\rangle(100)$ padėklų, o taip pat polikristaliniai lantano manganitų sluoksniai ant n -Si padėklų pasižymi netiesinėmis voltamperinėmis charakteristikomis, kurias lemia skiriamajoje riboje susidaręs potencialinis barjeras. Šių sandūrų voltamperinės charakteristikos, manganitams esant paramagnetinėje būsenoje, gali būti aprašytos panaudojant Šotkio termoelektroninės emisijos modelį.
3. $\text{La}_{2/3}A_{1/3}\text{MnO}_3$ ($A \equiv \text{Ca, Ba, Sr, Ce}$) / (STON) ir $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3 / n$ -Si sandūros, esant mažoms įtampoms U ($eU < \Phi$, čia Φ sandūroje susidariusio barjero aukštis) srovei tekant pralaidžiaja kryptimi pasižymi neigiamomis magnetovaržos reikšmėmis. Esant $eU > \Phi$ šioms sandūroms būdingos teigiamos magnetovaržos vertės.
4. Daugiasluoksniai manganitų dariniai su multiferoiniu BiFeO_3 atveria galimybes naujiems spintronikos prietaisams gaminti. 10% Bi atomų pakeitimas Nd atomais, taip pat 10% Bi ir Fe atomų pakeitimas La ir Mn užtikrina tobulesnę sintetinamo multiferoinio BiFeO_3 junginio kristalinę sandarą, mažesnę šalutinių fazių kiekį ir didesnę elektrinę varžą.

Darbo aprobacija

Darbo metu gauti ir disertacijoje aprašomi rezultatai atspausdinti 7 moksliniuose straipsniuose ir pristatyti 15 tarptautinių bei nacionalinių konferencijų.

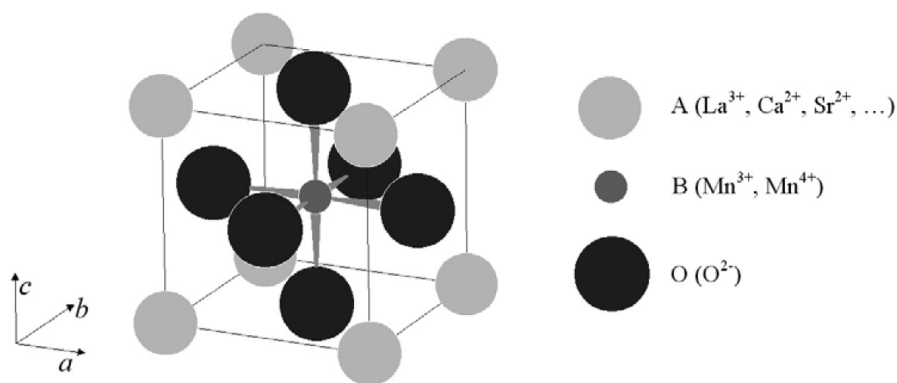
1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Retųjų žemių manganitai

Daugiakomponenčiai oksidai, sudaryti iš mangano ir retųjų žemių elementų, vadinami manganitais. Didžiausią šios grupės junginių dalį sudaro sudėtiniai oksidai, žymimi apibendrintomis formulėmis LnMnO_3 arba $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$, čia Ln yra retųjų žemių (Ln, Nd, Pr, Eu ir kt.) elementai, o A – II (Ba, Sr, Ca) arba IV (Ce, Pb, Sn) grupių elementai.

Daugelis manganitų pasižymi palyginti paprasta perovskito kristaline struktūra, kuri dažnai apibūdinama apibendrinta formule ABO_3 . Perovskitais vadinama labai gausi metalų oksidų klasė. Jų pavadinimas kilo nuo CaTiO_3 mineralo (perovskito) radimo vietos Kazachijoje netoli Perovsko miesto.

Būdingasis perovskito kristalinės gardelės narvelis yra idealus arba nežymiai deformuotas kubas (žr. 1.1 pav.). Tokio narvelio kampuose yra išsidėstę A atomai, paviršių centruose - deguonies atomai, o kubo centre - B atomas.



1.1 pav. Perovskito ABO_3 kristalinė gardelė.

Daugelis perovskito klasės oksidų, kaip antai SrTiO_3 , turi idealią kubinę gardelę ir yra tipiški izoliatoriai. Elektronai tokiuose kristaluose yra lokalizuoti, jų judėjimą kristale apsunkina stipri kuloninė sąveika tarp katijonų ir deguonies anijonų. Vis tik junginiai, turintys idealią kubinę perovskito struktūrą, sutinkami palyginti retai. Dažniausiai perovskito sandaros kristalų gardelėms būdingi įvairiausi, pvz.,

romboedriniai, ortorombiniai ir kitų tipų iškraipymai (atomų nukrypimai nuo kubinei struktūrai būdingųjų padėčių). Tokių gardelės iškraipymų priežastis galima suskirstyti į dvi pagrindines grupes:

1) struktūrinės – atsiranda nesutampant katijonų ir juos pakeitusių atomų dydžiams;

2) elektroninės – susidaro dėl nepilnai užpildytų išsigimusių elektroninių lygmenų suskilimo, atsiradus vidinei gardelės deformacijai (Jano (H.Jahn) ir Telerio (E. Teller) 1937 metais suformuluota teorema) [1].

1.1.1. Lantano manganitai ir jų sandaros ypatumai

Lantano mangano oksidai yra labiausi ištirti iš visų šiuo metu žinomų manganitų. Jie buvo pradėti tyrinėti dar 1950 metais [2]. Jau tada buvo pastebėta, kad tiek elektrinės tiek ir magnetinės LaMnO_3 junginio savybės pakinta dalį La atomų kristalinėje gardelėje pakeitus divalenčiais Ca ir Sr atomais. Tačiau didžiausio dėmesio šios medžiagos susilaukė tik praeito amžiaus paskutinio dešimtmečio pradžioje, pastebėjus jose neįprastai didelės -milžiniškosios (angl. colossal) - magnetovaržos (MMV) reiškinį [3].

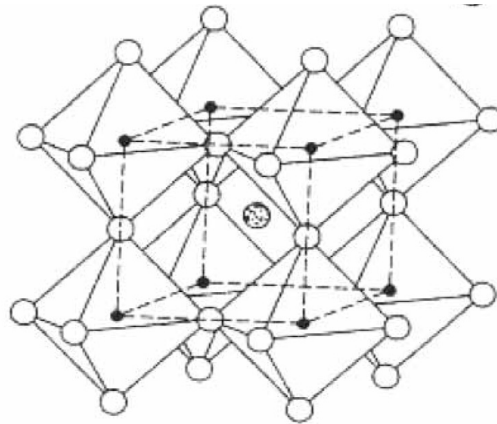
Šiuo metu yra patikimai nustatyta, kad idealiame (stechiometriniame) LaMnO_3 junginyje yra vien tik La^{3+} , Mn^{3+} ir O^{2-} jonai. Tačiau galimi įvairūs šių atomų (jonų) pakeitimai:

• La^{3+} gali būti dalinai pakeistas:

- trivalenčiais retųjų žemių jonais (Y^{3+} ir kt.) arba Bi^{3+} , kaip antai junginyje $\text{La}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{MnO}_3$ [4, 5, 6];
- divalenčiais katijonais (Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+}), kuriuos įvedus (dėl krūvio neutralumo sąlygos) dalis Mn^{3+} jonų pereina į Mn^{4+} būseną. Mišrus Mn valentingumas lemia junginių skylinį laidumą [7, 8, 9, 10];
- vienvalenčiais katijonais Na^+ ir K^+ [11, 12];
- yra autorių, manančių, kad pakeitus dalį Mn^{3+} jonų keturvalenčiais Ce^{4+} , Te^{4+} , Sn^{4+} , Zr^{4+} [13, 14, 15, 16, 17] katijonais turėtų susidaryti Mn^{2+} būseną, o atsiradus mišriam Mn^{3+} - Mn^{2+} valentingumui galėtų atsirasti elektroninis laidumas [18].

- **Mn** gali būti pakeistas 3d (pvz., Ti) [19] ir kai kuriais 4d (pvz., Ru) [20] elementais, kurie manganituose daugeliu atvejų susilpnina feromagnetinę tvarką.
- **Deguonies** kiekis gali būti nežymiai padidintas arba sumažintas, lyginant su stechiometrine junginių chemine sudėtimi. Esant deguonies pertekliui kristalinėje gardelėje, susidaro metalo vakansijos, o jo trūkumui – deguonies vakansijos [21].

Kaip jau buvo minėta aukščiau, keičiant vieną elementą kitu kristalinėje gardelėje gali susidaryti lokalsios deformacijos. Geresniam tokių gardelės deformacijų supratimui perovskito kristalinę struktūrą galima pavaizduoti kaip taisyklingų, viršūnėmis vienas kitą liečiančių oktaedrų BO_3 visumą (1.2 pav.). Čia A – didesnieji katijonai, esantys erdmėse tarp oktaedrų, oktaedrų viršūnėse yra deguonies jonai, o mažesnieji B – katijonai yra išikūrę oktaedrų centruose (LaMnO₃ atveju $A \equiv La^{3+}$, o $B \equiv Mn^{3+}$).



1.2 pav. Perovskito struktūra, vaizduojama su deguonies oktaedrais.

Perovskito kristalinę struktūros stabilumą apibūdina Goldschmidt'o suderinamumo faktorius t :

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}, \quad (1.1)$$

čia r_A , r_B ir r_O yra būdingieji jonų spinduliai (radiusai). Nustatyta, kad perovskito struktūra yra stabiliausia, kai t yra artimas vienetui [22, 23], o kampas tarp linijų, jungiančių B joną ir du gretimus deguonies jonus yra lygus 180° . Deformuotų perovskito kristalinių struktūrų suderinamumo faktorius kinta intervale $0,89 < t < 1,02$, o daugelio manganitų $t < 1$.

Lantano manganituose keičiant La jonus Ca , Sr , Ba ar kitais skirtingo radiuso jonais (žr. 1.1 lentelę) deguonies oktaedrai gali pasisukti, išsikraipyti, pakeisti savo

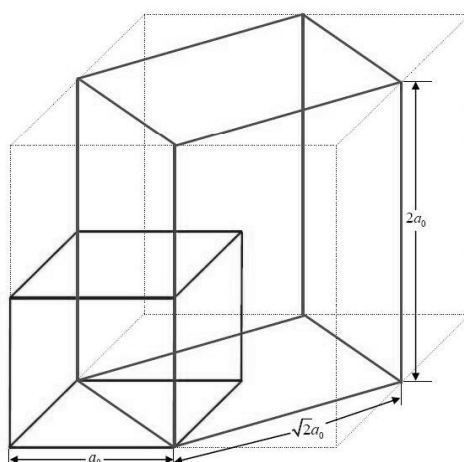
formą. Tyrimai parodė, kad legiruojant motininį LaMnO_3 junginį įvairiomis priemaišomis pasikeičia gardelės parametrai, sumažėja kristalo simetrija, taip pat žymiai pasikeičia junginio elektrinės, optinės ir magnetinės savybės.

1.1 lentelė. Kai kurių jonų spinduliai perovskito struktūrą turinčiuose oksiduose [8].

| Elementas | Ca^{2+} | Sr^{2+} | Ba^{2+} | Mn^{2+} | Mn^{3+} | Mn^{4+} | La^{3+} | Ce^{4+} | O^{2-} |
|--------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|
| Jonų spindulis, pm | 134 | 144 | 161 | 83 | 64,5 | 53 | 136 | 88 | 140 |

Palyginti dideli R ir A jonai manganitų kristalinėse gardelėse užima A katijono vietas, o mažesnieji Mn jonai išsidėsto B katijono vietose. Mn jonas perovskito gardelėje yra apsuptas šešiais deguonies atomais. Mangano elektroninė konfigūracija - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$, o deguonies - $1s^2 2s^2 2p^4$ [24], todėl vidutiniškai vienam Mn jonui turėtų tekti 3/2 deguonies atomo, o vienam deguonies atomui iki pilnai užpildytos $2p^6$ būsenos reikėtų dviejų papildomų elektronų. Atiduodamas valentinius elektronus deguoniui Mn atomas tampa Mn^{3+} jonu, su elektronine konfigūracija $3d^4$.

Ribiniais atvejais, kai $x = 0$ arba $x = 1$ (pvz. LaMnO_3 ir SrMnO_3) yra tik vienos rūšies Mn jonai, ir tada jų chemines formules galima užrašyti: $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3$ ir $\text{Sr}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$. Tuo tarpu mišraus valentingumo junginių cheminėse formulėse pvz., $(\text{La}_{1-x}^{3+}\text{Sr}_x^{2+})(\text{Mn}_{1-x}^{3+}\text{Mn}_x^{4+})\text{O}_3^{2-}$ yra tiek trivalenčiai ($3d^4$) tiek ir keturvalenčiai ($3d^3$) mangano jonai.



1.3 pav. Ryšys tarp įvairių perovskito sandaros junginių elementariųjų narvelių.

Mišraus valentingumo legiruotųjų lantano manganitų perovskito struktūros dažniausiai turi ortorombinės Pbnm simetrijos kristalines gardes. Literatūroje pateikiami tokių ortorombinių gardelių parametrai a_r , b_r , c_r , yra susieti su kubinės perovskito gardelės narvelio parametru a_0 sąryšiais: $a_r \cong \sqrt{2}a_0$; $b_r \cong \sqrt{2}a_0$; $c_r \cong 2a_0$ (žr. 1.3 pav.).

1.1.2. Dviguba pamaininė sąveika

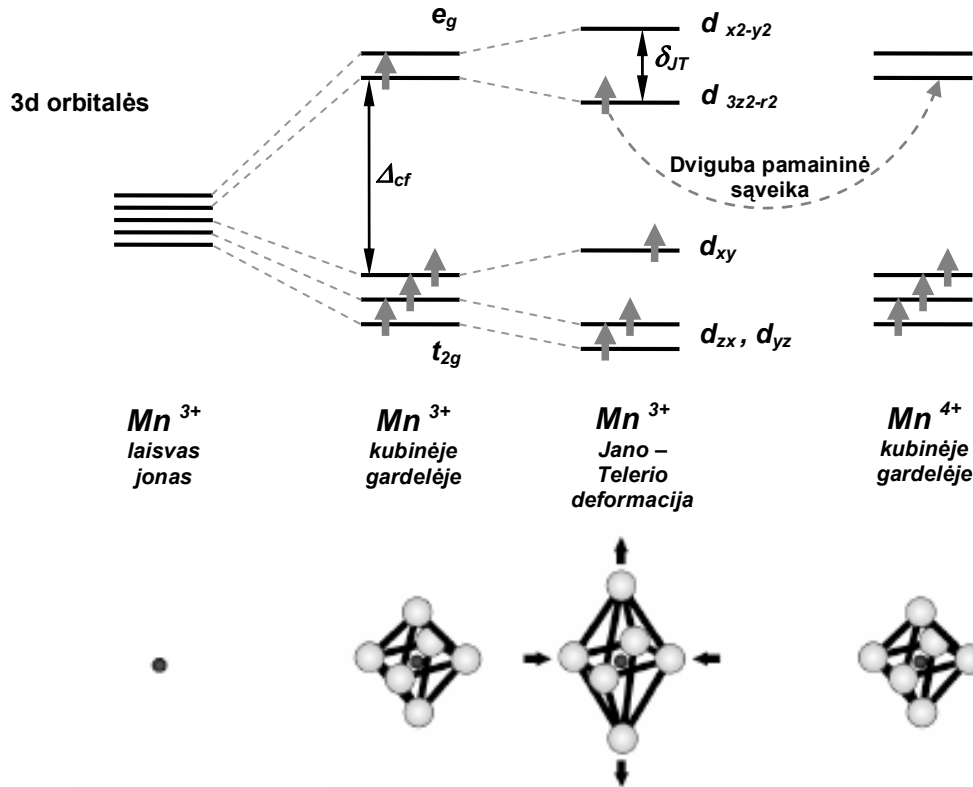
Perovskito gardelėje Mn^{3+} ir Mn^{4+} jonai nėra išsidėstę šalia vienas kito nes tiek vieni tiek ir kiti yra apsupti deguonies anijonų. Todėl atrodo, kad jų valentiniai elektronai neturėtų tiesiogiai sąveikauti ar laisvai šokinėti nuo vieno atomo prie kito. Vis tik tai sąveika tarp Mn^{3+} ir Mn^{4+} jonų manganituose (pasikeitimas elektronais) gali vykti dalyvaujant tarpininkams - deguonies jonams. Tokių elektronų pasikeitimo mechanizmą sistemoje $Mn^{3+} - O - Mn^{4+}$ aprašo taip vadinama dviguba pamaininė sąveika.

Pirmą kartą dvigubos pamaininės sąveikos sąvoką įvedė 1951 metais Zeneris [25]. Vėliau šį teorinį modelį jis panaudojo šiek tiek anksčiau (G. H. Jonker ir J. H. Van Santen 1950 m [2]) atskleistam sąryšiui tarp manganitų elektrinio laidumo ir feromagnetizmo paaiškinti.

Zenerio pasiūlytas dvigubos pamaininės sąveikos modelis remiasi prielaida, kad magnetines retųjų žemių manganitų savybes lemia savuosius magnetinius momentus turintys Mn jonai, o tiksliau sąveika tarp jų magnetinių momentų. Elektroninė Mn^{3+} jono konfigūracija yra $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4$. Taigi šio jono cheminis ryšys su anijonais turėtų labiausiai priklausyti nuo 4 valentinių $3d$ elektronų. Jei Mn^{3+} jonas būtų izoliuotas, visų šių keturių elektronų energija būtų vienoda. Tačiau patalpinus Mn^{3+} joną tetraedro centre tarp šešių O^{2-} jonų, d lygmuo suskyla į du lygmenis: į mažesnę energiją turintį t_{2g} (elektroninės orbitalės d_{xy} , d_{yz} ir d_{xz}), kuri užima 3 elektronai, ir į didesnės energijos dukart išsigimusį e_g (elektroninės orbitalės d_{z^2} ir $d_{x^2-y^2}$) lygmenį, kuri užima likęs d elektronas (1.4 pav.) [26]. Jų konfigūraciją užrašoma $t_{2g}^3 e_g^1$.

Be to, žinoma, kad visų trijų t_{2g} elektronų sukiniai visada yra nukreipti ta pačia kryptimi, o jų suminis sukinys S yra lygus 3/2. Ketvirtojo e_g elektrono energija

yra mažiausia tada, kai jo sukinyš ($S = 1/2$) yra nukreiptas ta pačia kryptimi, kaip ir t_{2g} elektronų sukiniai (Hundo taisyklė). Todėl LaMnO_3 junginyje esančių Mn^{3+} jonų suminis sukinyš $S = 2$.



1.4 pav. Mn^{3+} ir Mn^{4+} jonų 3d elektroninių orbitalių energetinių lygmenų schema [26].

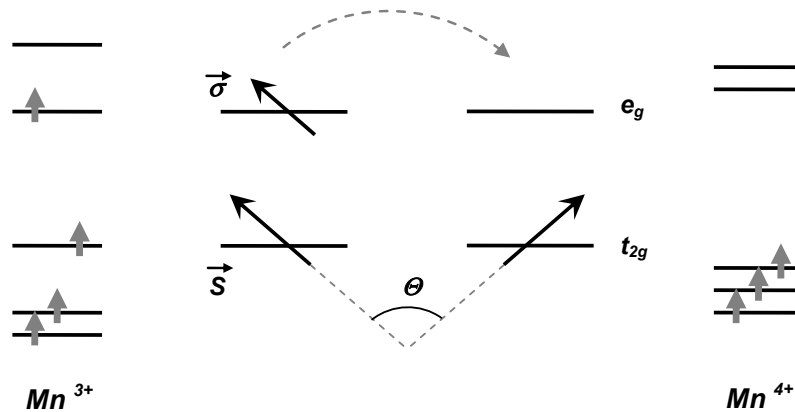
Akivaizdu, kad magnetinė sąveika tarp greta esančių Mn^{4+} ($S = 1,5$) ir Mn^{3+} ($S = 2$) jonų turėtų būti kitokia, lyginant su panašia sąveika tarp tokių pačių Mn^{3+} jonų. Šalia vienas kito esantys Mn^{3+} ir Mn^{4+} jonai gali sąveikauti vieni su kitais keisdami silpnai surištais e_g elektronais. Zeneris parodė, kad elektroninio šuolio tarp gretimų Mn^{3+} ir Mn^{4+} jonų tikimybė t_{ij} (lemianti manganitų elektrines ir magnetines savybes) priklauso nuo kampo tarp jų sukinių Θ_{ij} [27].

$$t_{ij} = t_{ij}^0 \cos(\Theta_{ij} / 2) \quad (1.2)$$

čia t_{ij}^0 yra šuolio tikimybė, kai gretimų jonų sukiniai yra nukreipti ta pačia kryptimi.

Iš (1.2) formulės matome, kad dviguba pamaininė sąveika yra stipriausia, kai visų mangano jonų sukiniai yra nukreipti ta pačia kryptimi. Šį dėsningumą patvirtino vėlesni eksperimentiniai tyrimai: buvo nustatyta, kad LaMnO_3 kristalo energija yra

mažiausia, kai greta esančių Mn jonų sukiniai yra nukreipti ta pačia kryptimi ir didžiausia, kai Mn jonų sukiniai nukreipti priešingomis kryptimis.



1.5 pav. Dvigubos pamaininės sąveikos (DPS) tarp Mn^{3+} ir Mn^{4+} jonų modelis [28].

Taigi, dviguba pamaininė sąveika manganituose yra tokia sąveika tarp gretimų magnetinius momentus turinčių Mn^{3+} ir Mn^{4+} jonų, kai jie per tarpininkus - deguonies O^{2-} jonus keisdami savo valentiniais elektronais (1.5 pav.), lemia tiek medžiagos elektrinį laidumą, tiek ir jos feromagnetines savybes [28].

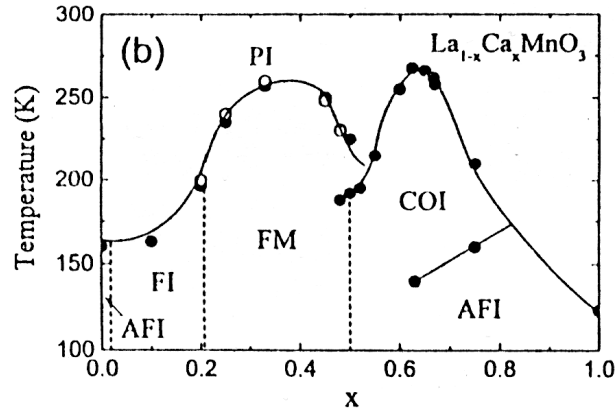
1.1.3. Legiruotieji lantano manganitai ir jų fazinės $T - x$ diagramos

$La_{1-x}Ca_xMnO_3$ junginio fazinė $T - x$ diagrama parodyta 1.6 paveiksle. Jame matome įvairias galimas šio junginio būsenas, esant skirtingiems legiravimo laipsniams, t. y. esant skirtingoms x vertėms.

Nelegiruotas ($LaMnO_3$) junginys, o taip pat ir legiruoti junginiai, kurių x kinta nuo 0 iki 0,2, žemoje temperatūroje yra antiferomagnetiniai izoliatoriai (AFI), tačiau aukštesnėje temperatūroje ($T > 170$ K) jie tampa paramagnetiniais izoliatoriais (PI).

Kai legiravimo laipsnis x kinta nuo 0,2 iki 0,5 medžiaga tampa elektra laidžiu (metališkuoju) feromagnetiku (FM), kurio Kiuri temperatūros T_C vertės priklauso nuo legiravimo laipsnio (x). Pažymėtina, kad didžiausios $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ T_C vertės (≈ 260 K) pasiekiamos tada, kai trečdalis La atomų yra pakeičiami divalenčiais Ca jonais ($x = 0,33$). Esant šiam legiravimo laipsniui, temperatūrai pakilus virš Kiuri

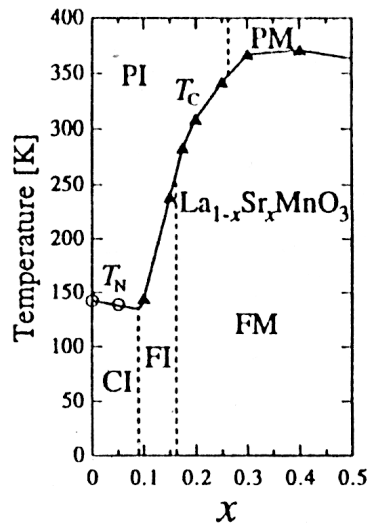
taško, feromagnetikas pereina į paramagnetinę būseną, kurioje mangano jonų sukinių yra orientuoti chaotiškai, ir todėl esant aukštai temperatūrai ($T > T_C$) metališkosios savybės išnyksta, nes sumažėja tikimybė elektronams šuoliuoti tarp gretimų Mn^{3+} ir Mn^{4+} jonų.



1.6 pav. $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ junginio fazinė diagrama [29].

Kai Ca kiekis junginyje viršija 50 %, žemose temperatūrose medžiaga būna elektrai nelaidžioje antiferomagnetinėje būsenoje, o temperatūrai kylant ji gali pereiti į paramagnetinę būseną.

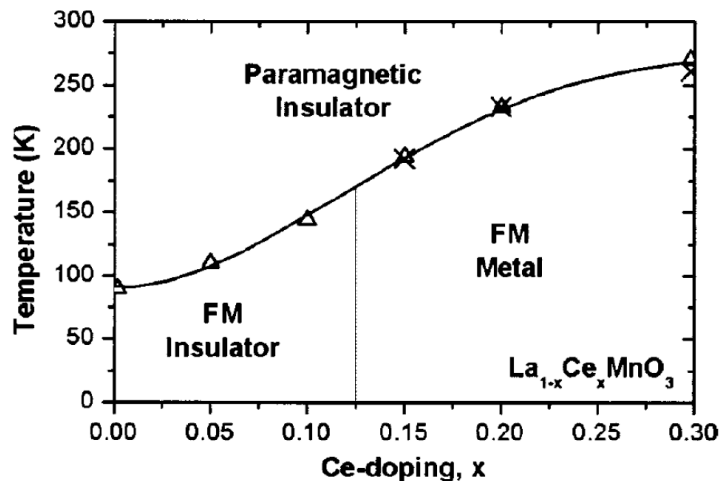
$La_{1-x}Sr_xMnO_3$ junginio fazinė diagrama, pateikta 1.7 pav. Ji šiek tiek skiriasi nuo aukščiau nagrinėtos, t. y. pasižymi didesne fazių įvairove lyginant su anksčiau nagrinėta $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ junginio diagrama [29]. Iš 1.7 pav. matome, kad šiuo atveju yra trys pagrindinės būsenos: orientuotų sukinių izoliatorius (CI), feromagnetinis izoliatorius (FI) ir feromagnetinis metalas (FM). Aukštoje temperatūroje lieka dvi



1.7 pav. $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ junginio fazinė diagrama [29].

fazės: paramagnetinis izoliatorius (PI) ir paramagnetinis metalas (PM). Pažymėtina ir tai, kad stabilus $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ junginys susidaro tik kai $x \leq 0,5$ [30].

$\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ sistemos fazinė diagrama (žr. 1.8 pav.) yra panaši į $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ fazinę diagramą. Svarbu pažymėti, kad legiruotasis $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ junginys skiriasi nuo $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ir $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ oksidų tuo, kad mangano jonai jame yra keičiami ne divalenciais Ca, Sr, o keturvalenciais Ce jonais. Yra manoma, kad toks pakeitimas taip pat galėtų užtikrinti būseną su mišriu Mn^{3+} ir Mn^{2+} valentingumu, tačiau jis turėtų lemti ne skylinį, o elektroninį junginio elektrinį laidumą. Donorinėmis priemaišomis legiruotos sistemos galėtų būti įdomios įvairiems taikymams. Elektroninio elektrinio laidumo manganitai pasitarnautų gaminant magnetiniu lauku valdomas p - n sandūras naujiems spintronikos prietaisams.

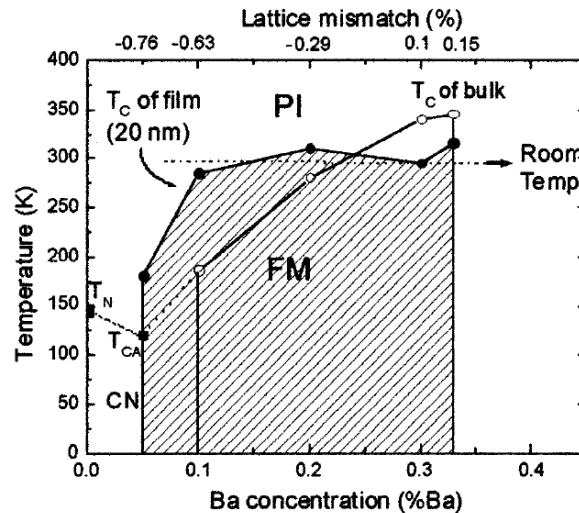


1.8 pav. $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ junginio fazinė diagrama [15].

Deja, iki šiol manganitų legiravimas keturvalenciais katijonais, tokiais kaip Ce, nėra pakankamai gerai ištirtas lyginant su analogiškais Ca, Sr ar Ba legiruotomis sistemomis. Be to Ce-legiruoto LaMnO_3 tyrimų rezultatai yra labai prieštaringi. Mandal ir Das paskelbė apie PM - FM taip pat metalas-dielektrikas fazinius virsmus Ce-legiruotoje LaMnO_3 sistemoje ir remdamasis eksperimentiniais duomenimis iškėlė hipotezę, kad tūrinėje La-Ce-Mn-O sistemoje egzistuoja divalenciniai, trivalenciniai ir keturvalenciniai Mn jonai [13]. Išaugintų epitaksinių LCeMO sluoksnių tyrimas Rentgeno spindulių absorbcinės spektroskopijos metodu parodė, kad šiame junginyje dalis Mn atomų tikrai yra Mn^{2+} būsenoje [31]. Kita

vertus, tūrinių Ce-legiruoto LaMnO₃ termo-EVJ tyrimų duomenys parodė, jog šie bandiniai pasižymi ne elektroniniu, o skyliniu laidumu.

La_{1-x}Ba_xMnO₃ sistemos fazinė diagrama pateikta 1.9 paveiksle. Palyginus su aukščiau nagrinėtomis, šis junginys pasižymi mažesne fazių įvairove. Esant legiravimo laipsniui x ($0,5 \leq x \leq 0,33$), temperatūrai pakilus virš Kiuri taško, stebimas junginio perėjimas iš feromagnetinės į paramagnetinę būseną. 1.9 paveikslo



1.9 pav. La_{1-x}Ba_xMnO₃ junginio fazinė diagrama [32].

viršutinėje skalėje atidėta įtempimų priklausomybė nuo legiravimo laipsnio x ($0,5 \leq x \leq 0,33$). Apskritimais šiame paveiksle palyginimui pavaizduota 20 nm storio plonojo sluoksnio La_{1-x}Ba_xMnO₃ fazinė diagrama.

1.1.4. Elektrinės ir magnetinės manganitų savybės

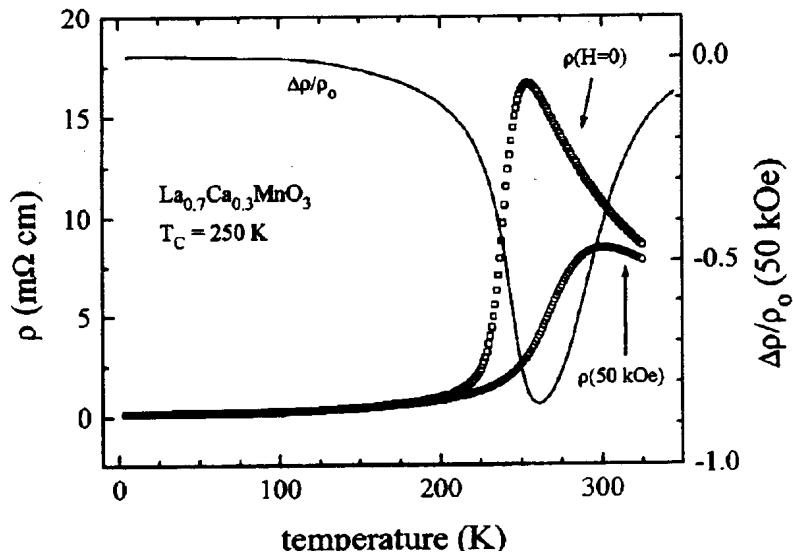
Magnetinės savybės

Magnetines retųjų žemių manganitų savybes lemia savuosius magnetinius momentus turintys Mn jonai, o tiksliau - sąveika tarp jų magnetinių momentų. Jau šeštajame dešimtmetyje buvo išaiškinta, kad pamatinis lantano-mangano oksidas LaMnO₃ ($x = 0$) yra nelaidus elektrai ir pasižymi antiferomagnetinėmis savybėmis. Tačiau pakeitus dalį La jonų divalenciais atomais (Ca, Ba, Sr), medžiaga tapdavo elektrai laidžiu feromagnetiku [33].

Feromagnetinės manganitų savybės yra ryškiausios, kai sąveika tarp kristale greta esančių Mn^{3+} ir Mn^{4+} jonų yra stipriausia, t.y., kai $x = 0,3 \div 0,4$. Tačiau esant aukštai temperatūrai ($T > T_C$, čia T_C yra krizinė feromafnetiko temperatūra, dar kitaip vadinama Kiuri temperatūra), Mn jonų sukinių dažniausia būna orientuoti chaotiškai. Virsmas iš paramagnetinės į feromagnetinę būseną, kurioje sukinių orientuoti viena kryptimi, įvyksta šaldant bandinį, kai Mn jonų tarpusavio sąveikos energija pradeda viršyti kristalo atomų šiluminių virpesių energiją. Pažymėtina, kad Kiuri temperatūra nežymiai padidėja įjungus išorinį magnetinį lauką.

Elektrinės savybės

Pradėjus tyrinėti elektrines manganitų savybes, pirmiausia buvo pastebėtas gana žymus jų elektrinės varžos padidėjimas ties šioms medžiagoms būdinga fazinio virsmo iš aukštatemperatūrės paramagnetinės (PM) į žematemperatūrę feromagnetinę (FM) būseną temperatūra T_C ir staigus jos mažėjimas toliau žeminant bandinio temperatūrą. Tipiška $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ bandinio elektrinės varžos priklausomybė nuo temperatūros su aiškiai matomu maksimumu ties 250 K temperatūra pavaizduota 1.10 pav.



1.10 pav. Tipiškos LCaMO junginio savitosios varžos ir magnetovaržos priklausomybės nuo temperatūros [34].

Staigus daugelio manganitų elektrinės varžos mažėjimas ties PM - FM virsmo temperatūra siejamas su faziniu "izoliatorius-metalas" virsmu. Šis virsmas, rodantis

glaudų ryšį tarp medžiagos elektrinių ir magnetinių savybių, kaip tik ir išskiria mangano oksidus iš daugelio šiuo metu žinomų feromagnetikų.

Mangano oksidams PM - FM virsmo temperatūros vertės kinta nuo 50 K iki 350 K. Jos priklauso nuo jų bandinių cheminės sudėties, jų legiravimo laipsnio, deguonies vakansijų, kitų, galimų gardelės defektų, o taip pat ir nuo išorinio magnetinio lauko bei slėgio [28].

Staigus elektrinės varžos sumažėjimas pereinant manganitų bandiniams iš aukštatemperatūros PM į žematemperatūrę FM būseną aiškinamas tuo, kad atsiradus magnetinei tvarkai Mn jonų magnetiniai momentai susiorientuoja viena kuria nors kryptimi, ir tai savo ruožtu lemia intensyvesnius elektroninius šuolius tarp greta esančių Mn^{3+} ir Mn^{4+} jonų.

Išmatavus manganitų sluoksnių $R = f(T)$ priklausomybes galima gauti kai kuriuos parametrus, charakterizuojančius plonųjų sluoksnių kokybę. Vienas iš jų – tai varžos maksimumo temperatūra – T_m , kitas – varžos temperatūrinis koeficientas - R_{tc} :

$$R_{tc} = \frac{d \ln \rho}{dT}. \quad (1.3)$$

Varžos maksimumo temperatūros T_m vertės daugeliui manganitų nedaug skiriasi nuo jų feromagnetinio susitvarkymo (Kiuri) temperatūros T_C ir todėl daugelis autorių T_m vertes dažnai pateikia kaip PM - FM fazinio virsmo temperatūros vertes.

Kiekybinei manganitų elektrinės varžos priklausomybei nuo temperatūros aprašyti buvo bandoma pritaikyti eilę empirinių formulių [35, 30], nors iki šiol vis dar nėra vieningos nuomonės, kuri iš jų yra tiksliausia.

Iki šiol daugiausiai tyrinėtojų dėmesio susilaukė **paramagnetinė sritis** ($T > T_C$). Dar 1950 metais buvo pastebėta, kad manganitų elektrinės varžos temperatūrinę priklausomybę aukštesnėje už T_C temperatūroje galima aprašyti eksponentiniu dėsnio [36]:

$$\rho(T) \propto e^{E_0/kT} \quad (1.4)$$

čia k – Bolcmano konstanta, o E_0 – krūvininkų šuolinio elektrinio laidumo aktyvacijos energija. Susiejus šuolinį elektrinį laidumą su mažo radiuso poliaronų egzistavimu [37] manganituose, $La_{0,7}Ca_{0,3}MnO_3$ elektrinės varžos priklausomybė gana plačiame (250 K ÷ 600 K) temperatūriniame ruože ($T_C = 240$ K) buvo gerai aprašyta formule:

$$\rho(T) = \rho_0 T^\alpha e^{E_0/kT} \quad (1.5)$$

čia α parametras, kuris įvairiems bandiniams kinta nuo 1,0 iki 1,6 [38].

Vis tik paskutiniiais metais daugelis tyrinėtojų labiau linkę manyti, jog manganitų elektriniam laidumui aprašyti aukštų temperatūrų srityje ($T > T_C$) geriausiai tinka Motto pasiūlytas [39] šuolinio elektrinio laidumo mechanizmas, esant kintamo šuolio ilgiui t. y. taip vadinamas VRH modelis (angl. variable range hopping):

$$\rho(T) = \rho_0 e^{(T_0/T)^{1/4}} \quad (1.6)$$

Coey ir kiti savo darbe pažymėjo, kad ši išraiška geriausiai aprašo įvairių - Y, La arba Nd manganitų plonųjų sluoksnių, legiruotų Sr, Ba arba Ca ($x = 0,3$) eksperimentinius rezultatus [40].

Feromagnetinėje srityje manganitų elektrinės varžos priklausomybė nuo temperatūros buvo pakankamai gerai aprašytos [41] formule:

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^2 + BT^{4,5}. \quad (1.7)$$

Narys su $T^{4,5}$ yra siejamas su dvimagnoniniais procesais ir yra gerai aprašytas Kubo ir Ohata darbe [35]. Minėti autoriai atliko išsamią mikroskopinę dvigubos pamaininės sąveikos analizę. Jie parodė, kad T^2 narys varžos išraiškoje atsiranda dėl elektron-elektroninės sklaidos ir krūvininkų sukinių tarpusavio sąveikos [30].

Milžiniškoji mangano oksidų magnetovarža

Įvairių medžiagų magnetovaržą gali lemti skirtingos priežastys, tačiau dažniausiai ji siejama su krūvininkų judrio arba jų tankio pokyčiais. Daugelio tradicinių puslaidininkų bei metalų krūvininkų tankis beveik nepriklauso nuo išorinio magnetinio lauko. Todėl kintant vien tik judriui daugumos medžiagų MV vertės (kai $\mu_0 H \leq 1$ T) retai kada viršija 1 %. Išimtis yra dirbtinai sukurti metalų daugiasluoksniai dariniai, kurie sudaryti iš nanometrinių storio feromagnetinio (Co, Fe) ir normalaus metalo (Cu, Ag, Au) sluoksnelių. Jų magnetovaržos vertės, esant kambario temperatūrai ir silpnam magnetiniam laukui ($\mu_0 H < 0,05$ T), gali siekti net 10 % [42]. Šių metalų daugiasluoksnių magnetovaržos reiškinį priimta vadinti gigantinės magnetovaržos reiškiniumi (angl. giant magnetoresistance). Nepalyginamai didesnės magnetovaržos vertės būdingos mangano oksidams. Šios medžiagos pasižymi neigiama magnetovarža, nes, įjungus magnetinį lauką, jų elektrinė varža sumažėja. Neįprastai didelis manganitų varžos pokyčio magnetiniame lauke reiškinys, kuris

toliau šiame darbe vadinamas milžiniškosios magnetovaržos reiškiniu (angl. colossal magnetoresistance) [3], buvo aptiktas 1993 m tiriant plonuosius manganitų sluoksnius. Jo esmė yra žymus elektrinės varžos kitimas siaurame temperatūrų ruože, ties Kiuri temperatūra T_C , įjungus magnetinį lauką. Minėto reiškinio atradimas iššaukė naują šių medžiagų tyrinėjimo etapą, nes įvairiems elektronikos ir technikos poreikiams tenkinti reikalingos naujos medžiagos, kurių elektrinė varža, kaip galima labiau, priklausytų nuo magnetinio lauko.

Literatūroje pateikiami du skirtingi manganitų magnetovaržos (MV) apibrėžimai. Daugelis autorių MV arba santykinę manganitų elektrinės varžos pokytį magnetiniame lauke apibūdina išraiška [43]:

$$MV = \frac{R(B) - R(0)}{R(0)} \quad (1.8)$$

Čia $R(B)$ ir $R(0)$ – elektrinė varža, esant fiksuotai temperatūrai, tiriamajame ir labai silpname ($B \cong 0$) magnetiniame lauke. Esant tokiam apibrėžimui, manganitams būdingos neigiamos MV vertės, o jų kitimo intervalas yra nuo 0 iki -1.

Kai kurie autoriai manganitų magnetovaržą apibrėžia šiek tiek kitokia išraiška:

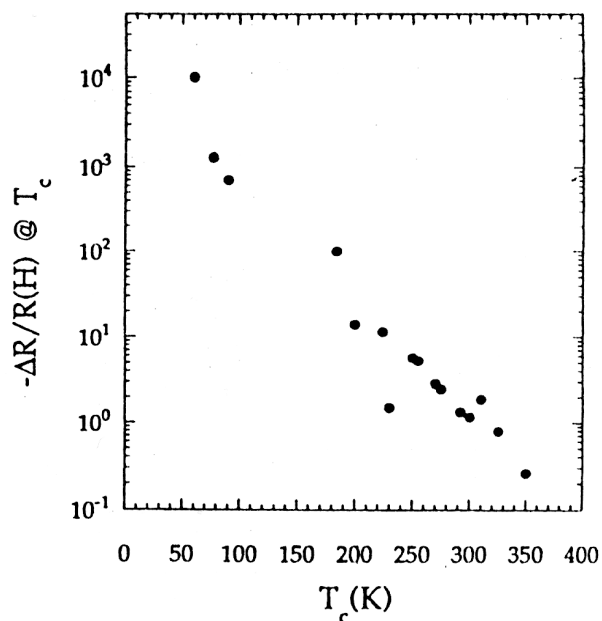
$$MV^* = \frac{R(B) - R(0)}{R(B)} \quad (1.9)$$

Esant tokiam apibrėžimui magnetovaržos vertės taip pat yra neigiamos, tačiau jų kitimo ribos kur kas įspūdingesnės: esant stipriam (keleto teslų magnetiniam laukui tobulų manganitų sluoksnių MV^* reikšmės gali kisti nuo 0 iki kelių dešimčių, šimtų ar net tūkstančių kartų [3].

Pirmą kartą palyginti nedidelės neigiamos magnetovaržos vertės (10 ÷ 20 %) mangano oksidams buvo išmatuotos dar šeštajame dešimtmetyje tyrinėjant masyvius keraminius bandinius. Tačiau visai neseniai, pradėjus tirti plonuosius šių medžiagų sluoksnius, buvo išmatuoti kur kas didesni bandinių varžos pokyčiai [7].

Buvo pastebėta, jog esant stipriam magnetiniam laukui, plonųjų epitaksinių sluoksnių varža siaurame temperatūrų ruože (ties Kiuri temperatūra - T_C) gali sumažėti net 10^4 kartų (1.11 pav.).

Tyrimai parodė, kad ne tik tūrinių, bet ir plonųjų sluoksnių maksimalios milžiniškosios magnetovaržos vertės yra išmatuojamos ties bandinių fazinio virsmo temperatūra T_C .



1.11 pav. Manganitų magnetovaržos verčių priklausomybė nuo Kiuri temperatūros [44].

Taip pat buvo pastebėta, kad MV priklauso nuo Kiuri temperatūros T_C : didžiausios magnetovaržos vertės pasiekiamos tuomet, kai T_C kinta nuo 50 iki 100 K. Kur kas mažesnės vertės išmatuojamos bandiniams, kurių Kiuri temperatūra yra artima kambario temperatūrai.

1.2. Sandūros

Unikalios manganitų ir multiferoikų savybės atveria visiškai naujas galimybes įvairių elektronikos bei magnetoelektronikos (spintronikos) prietaisų kūrimui [28, 45]. Panaudojant jų plonuosius sluoksnius dariniuose tikimasi sukurti naujus daugiafunkcinius prietaisus, pvz., informacijos įrašymo-saugojimo-atgaminimo galvutes, jutiklius, valdiklius, mikrobangų prietaisus, taip pat magnetiniu ir elektriniu lauku valdomus optinius prietaisus, kurių veikimas būtų grindžiamas rezonansiniais, reiškianiais, bangų interferencija, aukštesnių harmonikų generavimu ir t. t.

Plonieji manganitų sluoksniai buvo pradėti intensyviai tyrinėti paskutiniame praeito amžiaus dešimtmetyje atradus milžiniškosios magnetovaržos reiškinių $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ plonuosiuose sluoksniuose [43], tuo tarpu pastaraisiais metais pasirodo vis daugiau darbų, skirtų daugiasluoksnių darinių ir sandūrų su manganitais tyrimui.

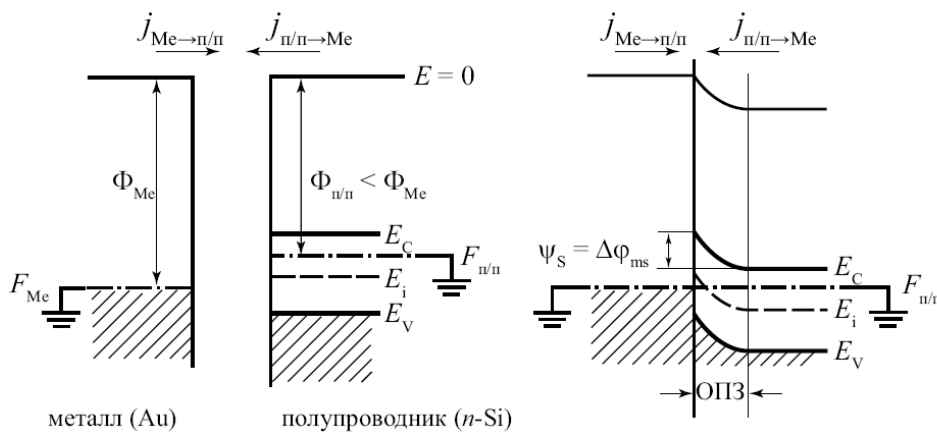
Manoma, jog manganitų sandūrose galima aptikti žymiai įdomesnių fizikinių savybių, lyginant su puslaidininkinėmis $p - n$ bei metalo - puslaidininkio sandūromis [3, 46].

Būtina pažymėti, kad manganitai yra kur kas sudėtingesnės medžiagos lyginant su tradiciniais puslaidininkiais tokiais kaip Si, Ge ar GaAs, jų elektroninis spektras dar nėra gerai ištirtas, todėl neatsitiktinai sandūrų su manganitais elektrinės savybės nėra patikimai išaiškintos. Visgi, daugelis autorių [47, 48], analizuodami sandūrų su manganitais volt - amperines bei volt - faradines charakteristikas, dažniausiai bandė pasinaudoti žinomais puslaidininkinės $p - n$ sandūros, ir ypač metalo - puslaidininkio (Šotkio) sandūros modeliais.

1.2.1. Šotkio sandūra

Šotkio sandūros teorinis modelis

Šotkio sandūra vadinama sandūra, susidariusi tarp puslaidininkio ir metalo. [49]. Panašiai kaip ir puslaidininkių $p - n$ sandūrai jai būdinga lyginimo savybė. Siekiant išryškinti šią savybę naudojamas metalas, pasižymintis didesniu elektronų termodinaminio išlaisvinimo darbu Φ_{Me} , lyginant su elektronų išlaisvinimo darbu



1.12. pav. Elektronų termodinaminio išlaisvinimo darbo Φ_{Me} ir $\Phi_{n/n}$ iš neutralaus metalo ir iš neutralaus n -puslaidininkio, atitinkamai, ir Šotkio sandūros energetinės diagramos [50].

$\Phi_{n/n}$ iš puslaidininkio (1.12 a pav.) (elektronų termodinaminio išlaisvinimo darbas yra matuojamas nuo medžiagos Fermio lygmens ϵ_F).

Elektronų šiluminės emisijos sąlygota srovė nuo kietojo kūno paviršiaus aprašoma Ričardsono lygtimi:

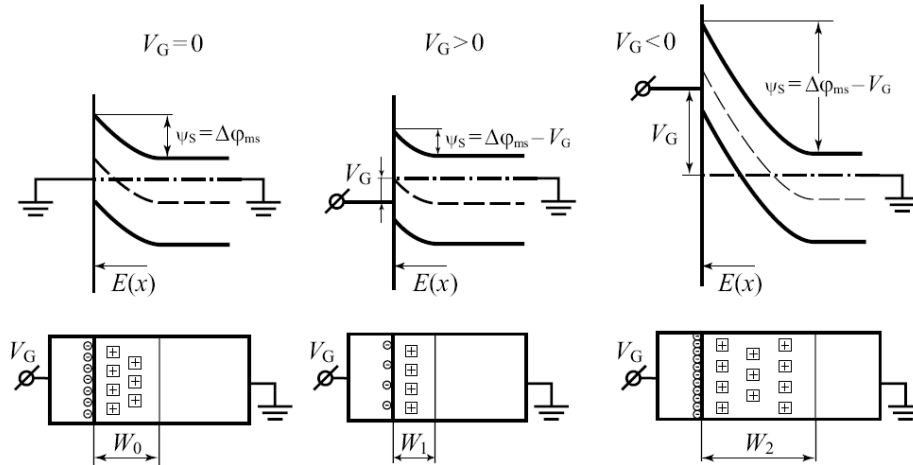
$$j_T = AT^2 \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right). \quad (1.10)$$

čia A - Ričardsono konstanta.

$$A = 4\pi q m_n^* k^2 / h^3 \quad (1.11)$$

(m_n^* - efektyvioji elektrono masė; h - Planko konstanta; k - Bolcmano konstanta).

Jei elektronų termodinaminio išlaisvinimo darbas iš puslaidininkio (Φ_S) mažesnis už termodinaminio išlaisvinimo darbą iš metalo (Φ_M), tai suglaudus metalą su n -puslaidininkiu, elektronai skverbtųsi iš puslaidininkio į metalą. Kitaip tariant metalas būtų įkraunamas neigiamu krūviu $-Q_M$, o n -puslaidininkis - teigiamu krūviu $+Q_{II/n}$ ($-Q_M = Q_{II/n}$). Savaiminį krūvio tekėjimą stabdo sandūroje atsiradęs vidinis elektrinis laukas E (šį lauką atitinka kontaktinis potencialų skirtumas $|\phi_{sk}| > 0$) Nusistovėjus termodinaminei pusiausvyrai Fermio lygmuo metalė susilygina su Fermio lygmeniu ε_{Fn} puslaidininkyje ($\varepsilon_{FM} = \varepsilon_{Fn} = \varepsilon_F$). Schematiškai metalo ir n -tipo puslaidininkio juostinė diagrama pateikta 1.12 a paveiksle, o jų suformuota Šotkio sandūra termodinaminėje pusiausvyroje parodyta 1.12 b paveiksle.



1.13 pav. Šotkio diodo energetinės diagramos, esant įvairioms pridėtos įtampos V_G vėrtėms: a) $U_G = 0$; b) $U_G > 0$ (tiesioginė kryptis); c) $U_G < 0$ (atgalinė kryptis) [50].

1.13 paveiksle matome, kaip keičiasi Šotkio diodo energetinė diagrama, esant įvairioms pridėtos įtampos V_G vėrtėms (V_G ženklas atitinka įtampos pridėtos prie

metalinio elektrodo ženklą). Taigi, keičiant įtampą galima valdyti tiek erdvinį krūvį, tiek ir potencialinio barjero aukštį.

Elektrinio lauko ir potencialo pasiskirstymas Šotkio sandūroje

Elektrinio lauko ir potencialo ryšį su tūryje pasiskirsčiusiu erdviu krūviu aprašo Puasono lygtis. Vienmačiame artinyje šią lygtį galima užrašyti:

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_s \epsilon_0}, \quad (1.12)$$

čia $\psi(x)$ – potencialas, $\rho(x)$ – erdvinio krūvio tankis, ϵ_s – puslaidininkio dielektrinė skvarba, ϵ_0 - dielektrinė konstanta.

Šotkio barjero srityje erdvinį krūvį puslaidininkyje lemia jonizuoti donorai, kurių tankis N_D^+ :

$$\rho(x) = qN_D^+. \quad (1.13)$$

Integruojant Puasono lygtį įstatoma elektrinio lauko išraiška $E(x) = -\frac{d\psi}{dx}$.

Tada galima užrašyti:

$$\frac{d}{dx} \frac{d\psi}{dx} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_s \epsilon_0}, \quad (1.14)$$

arba:

$$\frac{dE}{dx} = -\frac{qN_D^+}{\epsilon_s \epsilon_0}. \quad (1.15)$$

Integruojant paskutinę išraišką, integravimo konstanta parenkama tokia, kad esant $x = W$ elektrinis laukas E būtų lygus nuliui,

$$E(x) = \frac{qN_D^+}{\epsilon_s \epsilon_0} (W - x). \quad (1.16)$$

Iš (1.16) išraiškos išplaukia, kad maksimali elektrinio lauko vertė yra metalo – puslaidininkio sandūroje ($x = 0$), erdvinio krūvio srityje ji mažėja tiesiškai ir yra lygi nuliui, kai $x = W$ (1.14 pav.).

Norint rasti potencialo pasiskirstymą, reikia dar karta suintegruoti paskutinę išraišką, parinkus ribines sąlygas: $x = W$, $\psi(W) = 0$. Tada gauname:

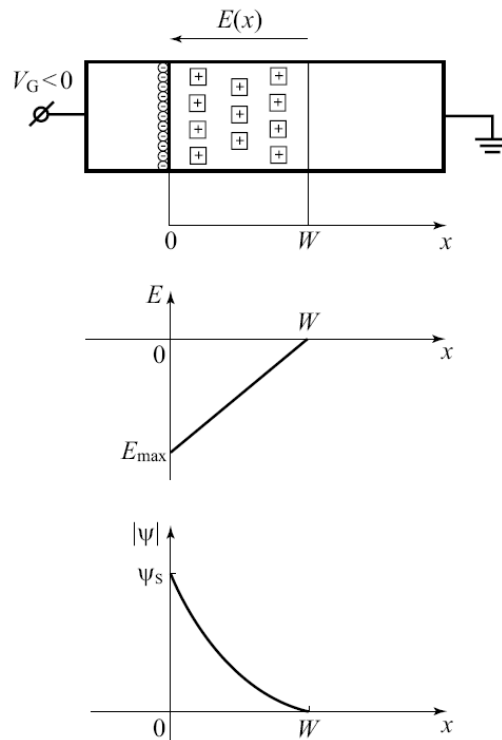
$$\psi(x) = qN_D^+ \frac{(W - x)^2}{2\epsilon_s \epsilon_0}. \quad (1.17)$$

Maksimali potencialo vertė gaunama, kai $x = 0$:

$$\psi_{\max} = \psi_s - V_G = \Delta\varphi_{\text{ms}} - V_G, \text{ čia } \Delta\varphi_{\text{ms}} = \Phi_{\text{Me}} - \Phi_{\text{n/n}}. \quad (1.18)$$

Nuskurdintos srities plotį W galima apskaičiuoti įstačius (1.18) išraišką į (1.17):

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s\varepsilon_0(\Delta\varphi_{\text{ms}} - V_G)}{qN_D}}. \quad (1.19)$$



1.14 pav. Elektrinio lauko ir potencialo Šotkio diode pasiskirstymo diagrama: a) Šotkio barjero struktūra, esant $V_G < 0$; b) elektrinio lauko pasiskirstymas erdvinio krūvio srityje; c) potencialo pasiskirstymas erdvinio krūvio srityje [50].

Gauta išraiška (1.19) yra universali, ji aprašo nuskurdintos srities pločio W priklausomybę nuo išorinės įtampos V_G ir donorinių priemaišų koncentracijos N_D daugeliui barjerinių sandūrų.

Šotkio sandūros elektrinė talpa

Bet kokia sistema, kurioje keičiantis potencialui φ keičiasi elektrinis krūvis Q , apibūdinama elektrine talpa, kuri gali būti išreikšta sąryšiu:

$$C = \left| \frac{\partial Q}{\partial \varphi} \right|. \quad (1.20)$$

Esant $V_G < 0$ sandūros barjerinei talpai C_B galima užrašyti:

$$C_B = \frac{\partial Q_B}{\partial V_G}. \quad (1.21)$$

Jonizuotų donorų krūvio vertė ploto vienetui nesimetrinei sandūrai yra lygi:

$$Q_B = qN_D W = qN_D \sqrt{\frac{2\varepsilon_s \varepsilon_0 (\Delta\varphi_0 - V_G)}{qN_D}} = \sqrt{qN_D \varepsilon_s \varepsilon_0 (\Delta\varphi_0 - V_G)}. \quad (1.22)$$

Diferencijuojant šią išraišką, gauname:

$$C_B = \frac{\sqrt{2qN_D \varepsilon_s \varepsilon_0}}{2\sqrt{\Delta\varphi_0 - V_G}} = \frac{\varepsilon_s \varepsilon_0}{W} \quad (1.23)$$

Iš lygties (1.23) seka, kad sandūros barjerinė talpa C_B yra lygi plokščiojo kondensatoriaus, kurio atstumas tarp elektrodų yra lygus erdvinio krūvio pločiui W , elektrinei talpai.

Šotkio sandūros VACH

Šotkio sandūros atveju elektronai iš metalo į puslaidininkį gali patekti tik iverkę potencialinį barjerą $\Delta\varepsilon = q\varphi_M$. Todėl, analogiškai Ričardsono lygties išraiškai, srovės tankį j_M užrašome taip:

$$j_M = AT^2 \exp\left(-\frac{q\varphi_M}{kT}\right) \quad (1.24)$$

čia potencialinis barjeras $q\varphi_M$ nepriklauso nuo pridėtos įtampos V_G .

Termodinaminės pusiausvyros atveju, kai $V_G = 0$, $j_M = j_{\Pi/n}$ - srovės tankis iš n -puslaidininkio į metalą ir yra išreiškiamas analogiškai:

$$j_{\Pi/n} = AT^2 \exp\left(-\frac{q\varphi_M}{kT}\right) \quad (1.25)$$

čia potencialinis barjeras $q\varphi_M$ jau priklauso nuo pridėtos įtampos V_G ir todėl:

$$j_{\Pi/n} = AT^2 \exp\left(-\frac{q\varphi_M \pm V_G}{kT}\right) \quad (1.26)$$

Kai $V_G = 0$, srovė iš puslaidininkio į metalą $j_{n/\pi \rightarrow M}$ yra lygi srovei iš metalo į puslaidininkį $j_{M \rightarrow n/\pi}$. Šis balansas išardomas įjungus išorinę įtampą ir tada bendra srovė yra lygi šių srovių sumai:

$$j_s = j_{n/\pi \rightarrow M} - j_{M \rightarrow n/\pi}; \quad (1.27)$$

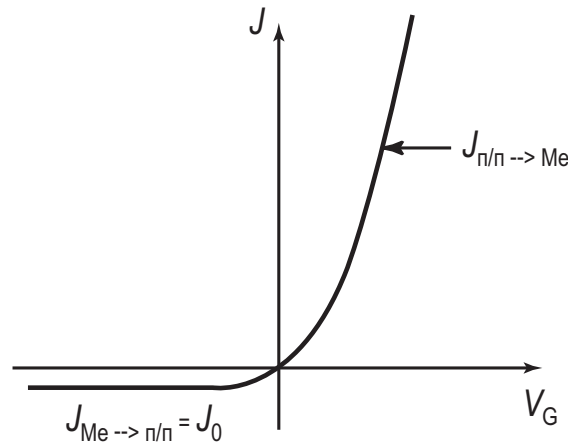
arba

$$j_s = J_0 \left(e^{\frac{qV_G}{kT}} - 1 \right), \quad J_0 = SAT^2 e^{-\frac{q\phi_M}{kT}}; \quad (1.28)$$

Čia J_0 - Šotkio diodo atgalinės soties srovės tankio teorinė vertė, $q\phi_M = \Phi_B$ - Šotkio barjero aukštis, V_G - išorinė įtampa, A - Ričardsono konstanta, S - Šotkio sandūros plotas. Kompaktiškiau VACH galima užrašyti:

$$J = J_0 (e^{\beta V_G} - 1); \quad J_0 = SAT^2 e^{-\frac{\Phi_B}{kT}}. \quad (1.29)$$

Žemiau pateikta Šotkio barjero voltamperinė charakteristika (1.15 pav.).



1.15 pav. Šotkio diodo voltamperinė charakteristika [50].

1.2.2. Skirtingai legiruotų lantano-mangano oksidų sandūros

Legiruojant lantano manganitus divalenčiais šarminiais žemės metalais, pvz.: Ca^{2+} , $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ junginyje, trivalenčiai La^{3+} jonai kristalinės gardelės mazguose dalinai pakeičiami divalenčiais Ca^{2+} jonais. Daliai Mn^{3+} jonų virtus Mn^{4+} jonais (akceptoriais) kristale atsiranda skylinis (p -tipo) elektrinis laidumas.

Ilgą laiką buvo manoma, kad manganito kristalinėje gardelėje dalį La^{3+} jonų pakeitus ne divalencišiais, o keturvalencišiais Ce^{4+} jonais dalis Mn^{3+} jonų turėtų pakeisti savo būseną į Mn^{2+} , o tai reikštų elektroninio laidumo atsiradimą tiriamojoje medžiagoje. Šią prielaidą buvo bandoma patikrinti atliekant įvairius eksperimentinius tyrimus. Vis tik tai tenka pripažinti, kad daugelis Ce-legiruoto LaMnO_3 tyrimų rezultatų yra labai prieštaringi.

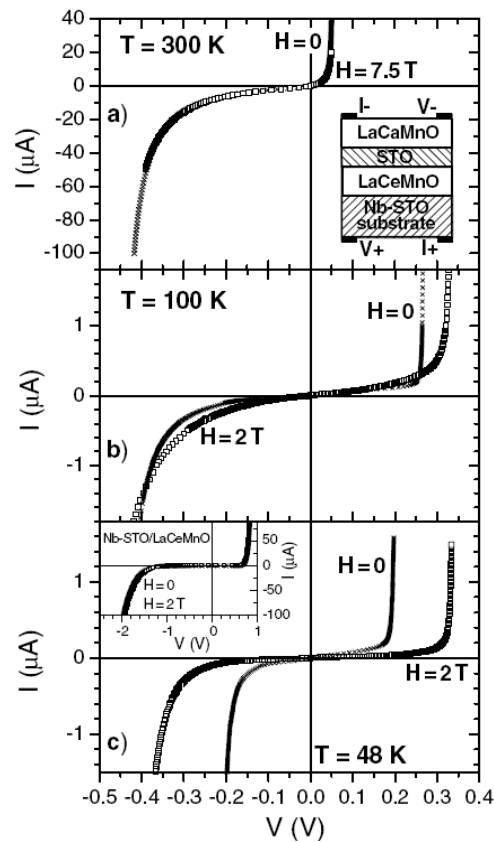
Mandal ir Das paskelbė apie Ce-legiruotos LaMnO_3 sistemos paramagnetinius-feromagnetinius bei metalas-dielektrikas fazinius virsmus ir jais remdamiesi iškėlė hipotezę, kad tūrinėje sistemoje egzistuoja divalencišiai, trivalencišiai ir keturvalencišiai Ce jonai [13]. Šviežiai išaugintų epitaksinių $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ sluoksnių tyrimai naudojant Rentgeno spindulių absorbcinės spektroskopijos metodą parodė, kad egzistuoja Mn^{2+} multipletai, tai ir patvirtina mišraus ($\text{Mn}^{2+} - \text{Mn}^{3+}$) valentingumo būsenos susidarymą $\text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ junginyje [31]. Kita vertus, Ce-legiruoto LaMnO_3 tūrinių bandinių termosrovės tyrimų duomenys neatmeta galimybės, kad tokios sistemos gali pasižymėti *p*-tipo elektroniniu laidumu.

Nors Ce ar kitais keturvalencišiais katijonais legiruoti manganitai nėra pakankamai gerai ištirti, lyginant su analogiškais II grupės elementais (akceptoriais) legiruotomis sistemomis, vis gi elektroninio laidumo manganitai labai praverstų galimų *p* - *n* sandūrų sudarymui naujuose spintronikos prietaisuose.

Pirmą kartą oksidų trisluoksnės *p* - *i* - *n* sandūros lyginimo savybės buvo pademonstruotos 1999 metais (M. Sugiura et al.) [51]. Jų sandūra buvo sudaryta iš plono dielektriko SrTiO_3 sluoksnio, įterpto tarp dviejų mišraus valentingumo $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ ir $\text{La}_{0,05}\text{Sr}_{0,95}\text{TiO}_3$ manganitų sluoksnių. Tokioje sandūroje, kurioje $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_3$ elgiasi kaip *p*-tipo puslaidininkis, o $\text{La}_{0,05}\text{Sr}_{0,95}\text{TiO}_3$ kaip *n*-puslaidininkis, buvo stebima voltamperinių charakteristikų asimetrija, esant tiesioginei ir užtvarinei srovei.

Panašios, kaip manoma, iš *p*- ir *n*- tipo laidumu pasižyminčių manganitų, kurie kambario temperatūroje elgiasi kaip priemaišiniai puslaidininkiai, magnetiniam laukui jautrios $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3 / \text{SrTiO}_3 / \text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ *p* - *i* - *n* sandūros, pasižyminčios lyginimo savybėmis (žr. 1.16 pav.), pirmą kartą buvo pagamintos 2001 metais (C. Mitra, et al.) [53, 31]. Viršutiniame 1.16 paveikslo intarpe parodyta šio

bandinio geometrija, o apatiniame – plonojo sluoksnio, užauginto ant STON padėklo, voltamperinė charakteristika.



1.16 pav. Tunelinės trisluoksnės $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3 / \text{SrTiO}_3 / \text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ sandūros voltamperinė charakteristika, išmatuota esant įvairioms temperatūroms [52].

Tolimesniais tyrimais buvo bandoma parodyti, kad tokių darinių auginimas galimas ir be tarpinio izoliatoriaus sluoksnio [54]. $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3 / \text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ sandūros varžos priklausomybė bei magnetovarža nedaug skyrėsi nuo ją sudarančių plonųjų sluoksnių savybių. Šiame darbe mes tyrinėjome kryžiaus geometrijos $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3 / \text{La}_{0,7}\text{Ce}_{0,3}\text{MnO}_3$ sandūros elektrines ir magnetines savybes.

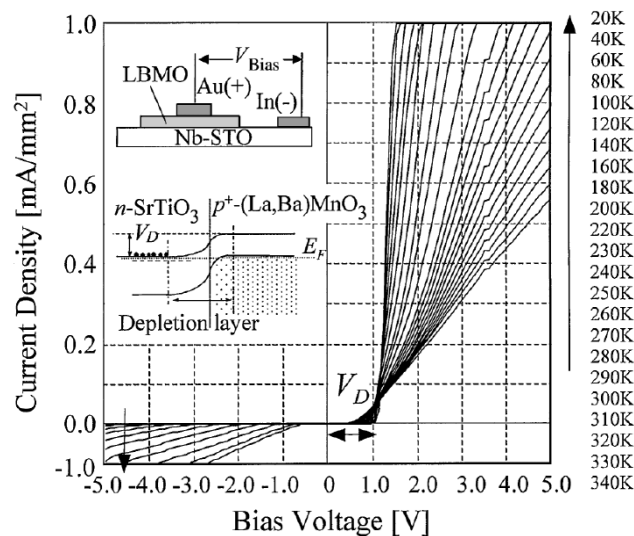
1.2.3. Legiruotų manganitų ir SrTiO_3 : Nb sandūros

Nuo to laiko, kai prieš 10 metų buvo pagaminta ir iširta pirmoji mišraus valentingumo manganitų $p-i-n$ sandūra, susidomėjimas daugiasluoksniais manganitų dariniais su manganitais metai iš metų didėjo. Paskutinių tyrimų rezultatai

parodė, kad kombinuojant mišraus valentingumo manganitų plonuosius sluoksnius su kitais laidžiais oksidais, sandūros, pasižyminčios lyginimo savybe, gali būti auginamos ir nenaudojant tarp sluoksnio, pavyzdžiui, *p*-tipo manganito sluoksnį, užauginus ant *n*-tipo laidžiųjų SrTiO₃<Nb> padėklų [55].

Tipiškas tokios sandūros pavyzdys - bandinys, sudarytas iš divalentišiais katijonais legiruoto LaMnO₃ ir Nb legiruoto SrTiO₃. [46, 55, 56].

Lyginimo savybės buvo pastebėtos sandūroms, sudarytoms iš įvairių feromagnetinių perovskitų: La_{1-x}Sr_xMnO₃ [57, 58], La_{1-x}Ba_xMnO₃ [55, 56], La_{1-x}Ce_xMnO₃ [48, 59, 60], La_{1-x}Ca_xMnO₃, [61, 62] sluoksnių, užaugintų ant 0,01 ÷ 1 wt % Nb - legiruotų stroncio titanato (SrTiO₃<Nb>) padėklų. 1.17 paveiksle parodyta La_{0.9}Ba_{0.1}MnO₃(15 nm) / SrTiO₃<Nb> sandūros voltamperinė charakteristika ir bandinio geometrija. Be gerų lyginimo savybių, ir kitų autorių darbuose, tokioms sandūroms, buvo pastebėtas žymus puslaidininkiniams diodams būdingos taip vadinamos difuzinės įtampos, o taip pat sandūros elektrinės varžos mažėjimas didėjant temperatūrai bei gana didelė magnetinio lauko įtaka elektrinėms savybėms [47, 63].



1.17 pav. La_{0.9}Ba_{0.1}MnO₃(15 nm) / SrTiO₃<Nb> sandūros voltamperinė charakteristika. Viršutiniame interpe parodyta šio bandinio geometrija, o apatiniame - schematinė sandūros energetinė diagrama [55].

Skirtingai nuo plonųjų sluoksnių sandūrų magnetovarža gali pasireikšti gana plačiame temperatūrų ruože, ir netgi gerokai žemiau manganito virsmo temperatūros [64]. Sandūrų magnetovaržos reiškinių natūralu būtų sieti su pačių

manganitų sluoksnių savybėmis, tačiau negalima atmesti ir naudojamo padėklo įtakos.

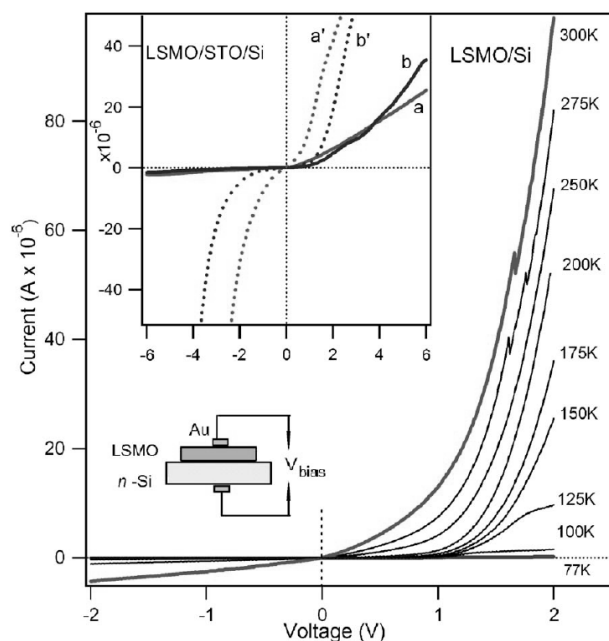
1.2.4. Manganitų ir Si sandūros

Paskutiniaisiais metais padidėjo susidomėjimas įvairiausiomis sandūromis, sudarytomis iš manganitų ir tradicinių puslaidininkių. Visai neseniai pasirodė straipsniai apie manganitų $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ auginimą ant Si padėklų su YSZ, SrTiO_3 ar $\text{Ba}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ pasluoksniais, kurie užtikrina geresnį gardelių parametų sutapimą [65].

Lu su bendradarbiais pabandė užauginti p - LaSrMnO / n - Si sandūras, visai nenaudodami dielektrinio tarp sluoksnio [66]. Toks sandūrų sudarymo būdas žymiai supaprastintų technologinį procesą, o tai labai svarbu galimiems praktiniams taikymams. Tačiau kol kas neišspręsta problema lieka gana žymus Si ir manganitų kristalinių gardelių nesutapimas, o taip pat riboje tarp padėklo ir sluoksnio vykstančios cheminės reakcijos. Nežiūrint į tai, kai kurioms mokslinėms grupėms pavyko gauti gana įdomius rezultatus (žr. 1.18 pav.), auginant manganitų plonuosius sluoksnius ant silicio padėklo be buferinio tarp sluoksnio [67].

Lu su bendradarbiais pabandė užauginti p - LSrMO / n - Si sandūras, visai nenaudodami dielektrinio tarp sluoksnio [66]. Toks sandūrų sudarymo būdas žymiai supaprastintų technologinį procesą, o tai labai svarbu galimiems praktiniams taikymams. Tačiau kol kas neišspręsta problema lieka gana žymus Si ir manganitų kristalinių gardelių nesutapimas, o taip pat riboje tarp padėklo ir sluoksnio vykstančios cheminės reakcijos. Nežiūrint į tai, kai kurioms mokslinėms grupėms pavyko gauti gana įdomius rezultatus (žr. 1.18 pav.), auginant manganitų plonuosius sluoksnius ant silicio padėklo be buferinio sluoksnio [67].

Neseniai buvo pastebėta, kad auginant manganito sluoksnius ant Si padėklų, apsauginiu sluoksniu gali būti natūraliai susidarantis amorfinis SiO_2 tarp sluoksnis [68]. Nors SiO_2 būdinga didelė savitoji varža, tačiau atsižvelgus į tai, kad šis sluoksnis yra pakankamai plonas, galima manyti, kad jo įtaka elektrinėms sandūros savybėms neturėtų būti didelė. Todėl pagrindinė kliūtis SiO_2 tarp sluoksnio panaudojimui yra ta, kad ant amorfinio silicio oksido yra sunku užauginti kokybišką manganito sluoksnį.



1.18 pav. $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 / n\text{-Si}$ sandūros voltamperinės charakteristikos, išmatuotos skirtingose temperatūrose. Viršutiniame intarpe parodyta $\text{LSrMO} / \text{STO} / n\text{-Si}$ sandūros $U\text{-}I$ charakteristika (a – LSMO sluoksnis, užaugintas esant 810 K, b – 850 K temperatūrai, a' ir b' – apšvietimo efektas (80 mW/cm^2) bandinių $U\text{-}I$ charakteristikai, o apatiniame - elektrinių matavimų geometrija schema [67].

1.2.5. Manganitų ir multiferoinio BiFeO_3 dariniai

Siekiant išplėsti feromagnetinių manganitų funkcines galimybes pastaraisiais metais pradėti gaminti ir tirti jų dariniai su taip vadinamais multiferoiniais oksidais (multiferoikais), pasižyminčiais įdomiomis magnetinėmis, elektrinėmis bei optinėmis savybėmis.

Multiferoikai (MF) - tai nelabai gausi medžiagų grupė (daugiausiai metalų oksidai kaip antai Cr_2O_3 , $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}$, BiFeO_3 , PbVO_3), kurios vienu ir tuo pačiu metu pasireiškia feroelektrinės ir magnetinės (feromagnetinės ar antiferomagnetinės) savybės [69]. Daugeliui šiuo metu žinomų MF medžiagų nustatytas stiprus ryšys tarp jų poliarizacijos vektoriaus ir vidinio magnetinio momento (magnetoelektrinis efektas) [70]. Tai reiškia, kad magnetiniu lauku galima keisti šių medžiagų poliarizaciją (dielektrinę konstantą), o elektriniu lauku - valdyti įmagnetėjimą ir keisti jo kryptį [71, 72].

Tarp šiuo metu žinomų MF medžiagų ypatingą vietą užima bismuto-geležies oksidas BiFeO_3 (BFO). Tai vienas iš nedaugelio šiuo metu žinomų feroelektromagnetikų (žr. 1.2 lentelę), pasižyminčių feroelektrine ($T_C \sim 1100$ K) ir antiferomagnetine ($T_N \sim 647$ K) tvarka kambario temperatūroje [73].

1.2 lentelė. Svarbiausi šių metu žinomi multiferoiniai junginiai ir jų būdingieji parametrai – Kiuri temperatūra T_C , ir Neelio temperatūra T_N , (FE - feroelektrikas, AFE – antiferolektrikas, FM – feromagnetikas, AFM – antiferomagnetikas, WFM – silpnas feromagnetikas). (Adaptuota iš [74]).

| Junginys | Elektrinės tvarkos tipas | Magnetinės tvarkos tipas | T_C (K) | T_N (K) |
|---|--------------------------|--------------------------|-------------|------------|
| $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ | FE | AFM | 178 | 363 |
| $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ | FE | AFM | 387 | 143 |
| $\text{Pb}(\text{Co}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ | FE | WFM | 68 | 9 |
| $\text{Eu}_{1/2}\text{Ba}_{1/2}\text{TiO}_3$ | FE | FM | 165 | 4.2 |
| BiFeO_3 | FE | AFM | 1123 | 650 |
| BiMnO_3 | AFE | FM | 773 | 103 |
| YMnO_3 | FE | AFM | 913 | 80 |
| YbMnO_3 | FE | AFM/WFM | 983 | 87.3 |
| ErMnO_3 | FE | AFM | 833 | 79 |
| $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$ | FE | WFM | 64 | 64 |
| $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Br}$ | FE | WFM | 398 | 30.4 |

Galimas dalykas, kad ši medžiaga, pasižyminti palyginti didelės elektrinės poliarizacijos vertėmis (P_s), jau netolimoje ateityje pakeis tradicinius feroelektrikus (švino-cirkonio titanatą, PZT), iš kurių šiuo metu gaminamos feroelektrinės operatyviosios atminties matricose (FeRAM).

Manoma, kad multiferoinio BiFeO_3 plonusius sluoksnius galima būtų panaudoti kaip tunelinį barjerą tarp dviejų feromagnetinių sluoksnių taip pat tarp feromagnetinio ir normalaus laidininko (puslaidininkio). Toks barjeras įgalintų magnetiniu arba elektriniu lauku valdyti tuneliuojančių orientuotų elektronų srautą. Esant stipriam ryšiui tarp poliarizacijos vektoriaus ir vidinio magnetinio momento (magnetoelektrinis efektas) [70], magnetiniu lauku galima būtų keisti tuneliniam barjerui naudojamos medžiagos poliarizaciją (dielektrinę konstantą), o elektriniu - valdyti įmagnetėjimą ir keisti jo kryptį. Panaudojant daugiasluoksnius darinius, sudarytus iš multiferoikų ir feromagnetinių oksidų sluoksnių atsirastų galimybė kurti naujus daugiafunkcinius prietaisus, pvz., informacijos įrašymo – saugojimo –

atgaminimo galvutes, jutiklius, valdiklius, mikrobangų prietaisus, taip pat magnetiniu ir elektriniu lauku valdomus optinius prietaisus, kurių veikimas būtų grindžiamas rezonansiniais, reiškiniais, bangų interferencija, aukštesniųjų harmonikų generavimu ir t. t.

Pažymėsime, kad mažos varžos vertės ir didelės nuotėkio srovės reikšmės yra nepageidautinos siekiant bismuto feritą panaudoti kaip feroelektriką feroelektrinės kompiuterio atminties taip pat daugiafunkcinių aukšto dažnio elementų kūrimui [75]. Iki šiol atlikti plonųjų bismuto ferito (BiFeO_3) sluoksnių tyrimai parodė, kad plonieji šios medžiagos sluoksniai pasižymi palyginti dideliu elektriniu laidumu lyginant su tokiais tradiciniais feroelektrikais kaip $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ ar $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{TiO}_3$ [76]. Todėl šiuo metu daugelyje pasaulio laboratorijų ieškoma būdų kaip sumažinti šios labai perspektyvios medžiagos elektrinį laidumą ir stabilizuoti kristalinę struktūrą legiruojant ją įvairiomis priemaišomis [77, 78].

Tačiau palyginti didelis elektrinis junginio laidumas įgalina tyrinėti sandūras tarp BFO ir kitų laidžių medžiagų (laidžiųjų feromagnetinių oksidų bei puslaidininkių). Elektriniai tokių sandūrų tyrimai, leidžiant srovei tekėti statmenai sandūros plokštumai, galėtų pasitarnauti vyraujančių elektrinio transporto mechanizmų išaiškinimui tiriamosiose sandūrose.

Sprentinos technologinės problemos ir tolesnės tyrimų gairės

Nežiūrint didžiulės pažangos technologijoje, pasiektos per keletą pastarųjų dešimtmečių iki šiol svarbiausiu pamatiniu šiuolaikinės elektronikos dariniu išlieka sandūra (puslaidininkinis diodas, šviesos diodas, lazeris, tunelinė sandūra). Svarbiausi šiuo metu sparčiai vystomos sukinio elektronikos (spintronikos) tikslai yra modifikuoti visus šiuos prietaisus pakeičiant juose tradicines elektronikos medžiagas (Si, GaAs ir kt) kitokiomis (feromagnetinėmis, multiferoinėmis) medžiagomis, kurios įgalintų registruoti bei valdyti ne tik elektrono krūvį, bet ir jo sukinį (medžiagos įmagnetėjimą).

Didėjant susidomėjimui feromagnetiniais manganitais, multiferoiniais junginiais bei jų daugi sluoksniais dariniais, o taip pat iš jų kuriamais naujais prietaisais ryškėja eilė technologinių problemų. Pirmiausia kuriant naujus spintronikos prietaisus reikia išmokti ne tik gaminti kokybiškus atskirų medžiagų

sluoksnius, bet ir valdyti bei keisti jų elektrines bei magnetines savybes. Iki šiol labai viliojanti galimybė yra šių medžiagų legiravimui panaudoti divivalenčius (Ca, Sr, Ba) ir keturvalenčius (Ce) atomus ir gaminti manganitų $p - n$ sandūras, kurių elektrinės savybės priklausytų ne tik nuo elektrinio, bet ir magnetinio lauko. Deja, duomenys apie tai, kad legiruojant motininį LaMnO_3 junginį ceriu galima realizuoti n -tipo elektrinį manganitų laidumą buvo prieštaringi. Reikia taip pat pažymėti, kad auginant plonuosius manganitų sluoksnius ar jų darinius labai svarbu rasti tarpusavyje suderintas sluoksnių bei padėklų medžiagas, kurių gardelės parametrai kuo mažiau skirtųsi. Siekiant, kad tarpfazinėse ribose nevyktų nepageidaujamų cheminių reakcijų, kad atskiri atomai nesiskverbtų (nedifundotų) iš vienos medžiagos į kitą ir žymiai nepakeistų vienos ar kitos medžiagos naudingų savybių, kiekvienu atskiru atveju reikia rasti tinkamiausias atskirų sluoksnių auginimo sąlygas. Auginant manganitų sluoksnius ypatingą dėmesį reikia skirti galimam deguonies kiekio pasikeitimui tarpfazinėse ribose (sandūrose), taip pat atskirų sluoksnių paviršiaus kokybei.

Apibendrinant galima daryti išvadą, kad visų šių problemų sprendimui reikalingi kompleksiniai tyrimai kietojo kūno fizikos, technologijų ir medžiagų mokslo srityse.

2. SLUOKSNIŲ AUGINIMO IR TYRIMO BŪDAI

2.1. Manganitų plonųjų sluoksnių ir jų darinių gaminimas

Plonieji atskirų cheminių elementų bei jų junginių sluoksniai, o taip pat daugiasluoksniai jų dariniai yra plačiai naudojami gaminant daugelį mikroelektronikos bei optoelektronikos prietaisų; pvz., įvairius jutiklius, rezistorius, kondensatorius, integrines grandines, optinius filtrus ir t.t. Auginant tokiems prietaisams reikalingus darinius yra labai svarbu, kad kiekvienas sluoksnis augtų ištisinis, o jo paviršius būtų kuo lygesnis. Kokybiškiems sluoksniams auginti reikalingos specialios sąlygos, t.y. reikia ne tik pasirinkti tinkamiausius auginimo būdus, nustatyti tinkamiausias auginimo sąlygas, bet ir parinkti tokius padėklus, kurių

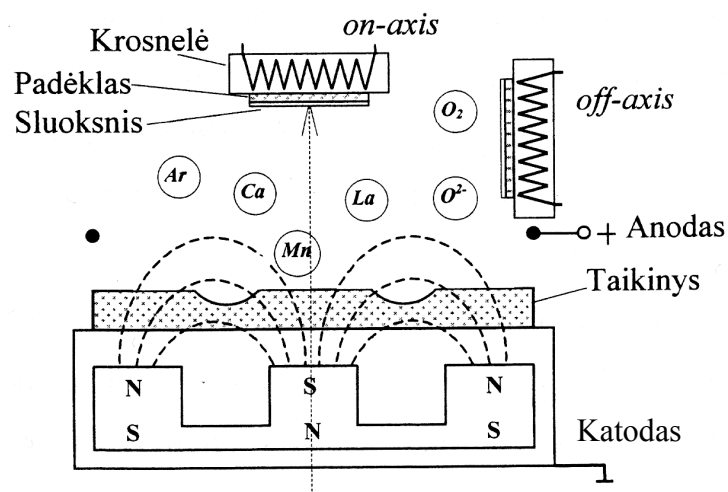
gardelių parametrai būtų, kaip galima, artimesni auginamo sluoksnio gardelių parametrams.

Ploni cheminių elementų bei cheminių junginių sluoksniai gali būti auginami medžiagai besikristalizuojant iš skystos (persotinto skysčio) arba besikondensuojant iš dujinės fazės. Daugelis metalų oksidų pasižymi gana aukštomis lydymosi temperatūromis, ir todėl ploniesiems jų sluoksniams auginti dažniausiai pasirenkami įvairūs kondensacijos iš garų fazės būdai.

Šiame darbe tyrinėjamų daugiakomponenčių metalų oksidų plonųjų sluoksnių ir jų sandūrų auginimui buvo pasirinktos dvi geriausiai šiam tikslui tinkančios plonųjų sluoksnių auginimo technologijos – magnetroninis dulkinimas ir impulsinis lazerinis garinimas.

2.1.1. Magnetroninis dulkinimas

Šiame darbe buvo naudojama įprastinė magnetroninio dulkinimo įranga, kurios schema parodyta 2.1. paveiksle. Tarp anodo ir katodo buvo sudaromas elektrinis laukas taip, kad jo kryptis būtų statmena magnetinio lauko kryptčiai. Elektriniame lauke įgiję papildomos energijos elektronai jonizuoja po gaubtu esančias



2.1 pav. Šiame darbe naudojamo magnetroninio dulkinimo įrenginio schema.

(pvz., Ar, O₂) dujas ir virš taikinio paviršiaus susidaro žiedo formos plazma. Magnetinio lauko dėka elektronų-jonų plazma yra sutelkiama ties taikinio paviršiumi.

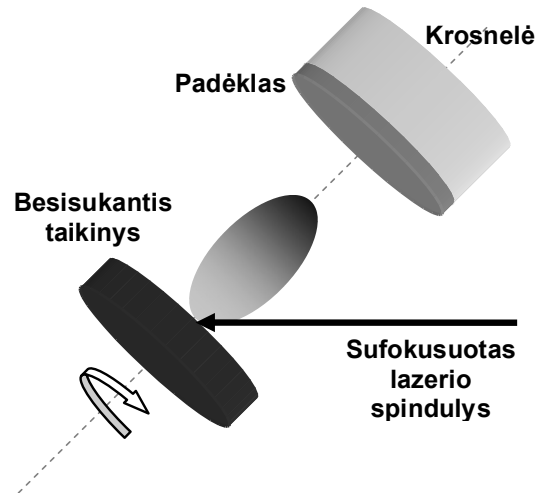
Daugelį kartų smūgiuodami į taikinių jonai ir elektronai kur kas efektyviau, lyginant su paprastu diodiniu dulkinimu, išmuša iš taikinio atomus arba molekules. Magnetroninio dulkinimo būdas leidžia užauginti labai tobulus sluoksnius ant pakankamai didelio ploto padėklų. Gaminant daugiakomponenčių oksidų sluoksnius, plazminiam išlydžiui sudaryti naudojami dujų mišiniai, kuriuose yra deguonies. Šiuo atveju auginamas sluoksnis gali būti selektyviai dulkinamas įgreitintais deguonies jonais.

Judėdamas elektriniame lauke toks jonas gali įgyti didelę energiją ir smogdamas į sluoksnį išmušti atskirus medžiagos atomus. Daugiakomponenčiuose junginiuose skirtingų atomų elektronų ryšio energijos yra nevienodos, todėl jų tikimybės išlėkti iš augančio sluoksnio gali labai skirtis. Siekiant sumažinti šį nepageidaujamą reiškinį, galima padidinti darbinių dujų slėgį. Šiuo atveju neigiami deguonies jonai, susidurdami su dujų atomais, prarastų dalį savo energijos ir žymiai silpniau veiktų augantį sluoksnį. Taip pat žalingą O^{2-} jonų poveikį galima sumažinti, parinkus padėklo padėtį taikinio atžvilgiu. Pavyzdžiui, padėklą galima tvirtinti lygiagrečiai taikinio, arti jo paviršiaus („on-axis“ padėtis "šešėlio" srityje) arba auginant sluoksnį už plazmos išlydžio zonos, kai padėklas nukreiptas statmenai taikinio plokštumai („off-axis“ padėtis). Tvirtinant padėklą „off-axis“ padėtyje lengviau pasiekama stechiometrinė sluoksnių sudėtis. Tačiau šiuo atveju sluoksnio augimo greitis būna mažesnis, be to, didėjant atstumui iki taikinio, sluoksnio storis mažėja [79].

Nežiūrint į šiuos sunkumus, išskylančius auginant daugiakomponenčių junginių sluoksnius, magnetroninis dulkinimas yra labiausiai paplytes feromagnetinių oksidų sluoksnių auginimo būdas.

2.1.2. Lazerinis garinimas

Impulsinio lazerinio garinimo metodas yra plačiai ir sėkmingai naudojamas, gaminant sudėtingų daugiakomponenčių metalų oksidų sluoksnius. Pvz., šiuo būdu buvo sėkmingai užauginti aukštatemperatūrinių vario oksido superlaidininkų (pvz., $YBa_2Cu_3O_7$), oksidų, pasižyminčių feroelektrinėmis savybėmis (pvz., $Pb_{1-x}Zr_xTiO_3$), sluoksniai, taip pat feromagnetinių mangano oksidų plonieji sluoksniai.



2.2 pav. Impulsinio lazerinio garinimo schema.

Lazerinio garinimo schema pateikta 2.2 paveiksle. Į taikinį nukreiptas impulsinio lazerio spindulys iš pastarojo išmuša garinamos medžiagos atomus, kurie vėliau nusėda ant įkaitinto padėklo. Medžiagų garinimui dažniausiai naudojami impulsiniai kietojo kūno, pvz., Nd:YAG, arba dujiniai (eksimeriniai) lazeriai. Pagrindinės Nd:YAG lazerio spinduliuotės bangos ilgis yra 1064 nm, tačiau medžiagų garinimui dažniausiai naudojamos trumpesnių bangos ilgių antrosios (532 nm) arba trečiosios (355 nm) harmonikos spinduliuotės.

Pagrindinis impulsinio lazerinio garinimo trūkumas yra augančio sluoksnio užteršimas iš taikinio išmuštomis dalelėmis [80]. Tokių nepageidaujamų dalelių tankis bei jų matmenys yra tuo didesni, kuo didesnis lazerio spinduliuotės bangos ilgis. Siekiant sumažinti dalelių tankį ir matmenis, naudojami besisukantys taikiniai, mechaniniai filtrai, parenkamas tinkamiausias dujų slėgis ir lazerio impulso galia. Taip pat naudojamas „off-axis“ garinimo būdas, t.y. kai padėklo plokštuma nukreipiama lygiagrečiai fakelo simetrijos ašiai.

2.1.3. Keraminių bandinių gamyba

Visų feromagnetinių $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ junginių ($A \equiv \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ce}$) keraminių tūrinių bandinių, kurie vėliau tarnautų kaip taikiniai auginant plonuosius sluoksnius, gamybai buvo pasitelkta standartinė kietakūnės (miltelių) sintezės metodika. Buvo

keliamas tikslas - susintetinti kuo homogeniškesnius bandinius, o taip pat išsaugoti stechiometrinę jų sudėtį.

Pvz., LCMO sluoksnių auginimui keraminiai taikiniai buvo sintetunami iš chemiškai švarių La_2O_3 , CaCO_3 ir MnO_2 miltelių. Gerai sutrintas ir išmaišytas šių oksidų mišinys buvo presuojamas į 28 mm diametro tabletes. Daugiakomponenčio oksido sintezė buvo atliekama kaitinant ruošinius apie 6 val. ore 1200 °C temperatūroje. Po pirminės sintezės sukepinti tūriniai bandiniai buvo dar 2 kartus trinami grūstuvėje iki kelių šimtų nanometrų grūdų dydžio, vėl presuojami ir atkaitinami 8 - 10 val. ore, esant 1200 °C temperatūrai.

Atlikus galutinį kaitinimą buvo gaunami 25 ÷ 26 mm diametro ir 2 ÷ 3 mm storio taikiniai, kurie ir buvo naudojami plonųjų sluoksnių auginimo pastoviosios srovės magnetroninio dulkinimo ir impulsinio lazerinio garinimo aparatuose. Analogiškos metodikos buvo naudojamos ir kitų keraminių bandinių gamybai.

Keraminių bandinių kokybė - jų cheminė sudėtis buvo nustatoma pasitelkiant Rentgeno spindulių $\theta - 2\theta$ difrakcijos tyrimus (XRD $\theta - 2\theta$).

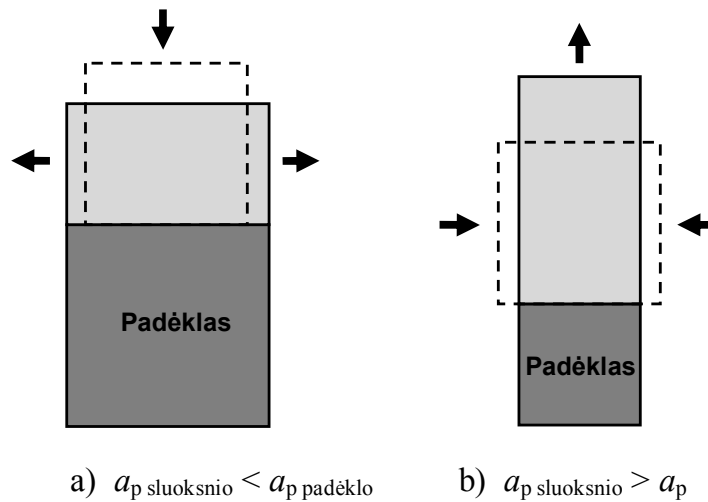
2.1.4. Padėklai

Auginant epitaksinius sluoksnius reikia nepamiršti ir tai, kad jų savybės gali nežymiai ar net iš esmės keistis dėl auginamos medžiagos ir parinkto padėklo gardelių parametrų nesutapimo. Dažniausiai mišraus valentingumo manganitų plonųjų sluoksnių auginimui parenkami MgO (MgO , $a = 0,4205$ nm, kubinė gardelė), NdGaO_3 (NGO, $a = 0,5426$ nm, $b = 0,5502$ nm, $c = 0,7706$ nm, ortorombinė gardelė), LaAlO_3 ($a = 0,3788$ nm, pseudokubinė gardelė) ar SrTiO_3 ($a = 0,3905$ nm, kubinė gardelė) padėklai. Auginamo sluoksnio ir parinkto padėklo gardelių nesutapimo parametras δ galima suskaičiuoti pagal formulę:

$$\delta = (a_{p \text{ padeklo}} - a_{p \text{ sluoksnio}}) / a_{p \text{ padeklo}} \quad (2.1)$$

Teigiamos δ vertės atitinka auginamo sluoksnio kristalinės gardelės ištempimą sluoksnio plokštumoje ir suspaudimą augimo kryptimi, kaip parodyta 2.3 a paveiksle. Tuo tarpu neigiamos δ vertės atitinka sluoksnio suspaudimo deformaciją: gardelė yra

suspausta sluoksnio augimo kryptimi ir nežymiai ištempinama sluoksnio plokštumos normalės kryptimi, kaip parodyta 2.3 b paveiksle.



2.3 pav. Padėklo ir sluoksnio gardelių parametrų nesutapimo atvejai [81].

Padėklo neatitikimo įtempimai (2.3 pav. parodyti strėlytėmis) sukelia auginamo sluoksnio gardelės deformaciją, kuri gali būti analizuojama kaip elementariojo narvelio deformacija. Šie iškreipymai gali būti pastebėti ir apskaičiuoti išmatuojant, pvz., Rentgeno spindulių difrakcijos (RSD) $\theta - 2\theta$ spektrus ir palyginus juose gautų deformuotos gardelės difrakcijos maksimumus su etaloninės gardelės pikų padėtimi.

2.1.5. Daugiasluoksnių darinių gaminimas

Norint pagaminti kokybišką įvairialytį darinį, kiekvienam jį sudarančiam sluoksniui turi būti keliami tam tikri reikalavimai. Pavyzdžiui, sluoksnis, ant kurio norėtumėme epitaksiškai užaugti kitą sluoksnį, turi būti monokristalinis (epitaksinis). Taip pat pageidaujama, kad jo paviršius būtų lygus, nebūtų kitų fazių intarpų ar mikrodalelių, kurios, pvz., dažnai susidaro auginant sluoksnius impulsinio lazerinio garinimo būdu. Auginamų sluoksnių kristalinė kokybė dažniausiai būna geresnė, o jų paviršius lygesnis, kai sluoksniai auginami magnetroninio dulkinimo būdu.

Sandūrų, kaip ir atskirų sluoksnių, elektrinėms ir magnetinėms savybėms didelę įtaką turi ne tik jų auginimo būdas, bet ir kristalinės gardelės parametrai. Kaip

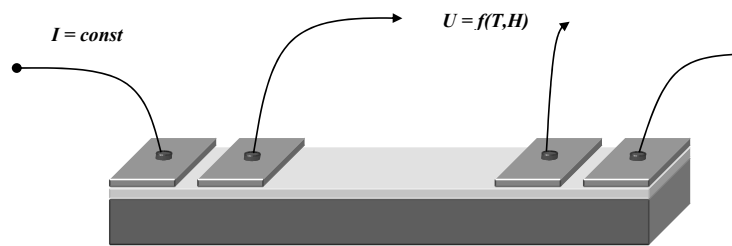
jau buvo minėta, dėl gardelių konstantų nesutapimų gali atsirasti kristalinės gardelės įtempiai, dėl kurių pasikeičia plonųjų sluoksnių savybės. Žemiau yra pateikta lentelė, kuriose nurodyti pagrindiniai mūsų darbe naudojamų padėklų parametrai.

2.1 lentelė. Naudotų padėklų ir plonųjų sluoksnių gardelės konstantos bei jų sąryšis su perovskito gardelės konstanta a_p ($a_p \approx 0,387$ nm).

| Sluoksniai, Padėklai | Gardelės tipas ($T = 300$ K) | Gardelės parametras, nm | Ryšys su perovskito parametru, a_p | Santykinė dielektrinė skvarba, ϵ | Šiluminio plėtimosi koef. α , 1/K |
|--|-------------------------------------|--|--|---|---|
| NdGaO ₃ | Ortorombinė | $a = 0,5431$ $b = 0,5499$ $c = 0,7710$ | $\approx \sqrt{2}a_p$ $\approx \sqrt{2}a_p$ $\approx 2a_p$ | ≈ 22 | 10×10^{-6} |
| SrRuO ₃ | Ortorombinė | $a = 5,567$ $b = 5,53$ $c = 7,84$ | $\approx \sqrt{2}a_p$ $\approx \sqrt{2}a_p$ $\approx 2a_p$ | | 10×10^{-6} |
| LaAlO ₃ | Rombinė | $a = 0,3792$ | $\approx a_p$ | ≈ 16 | 10^{-5} |
| SrTiO ₃ | Kubinė | $a = 0,3905$ | $\approx a_p$ | > 300 | $8,63 \times 10^{-6}$ |
| SrTiO ₃ <Nb> (0,1%wt) | Kubinė | $a = 0,3905$ | $\approx a_p$ | ≈ 140 | |
| Si | Kubinė | $a = 0,5430$ | $\approx \sqrt{2}a_p$ | 11,7 | $2,33 \times 10^{-6}$ |
| YSZ | | $a = 0,365$ | $\approx a_p$ | | |
| La _{0,67} Sr _{0,33} MnO ₃ | Kubinė | $a = 0,3876$ | $\approx a_p$ | ≈ 40 | 11×10^{-6} |
| La _{0,67} Ca _{0,33} MnO ₃ | Kubinė | $a = 0,387$ | $\approx a_p$ | ≈ 40 | |
| La _{0,67} Ba _{0,33} MnO ₃ | Kubinė | $a = 0,3876$ | $\approx a_p$ | ≈ 40 | |
| La _{0,67} Ce _{0,33} MnO ₃ | Kubinė | $a = 3,94$ | $\approx a_p$ | ≈ 40 | |
| BiFeO ₃ | Romboedrinė | $a = 5,459$ $b = 5,6343$ | $\approx \sqrt{2}a_p$ $\approx \sqrt{2}a_p$ | ≈ 30 | $10,9 \times 10^{-6}$ |
| | Tetragoninė | $a = 3,935$ | $\approx a_p$ | | |

2.1.6. Elektrodo gaminimas

Pagamintų plonųjų sluoksnių ir jų darinių elektrinės varžos ir magnetovaržos tyrimui reikalingi elektrodai, pasižymintys mažomis kontaktinės varžos vertėmis. Tuo tikslu ant plonojo sluoksnio ar pagaminto darinio paviršiaus buvo užgarinami Ag elektrodai (2.4 pav.). Sidabro aikštelės ant tiriamųjų sluoksnių buvo formuojamos magnetroninio dulkinimo būdu, naudojant metalinį disko formos 25 mm diametro ir 2 mm storio sidabro taikinį. Tyrimams skirti sluoksniai buvo pridengiami metaline diafragma (folija, turinčia specialias išpjovas). Bandiniai buvo tvirtinami 50 mm atstumu virš taikinio, lygiagrečiai taikinio plokštumai. Plazmos išlydis vyko Ar dujose. Jų slėgis vakuuminėje kameroje buvo 1 Pa. Elektrodai buvo gaminami ant specialiai nekaitinamų bandinių. Vidutinė išlydžio srovė per taikinį siekė 60 mA, įtampa – 440 V, augimo greitis buvo nuo 7 iki 14 nm/min. Tokiu būdu pagamintų elektrodų sluoksnio storis siekė $1 \div 3 \mu\text{m}$.



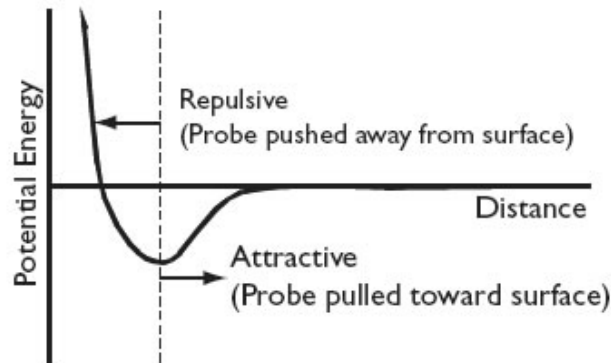
2.4 pav. Bandinys, paruoštas elektriniams matavimams išilgai plonojo sluoksnio (in-plane).

2.2. Sluoksnių paviršiaus ir kristalinės sandaros ir tyrimai

2.2.1. Atominės jėgos mikroskopija

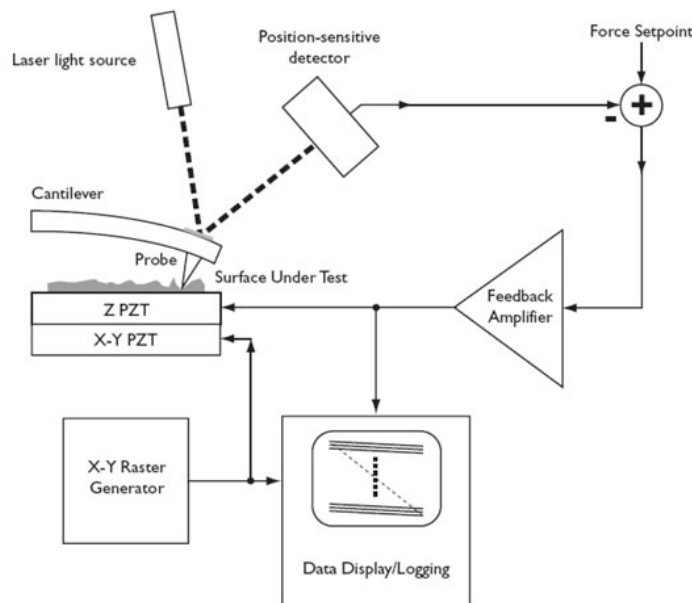
1982 metais šveicarų fizikai (Binnig, Rohrer, Gerber ir Weibel iš IBM) sukūrė skenuojantį tunelinį mikroskopą, t.y. unikalų prietaisą, kurio pagalba galima „žiūrėti“ atskirus atomus bandinio paviršiuje. Binnig ir Rohrer 1986 m. už STM atradimą gavo Nobelio premiją. Šio prietaiso trūkumas – galimybė skenuoti tik laidininkų arba puslaidininkų paviršius, o dielektrikai reikalauja papildomo

paviršiaus padengimo metaline (pvz., aukso) plėvele. Universalesniu prietaisu tapo atominės jėgos mikroskopas (AFM - atomic force microscope) sukurtas 1986 m. (Binning, Quate ir Gerber iš IBM bendradarbiaujant su Stanfordo universitetu).



2.5 pav. Tarpatominės sąveikos energijos priklausomybė nuo atstumo.

Atominės jėgos mikroskopas, skirtingai nuo STM, leidžia detaliai tyrinėti bet kokio elektrinio laidumo bandinių paviršių. AFM veikimo principas pagrįstas jėgų, veikiančių tarp atskirų medžiagos atomų, panaudojimu. Kaip žinome, esant mažam atstumui (apie 1 angstromą) tarp dviejų atomų veikia stūmos jėgos, o esant didesniems atstumams – traukos jėgos (2.5 pav.). Tokios jėgos tarp bandinio paviršiaus ir zondo kaip tik ir panaudojamos atominių jėgų mikroskope.



2.6 pav. Bendra skenuojančio zondo mikroskopo schema.

Atominės jėgos mikroskopo zondai – tai ant lankstaus liežuvėlio pritvirtinti specialios formos smaigaliai (dažniausiai silicio arba silicio nitrido), kurie liečia paviršių arba nutolę nuo jo per būdingąjį Van der Valso (Van der Waals) jėgų veikimo nuotolį. Grįžtamojo ryšio mechanizmas palaiko vienodą sąveikos jėgą tarp zondo ir paviršiaus skenavimo metu. Sąveikos jėga yra proporcinga liežuvėlio atsilenkimui, kuris registruojamas zondo padėties jutikliu.

AJM jutikliu gali būti ypač tikslūs ir jautrūs (optiniai, talpiniai arba tuneliniai) postūmio matuokliai. Optiniame jutiklyje lazerio spindulys, atsispindėjęs nuo liežuvėlio, patenka į dviejų sekcijų šviesos diodą, registruojantį skirtuminį signalą tarp atskirų šviesos diodo sekcijų. Tiksliesniuose mikroskopuose lazerio spindulys registruojamas Fabri-Pero interferometru.

Bendra skenuojančio zondo mikroskopo schema pateikta 2.6 paveiksle. Tyrimo metu bandinys pjezomechaniniu valdikliu yra stumdomas X ir Y kryptimis (horizontalioje plokštumoje) taip, kad mikroskopo zondas eilutę po eilutės nuskenuotų visą tiriamą bandinio sritį. Valdymo elektronika pagal iš detektoriaus gaunamą signalą valdo Z ašies postūmį. Tokiu būdu yra palaikomas grįžtamasis ryšys tarp detektoriaus signalo ir zondo atstumo nuo paviršiaus (zondas „seka“ bandinio paviršių). Kompiuterio apdorotas elektrinis signalas paverčiamas bandinio topografiniu ar kitų savybių vaizdu. Galimas ir darbo režimas be grįžtamojo ryšio tarp detektoriaus signalo ir zondo z postūmio mechanizmo. Tokiu atveju detektoriaus signalo priklausomybė nuo x ir y ir yra matuojamas dydis (topografija ar kita savybė). Šiuo atveju mažiau triukšmų, vėlinimo ir t. t., gaunama iš valdymo elektronikos, bet dažniausiai zondas su paviršiumi sąveikauja, esant labai mažam atstumui (iki keleto Å), todėl toks prietaisas nėra pritaikytas tyrinėti bandiniams su dideliais paviršiaus nelygumais.

Yra keletas atominės jėgos mikroskopo darbo režimų: kontaktinis, nekontaktinis ir virpančio zondo (tapping mode).

2.2.2. *Sluoksnių paviršiaus tyrimai*

Šiame darbe pagamintų plonųjų sluoksnių ir darinių paviršius buvo tiriamas „Digital Instruments“ firmos skenuojančio zondo atominės jėgos mikroskopu

„Dimension 3100“. Lyginant su profilometru, mikroskopas turi žymiai didesnę skiriamąją gebą sluoksnio plokštumoje, t.y. X ir Y ašių kryptimis ($0,1 \div 3$ nm), o taip pat ir Z ašies kryptimi (0,01 nm).

Matavimai buvo atliekami mikroskopui veikiant virpančiojo zondo režimu (tapping mode). Virpančiojo zondo režimas yra universaliausias, jis jungia kontaktinio ir nekontaktinio režimų privalumus. Mikroskopui veikiant šiuo režimu, liežuvėlis su zonu virpinamas pjezoelektriniu (dažniausiai) arba magnetiniu būdu periodiškai liečia bandinio paviršių. Virpesių amplitudė šiuo atveju siekė $3 \div 30$ nm, o dažnis, priklausomai nuo liežuvėlio tipo, buvo artimas rezonansiniam ($25 \div 1200$ kHz). Tokiu būdu zonu „stuksenant“ bandinį buvo beveik visiškai eliminuojamos horizontaliosios adhezijos jėgos, sumažėjo vandens kondensato ant bandinio paviršiaus įtaka (zondas tai panardinamas, tai ištraukiamas iš kondensato), bandinys beveik nebuvo pažeidžiamas, nes nebuvo horizontaliųjų jėgų. Tokiu būdu buvo pasiekama artima kontaktiniam režimui skiriamoji geba. Dar vienas šio metodo privalumas – fazinio vaizdinimo galimybė. Matavimo metu buvo registruojama ne tik zondo virpėjimo amplitudė, bet ir fazių skirtumas tarp virpančio ir zondo virpėjimą registruojančio signalų. Susidariusį fazių skirtumą gali lemti ne tik paviršiaus reljefas, bet ir mechaninės paviršiaus savybės, taip pat adhezijos jėgos tarp zondo ir bandinio. Šiuo metodu galima lengvai išskirti ypač plonus sluoksnius, kurių storis mažesnis už vertikaliąją mikroskopo skiriamąją gebą. Matuojant fazinio vaizdinimo būdu dažniausiai gaunami du vaizdai – topografinis, kuris pateikia informaciją apie bandinio nelygumų aukštį ir, kontrastingesnis bei didesnės horizontalios skiriamosios gebos, fazinis vaizdas, kuris nepriklauso nuo bandinio reljefo. Pastarasis režimas pasirenkamas tada, kai reikalinga didesnė horizontali skiriamoji geba. Tokiu atveju mikroskopo adata virpa dažniu, artimu rezonansiniam, ir periodiškai liečia bandinio paviršių. Adatos virpesių amplitudė siekia $20 \div 100$ nm. Informacija apie bandinio paviršių gaunama surinkus duomenis apie pjezo-skenerio judėjimą Z ašies kryptimi bei zondo virpesių fazės pokytį.

Magnetinių jėgų matavimai buvo atliekami tuo pačiu mikroskopu, naudojant Co padengtus ir įmagnetintus Si zondus. Atliekant matavimus, bandinys buvo skenuojamas du kartus: pirmą kartą buvo matuojama bandinio topografija, o antrą kartą adata buvo pakeliama tam tikru atstumu ($30 \div 100$ nm) aukštyn. Tokiu būdu, eliminavus Van der Valso jėgų poveikį, buvo matuojamas adatos atsakas į bandinio

kuriamą lokalinį magnetinį lauką. Adatos atsakas į magnetinį lauką registruojamas kaip adatos virpesių fazės pokytis, lyginant su zondo pjezo-valdiklio virpesių faze.

2.2.3. *Sluoksnių storio matavimai*

Šiame darbe sluoksnių storis d buvo matuojamas naudojant profilometrą Dektak 6M (2.7 pav.). **Profilometras** – prietaisas, skirtas bandinio paviršiaus profilio matavimams, siekiant nustatyti ir įvertinti jo nelygumus. Tipinis profilometras gali padėti išmatuoti vertikalius paviršiaus pasikeitimus/svyravimus (nuo 10 nm iki 1 mm) kaip padėties funkcija $z = f(x, y)$. Prietaiso vertikali rezoliucija dažniausiai būna nanometro lygyje. Ji priklauso nuo deimantinės adatos radiuso, kuris paprastai būna nuo 20 nm iki 25 μm . Tuo tarpu horizontali rezoliucija yra žymiai prastesnė, kontroliuojama skenavimo greičiu ir duomenų signalo diskretizacijos dažnių. Signalas gaunamas nuo daviklio su deimantine adata, kuri judinama vertikaliai iki sąlyčio su bandinio paviršiumi, o paskui slenka horizontaliai išilgai sluoksnio paviršiaus.



2.7 pav. Profilometras Dektak 6M.

Skenuojant paviršių deimantinės adatos vertikalios pozicijos pasikeitimais generuojamas analoginis signalas konvertuojamas į skaitmeninį, išsaugomas, analizuojamas ir gali būti demonstruojamas monitoriaus ekrane.

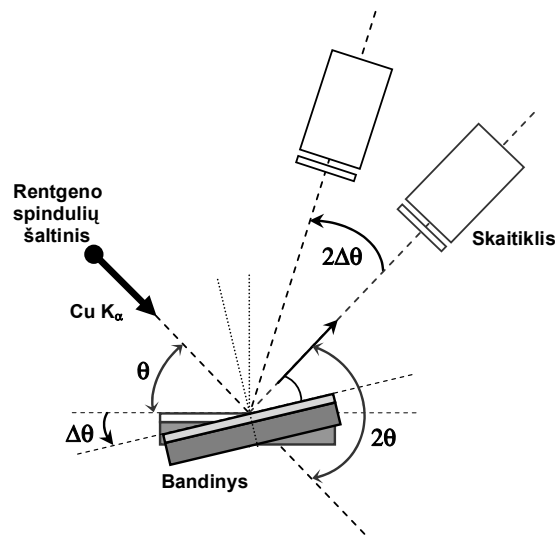
2.2.4. Kristalinės sandaros tyrimai

Šiame darbe užaugintų plonųjų sluoksnių kristalinė struktūra buvo tiriama matuojant Rentgeno spindulių difrakcijos (RSD) $\Theta - 2\Theta$ spektrus.

Rentgeno spinduliuotės difrakcijos $\Theta - 2\Theta$ spektrai leidžia ištirti medžiagos kristalinę sandarą ir fazinę sudėtį. Matavimo metu Rentgeno spindulių pluoštelis (CuK_α spinduliuotė, kurios bangos ilgis $\lambda = 0,154 \text{ nm}$) krisdavo į besisukantį bandinį ir, atsispindėjęs nuo įvairių jo kristalografinių plokštumų tenkinančių Brego difrakcijos sąlygą, patekdavo į skaitiklį, registruojantį atspindžio intensyvumą. Iš RSD spektrų, suradus difrakcines linijas atitinkančius kampus, ir panaudojus Brego sąryšį:

$$2d \sin \Theta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (2.2)$$

buvo apskaičiuojama tarpplokštuminio atstumo d vertė. Žinant tarpplokštuminius atstumus, buvo randami kristalinių gardelių parametrai. Praktiškai, siekiant patenkinti (2.2) difrakcijos sąlygą, t. y., nustatyti tam tikrą ryšį tarp d_{hkl} , Θ ir λ , galima keisti spinduliuotės bangos ilgį λ ir registruoti bangų atspindį esant vienai kuriai nors pasirinktai kritimo kampo Θ reikšmei.



2.8 pav. Rentgeno spindulių $\Theta - 2\Theta$ difrakcijos spektrų matavimo schema.

Tačiau dažniausiai difrakcijos tyrimams naudojama vieno kurio nors bangos ilgio spinduliuotė. Šiuo atveju atsispindėjusios spinduliuotės amplitudė registruojama, keičiant kritimo kampą Θ ir tuo pat metu nustatant spinduliuotės

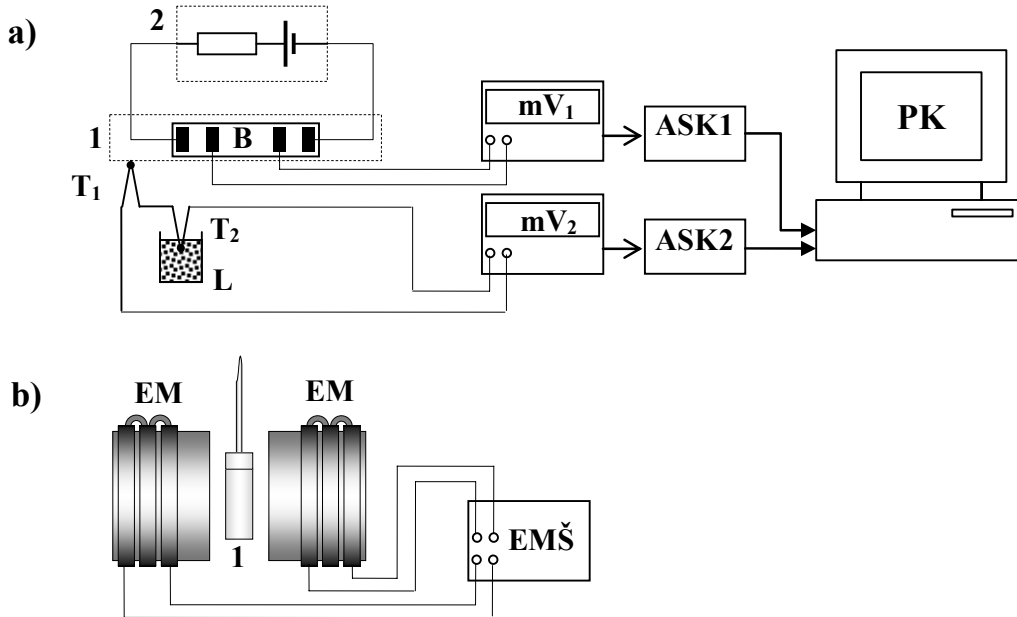
jutiklio padėtį taip, kad bangų kritimo kampas būtų lygus atspindžio kampui (Brego - Brentano geometrija). Nurodytą sąlygą galima patenkinti, sukant matuojamąjį bandinį apie ašį pastoviu kampiniu greičiu $\omega = d\Theta / dt$, o jutiklį – apie tą pačią ašį dvigubai didesniu kampiniu greičiu ($\omega = 2d\Theta / dt$), kaip parodyta 2.8 paveiksle. Išmatavus taip vadinamuosius $\Theta - 2\Theta$ difrakcijos spektrus, gaunama informacija apie atstumus tarp tų kristalinių plokštumų, kurios yra lygiagrečios bandinio plokštumai. Polikristaliniuose bandiniuose atominės plokštumos išsidėsto chaotiškai, todėl visada yra tam tikra tikimybė, kad atsiras bent nedidelė dalis kristaliukų, kurių atominės plokštumos bus orientuotos lygiagrečiai tiriamajai bandinio plokštumai. Dėl šios priežasties polikristalų $\Theta - 2\Theta$ difrakcijos spektruose dažnai galima pastebėti difrakcijos refleksų, kurių kampinės padėtys atitinka keletą būdingiausių tarplokštuminių atstumų. Tačiau norint ištirti monokristalą, reikia jį paruošti taip, kad tiriamojo bandinio plokštuma būtų lygiagreti vienai kuriai nors kristalinei plokštumai.

2.3. Elektriniai matavimai

Elektrinių savybių (pvz., elektrinės varžos temperatūrinės priklausomybės, kontaktinės varžos, voltamperinių charakteristikų) matavimai šiame darbe buvo automatizuoti. Automatizuoto stendo schema pateikta 2.9 a paveiksle. Įtampa tarp kontaktų buvo matuojama milivoltmetru (mV_1), ją atitinkantis elektrinis signalas per analoginį – skaitmeninį keitiklį (ASK1) buvo perduodamas į kompiuterį. Bandinio temperatūrai nustatyti buvo naudojama diferencialinė vario-konstantano termopora (T), kurios vienas iš dviejų suvirintų galų buvo talpinamas diuaro inde su tirpstančiu ledu (jo temperatūra artima 0°C), tuo tarpu kitas termoporos galas buvo prispaudžiamas prie bandinio paviršiaus. Termoporos termo evj, matuojama milivoltmetru (mV_2), per analoginį – skaitmeninį keitiklį (ASK2) taip pat buvo perduodama į kompiuterį. Gautiems signalams apdoroti kompiuteriu buvo naudojama specialiai šiems matavimams sukurta kompiuterinė programa (Black Tool 7.1).

Prieš atliekant matavimus, visi bandiniai buvo įdedami į specialų masyvų laikiklį, turintį keturis stangrius bronzinius elektrodus. Matuojant varžos

priklausomybę nuo magnetinio lauko, laikiklis su jame įtvirtintu bandiniu buvo patalpintas tarp elektromagneto (EM) polių, kaip parodyta 2.9 b paveiksle.



2.9 pav. a) Elektrinių matavimų automatizuoto stendo schema:

B – bandinys, 1 – bandinio laikiklis, 2 – pastovios įtampos ($U = 9 \text{ V}$) šaltinis ir apkrovos varža ($R_{ap} = 300 \text{ k}\Omega \div 5 \text{ M}\Omega$), T_1 , T_2 – vario-konstantano termopora, mV_1 ir mV_2 – milivoltmetrai, ASK1 ir ASK2 – analoginiai - skaitmeniniai keitikliai, L – termosas su ledu, PK – personalinis kompiuteris;

b) Bandinio patalpimas tarp elektromagneto polių schema:

1 – bandinio laikiklis, EM – elektromagnetas, EMŠ – elektromagneto valdymo įrenginys su maitinimo šaltiniu.

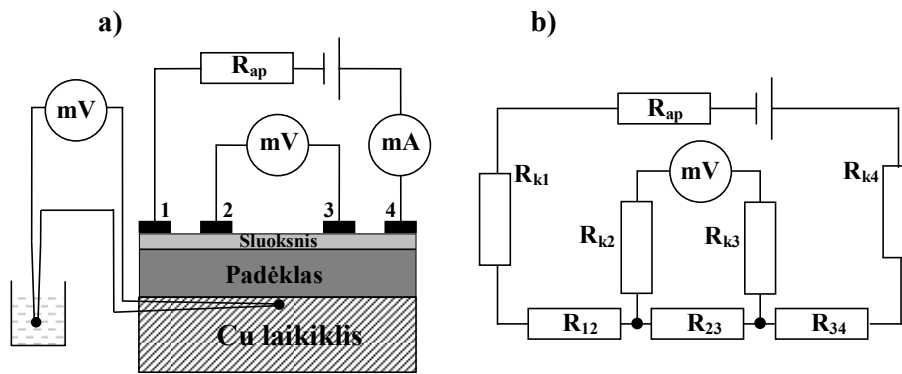
Elektromagneto magnetinio lauko indukcijos vertę buvo galima keisti nuo 0 T iki 1,2 T, parenkant ritės apvijomis tekančios srovės stiprį. Bandinį tarp magneto polių galima įtvirtinti, keičiant jo paviršius padėtį (pvz., statmenai ar lygiagrečiai magnetinio lauko linijoms).

2.3.1. Elektrinės varžos priklausomybės nuo temperatūros $R = f(T)$ matavimai

Matuojant bandinio varžos priklausomybę nuo temperatūros $R(T)$, bandinys buvo prispaudžiamas prie specialaus masyvaus varinio laikiklio, kuris buvo

įleidžiamas į diuaro indą su skystu azotu arba laikomas skysto azoto garuose. Parenkant atstumą tarp azoto paviršiaus ir bandinio laikiklio galima buvo keisti temperatūros kitimo greitį. Matuojamojo bandinio temperatūra buvo registruojama ne mažesniu kaip 0,2 K tikslumu.

Varžos matavimai buvo atliekami keturių elektrodų būdu, praleidžiant per bandinį pastovaus dydžio nuostoviąją srovę. Šią srovę galima laikyti nesikeičiančia matavimo metu, nes apkrovos varža buvo parenkama žymiai didesnė ($R_{ap} > 100R_b$) už bandinio varžą. Esant tokiai sąlygai srovė I , tekanti bandiniu, išlikdavo pastovi, keičiant matavimo sąlygas (pvz., temperatūrą). Šių matavimų schema pavaizduota 2.10 paveiksle.



2.10 pav. Elektrinės varžos matavimo keturių kontaktų būdu schemas:

a) elektrinė schema; b) ekvivalentinė schema.

R_{ap} – apkrovos varža; R_{k1} , R_{k2} , R_{k3} , R_{k4} – kontaktinės varžos;

R_{12} , R_{23} , R_{34} – plonojo sluoksnio varžos.

Prijungus įtampos šaltinį prie bandinio galuose užgarintų elektrodų 1 ir 4, išilgai sluoksnio pradeda tekėti srovė I . Varžos temperatūrinė priklausomybė buvo matuojama šaldant bandinį nuo kambario (≈ 300 K) iki skysto azoto (≈ 78 K) temperatūros.

Kaip buvo aprašyta aukščiau, keičiant bandinio temperatūrą, buvo matuojama tarp 2 ir 3 elektrodų susidariusi įtampa U_{23} . Kadangi bandiniu tekančios srovės stipris yra žinomas, tai iš Omo dėsnio galima apskaičiuoti bandinio varžą R_{S2} ir jo savitąją varžą ρ .

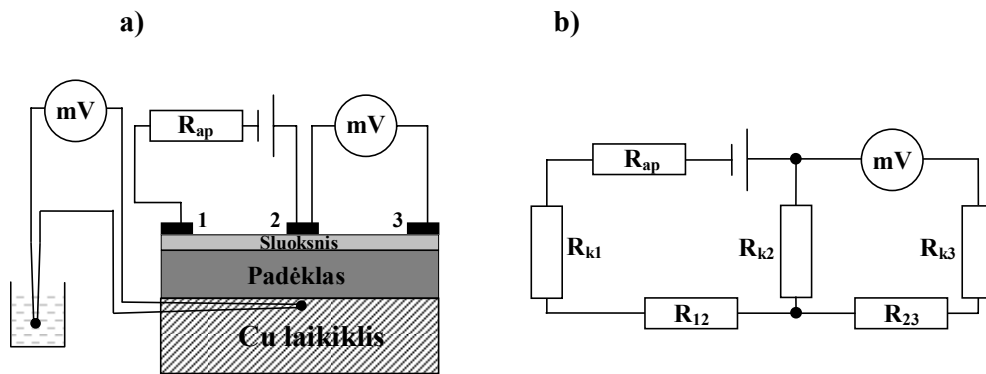
$$R_{S2} = \frac{U_{23}}{I}, \quad (2.3)$$

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{U_{23}wd}{IL} = R_{S2} \frac{wd}{L}, \quad (2.4)$$

čia L – atstumas tarp antrojo ir trečiojo elektrodų, w – sluoksnio plotis, d – sluoksnio storis.

2.3.2. Kontaktinės varžos $R_k = f(T)$ matavimai

Kontaktinės sanglaudų (tarp elektrodo ir sluoksnio, tarp dviejų laidžiųjų sluoksnių arba tarp sluoksnio ir laidaus padėklo) elektrinės varžos buvo įvertinamos naudojant trijų elektrodų būdą, kaip parodyta 2.11 paveiksle. Įtampa U_b prie bandinio buvo prijungiama taip, kad srovė I per bandinį tekėtų tarp elektrodų 1 ir 2.



2.11 pav. Elektrinės varžos matavimo trijų elektrodų būdu schemos:

a) elektrinė schema; b) ekvivalentinė schema.

R_{ap} – apkrovos varža; R_{k1} , R_{k2} , R_{k3} , – kontaktinės varžos;

R_{12} , R_{23} – plonojo sluoksnio varžos.

Įtampa U_{23} , išmatuota tarp taškų 2 ir 3 yra sanglaudoje tarp elektrodo 2 ir sluoksnio kritusi įtampa. Kontaktinė varža R_{k2} įvertinama taip:

$$R_{k2} = \frac{U_{23}}{I} . \quad (2.5)$$

2.3.3. Varžos priklausomybės nuo temperatūros ir magnetinio lauko matavimai

Matuojant bandinių elektrinės varžos priklausomybę nuo magnetinio lauko laikiklis su jame įtvirtintu bandiniu buvo patalpinamas tarp elektromagneto (EM) polių, kaip parodyta 2.9 b paveiksle. Darbe naudojamo elektromagneto magnetinio

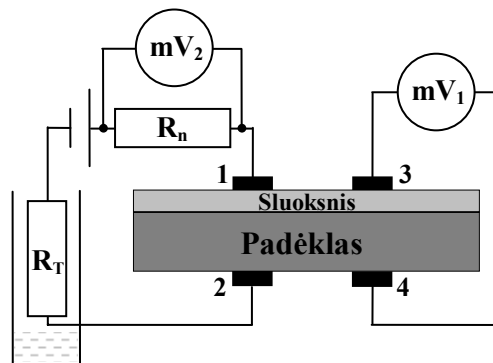
lauko indukcijos vertę buvo galima keisti nuo 0 T iki 1,2 T, parenkant elektromagneto apvijomis tekančios srovės stiprio vertes. Bandinys buvo įtvirtinamas taip, kad jo paviršius būtų statmenas magnetinio lauko linijoms. Iš šių matavimų galėjome įvertinti magnetovaržos priklausomybę nuo temperatūros. Magnetovaržos vertės buvo nustatomos naudojant išraišką:

$$MV = \frac{\rho(B) - \rho(0)}{\rho(0)}, \quad (2.6)$$

čia $\rho(B)$ - bandinio savitoji varža, esant magnetiniam laukui, $\rho(0)$ - bandinio varža be magnetinio lauko.

2.3.4. Voltamperinių charakteristikų matavimai

Bandinių voltamperinės charakteristikos buvo matuojamos srovei tekant statmenai tiriamųjų sluoksnių paviršiui. Matuojant bandinių $U - I$ charakteristikas, į matavimo grandinę buvo nuosekliai įjungiamas termistorius R_T , kurio varža $R = f(T)$.



2.12 pav. Voltamperinių charakteristikų matavimo schema.

Matavimo metu bandinio temperatūra buvo palaikoma pastovi, o termistoriaus elektrinė varža buvo palaipsniui keičiama įleidžiant jį į skysto azoto garus. Temperatūrai mažėjant nuo 300 K iki 78 K, termistoriaus varža didėjo nuosekliai be trūkių ir užlaikymų nuo 10 Ω iki 100 M Ω , o srovė, tekanti per bandinį, atitinkamai mažėjo nuo maksimalios vertės (10 ÷ 100 mA) iki mažiausios vertės (< 100 nA). Šių matavimų schema parodyta 2.12 paveiksle. Įtampa tarp kontaktų 3 ir 4 buvo matuojama milivoltmetru mV_1 . Tuo tarpu, bandiniu tekančios srovės pokytis buvo

registruojamas milivoltmetru mV_2 , matuojant įtampos kritimą nuosekliai įjungtoje varžoje R_n ($R_n = 1 \text{ k}\Omega$).

3. $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ ir $\text{La}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{MnO}_3$ MANGANITŲ SANDŪRA

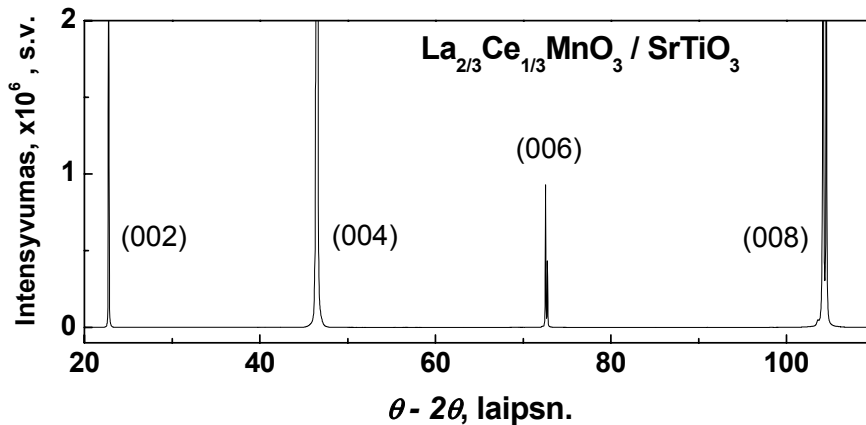
Dėmesys Ce legiruotam $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ manganitui, o labiausiai ploniesiems jo sluoksniams bei dariniams labai sustiprėjo po to, kai Mitra su savo bendradarbiais 2001 metais pagamino daugiasluoksnį tunelinį $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3 / \text{SrTiO}_3 / \text{La}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{MnO}_3$ darinį. Mat ištyrę netiesines ir nesimetrines voltamperines charakteristikas šie autoriai padarė labai svarbią išvadą apie tai, kad keturvalenčiu Ce legiruotas manganitas pasižymi ne skyliniu, o elektroniniu elektriniu laidumu [53]. Ši išvada daugelį tyrinėtojų padrašino tvirtinti, jog šios unikalios Ce legiruotų manganitų savybės galėtų labai praversti magnetiniam laukui jautrių diodų bei kitų sudėtingesnių spintronikos prietaisų kūrimui ir tobulinimui. Buvo teigiama, kad elektroninio laidumo manganitai [15] įgalins pradėti gaminti naujus magnetiniu bei elektriniu lauku valdomus spintronikos prietaisus [52, 82]. Deja, tenka apgailestauti, kad iki šiol apie Ce legiruotus manganitus pateikiami prieštaringi duomenys, todėl jų laidumo tipas, o taip pat ir pats legiravimo mechanizmas lieka neaiškūs [60].

Planuodami tyrimus šiame darbe mes darėme prielaidą, kad $\text{La}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{MnO}_3$ junginys pasižymi n -tipo elektriniu laidumu, o įvairialytė p - n sandūra, sudaryta tarp divalenčiu Ca ir keturvalenčiu Ce legiruotų manganitų sluoksnių, turėtų pasižymėti įdomiomis savybėmis netgi nesant tarpinio dielektrinio SrTiO_3 sluoksnio. Kaip žinome, diodas yra pats paprasčiausias šiuolaikinės elektronikos prietaisas, todėl magnetinis diodas, sudarytas iš p - ir n - elektroninio laidumo manganitų, galėtų tapti labai vertingu spintronikos prietaisu [83].

La-Ce-Mn-O sistema ir LCeMO plonųjų sluoksnių sintezės ypatumai mums pradedant tyrimus buvo dar nepakankamai ištirti, todėl, norėdami pagaminti manganitų p - n sandūrą ir ištirti jos savybes, šiame darbe atlikome papildomus pačių pasigamintų $\text{La}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{MnO}_3$ sluoksnių kristalinės sandaros, taip pat elektrinių ir magnetinių savybių tyrimus.

3.1. $\text{La}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{MnO}_3$ sluoksnių auginimas ir tyrimas

Plonieji $\text{La}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{MnO}_3$ sluoksniai šiame darbe buvo auginami impulsinio lazerinio garinimo būdu ant poliruotų kristalinių NdGaO_3 ($a = 0,383$ nm), LaAlO_3 ($a = 0,379$ nm) bei SrTiO_3 ($a = 0,3905$ nm) padėklų, kurių auginimui skirta plokštuma sutapo su kristaline (100) plokštuma. Buvo tiriama ant šių padėklų pagamintų $\text{La}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{MnO}_3$ sluoksnių kristalinė sandara, jų elektrinės ir magnetinės savybės.

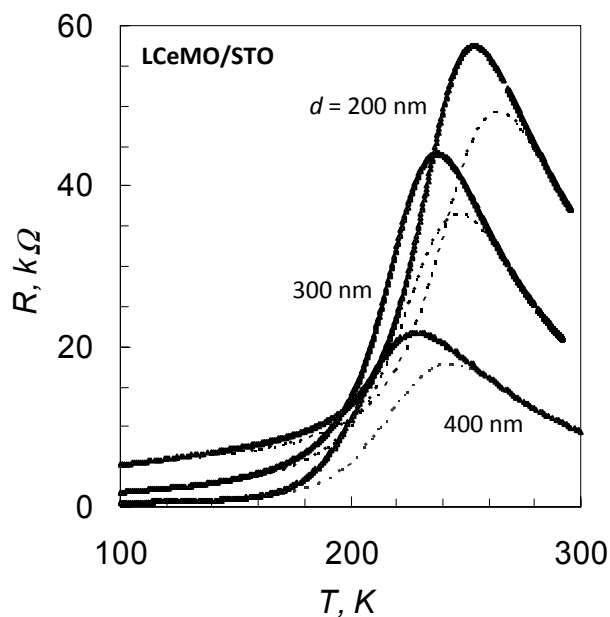


3.1 pav. $\text{La}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{MnO}_3$ plonojo sluoksnio ($d \approx 200$ nm), užauginto impulsinio lazerinio garinimo būdu ant $\text{SrTiO}_3(100)$ padėklų, $\theta - 2\theta$ Rentgeno difrakcijos spektras.

Rentgeno difrakcijos (XRD) $\theta - 2\theta$ spektrai parodė, kad ant visų šių padėklų LCeMO plonieji sluoksniai yra vienfaziai ir auga $\langle 100 \rangle$ kryptimi epitaksiškai. Tipiškas $\text{La}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{MnO}_3$ plonojo sluoksnio XRD spektro pavyzdys pateiktas 3.1 paveiksle.

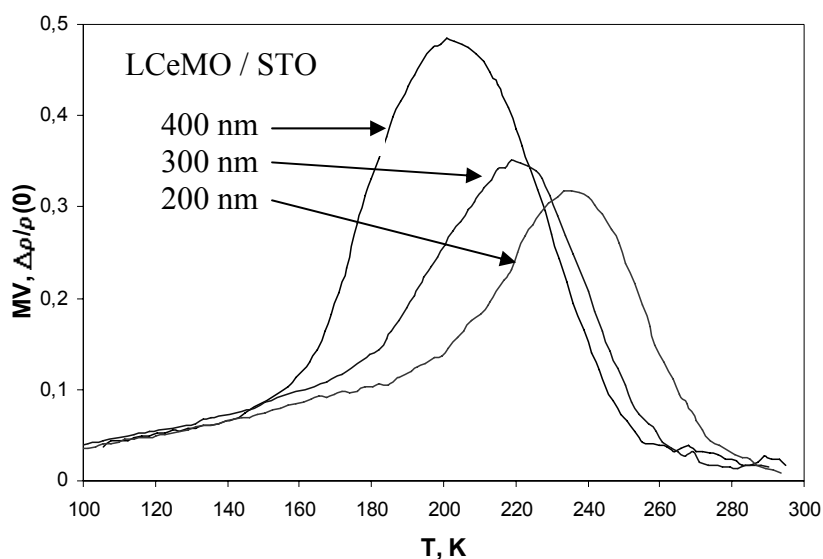
Iš Rentgeno difrakcijos spektrų būdingųjų (00n) linijų padėčių įvertintas pseudokubinio elementariojo narvelio gardelės parametras statmenai sluoksnio plokštumai (*off-plane*) siekė apie 0,394 nm, t. y. gerai sutapo su panašiu gardelės parametru, išmatuotu tos pačios cheminės sudėties tūriniais bandiniais.

Trijų skirtingų storių ($d \approx 200, 300$ ir 400 nm) ceriu legiruočių $\text{La}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{MnO}_3$ junginio plonųjų sluoksnių, užaugintų impulsinio lazerinio garinimo būdu ant SrTiO_3 padėklų, elektrinės varžos priklausomybės nuo temperatūros, išmatuotos keturių elektrodų būdu, leidžiant išilgai bandinio paviršiaus nuolatinę ($I \approx 0,1$ mA) srovę, pateiktos 3.2 paveiksle.



3.2 pav. Skirtingo storio ($d \approx 200, 300$ ir 400 nm) epitaksinių LCeMO plonųjų sluoksnių, užaugintų ant SrTiO_3 (100) padėklų, varžos priklausomybė nuo temperatūros, esant $B = 0$ (pilnaviduriai trikampiai) ir $B = 1$ T magnetiniam laukui (punktyrinė linija).

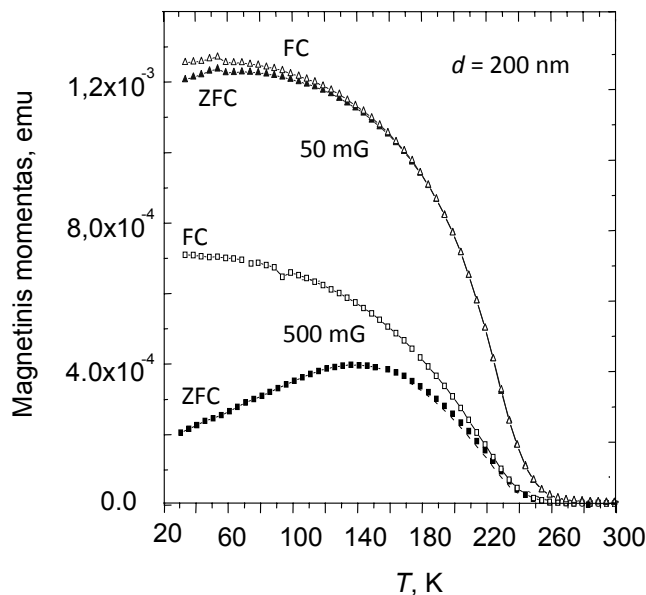
Tų pačių $\text{La}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{MnO}_3$ sluoksnių magnetovaržos ($B = 1$ T) priklausomybės nuo temperatūros parodytos 3.3 paveiksle. Matome, kad plonųjų LCeMO sluoksnių tiek elektrinės varžos, tiek ir magnetovaržos vertės priklauso nuo sluoksnio storio. Šie tyrimai parodė, kad skirtingai nuo daugelio p -tipo manganitų (pvz., LCaMO, LSrMO)



3.3 pav. Skirtingo storio ($d \approx 200, 300$ ir 400 nm) plonųjų epitaksinių LCeMO sluoksnių, užaugintų ant SrTiO_3 padėklų, magnetovaržos priklausomybė nuo temperatūros ($B = 1$ T).

mažėjant sluoksnio storiui LCeMO fazinio virsmo temperatūra T_C didėja nuo 230 K ($d \approx 400$ nm) iki 250 K ($d \approx 200$ nm). Šis rezultatas atitinka literatūroje pateiktus, ant kitų padėklų užaugintų LCeMO sluoksnių, tyrimų rezultatus. Pavyzdžiui, tiriant ant LaAlO_3 padėklų užaugintus bandinius, buvo nustatyta, kad, mažinant storį nuo 310 iki 50 nanometrų, LCeMO/LAO bandinių Kiuri temperatūra auga nuo 245 K iki 265 K [84]. Tuo tarpu daugelio kitų manganitų plonųjų sluoksnių, pvz., LCaMO arba LSrMO bandinių, Kiuri temperatūra, mažinant sluoksnio storį, mažėja [85].

3.4 paveiksle pavaizduotos $\text{La}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{MnO}_3 / \text{SrTiO}_3(100)$ sluoksnio įmagnetėjimo verčių priklausomybės nuo temperatūros bandinius šaldant, kai $B = 0$), taip pat įjungus magnetinį lauką $B = 50$ mG ir 500 mG). Visi šie matavimai buvo atlikti Lisabonos universitete naudojant SQUID magnetometrą.



3.4 pav. $\text{La}_{0.67}\text{Ce}_{0.33}\text{MnO}_3 / \text{SrTiO}_3$ sluoksnių ($d \approx 200$ nm) įmagnetėjimas silpname magnetiniame lauke ($B = 50$ ir 500 mG), išmatuotas šaldant bandinius magnetiniame lauke (FC) ir išjungus magnetinį lauką (ZFC).

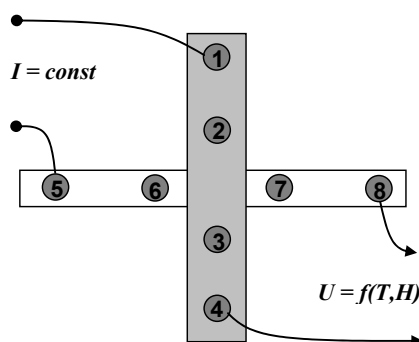
3.2. Dvisluoksnių $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3 / \text{La}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{MnO}_3$ darinių gaminimas

Formuojant diodinę p -LCaMO/ n -LCeMO sandūrą iš pradžių buvo užauginamas apatinis $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$. Šis sluoksnis buvo užaugintas impulsinio

lazerinio garinimo būdu (ILG) ant kristalinio suderintų gardelių SrTiO₃(100) padėklo. Savo kristaline sandūra, elektrinėmis ir magnetinėmis savybėmis jis buvo panašus į tos pačios cheminės sudėties ir panašiomis sąlygomis impulsinio lazerinio garinimo būdu anksčiau išaugintus plonuosius La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ sluoksnius [24]. La_{2/3}Ce_{1/3}MnO₃ sluoksnis buvo auginamas ant anksčiau užauginto La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ sluoksnio paviršiaus prieš tai ištraukus pastarąjį iš vakuuminės kameros į orą. Tiek vieno, tiek ir kito manganito sluoksniams auginti buvo naudojami pačių susisintetinti keraminiai disko formos (3 cm skersmens) LCeMO ir LCaMO taikiniai, kuriuose La : Ce ir La : Ca atomų santykis buvo 3 : 1. Yra žinoma, kad manganitams aukščiausia virsmo temperatūra pasiekama stochiometriniais (pilnai deguonies prisotintiems bandiniams). Todėl po kiekvieno sluoksnio auginimo bandiniai buvo prisotinami deguonimi lėtai aušinant juos deguonies atmosferoje nuo auginimo (750 °C) iki kambario temperatūros.

Rentgeno difrakcijos spektrai parodė, kad šiame darbe tyrinėjami LCaMO / LCeMO darinį sudarantys La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ ir La_{2/3}Ce_{1/3}MnO₃ plonieji sluoksniai, užauginti ant SrTiO₃ ($a = 0,3905$ nm) padėklų, yra epitaksiniai. O plonųjų LCaMO ir LCeMO sluoksnių, sudarančių šį darinį, pseudokubinio elementariojo narvelio neplokštuminiai (off-plane) gardelės parametrai, nustatyti iš XRD matavimų, yra, atitinkamai, $\approx 0,387$ nm ir $\approx 0,394$ nm.

Elektriniais matavimams atlikti buvo gaminami kryžiaus geometrijos LCaMO / LCeMO dariniai. Viršutinis juostelės formos LCeMO sluoksnis, kurio plotis ≈ 1 mm, storis $d \approx 200$ nm, buvo auginamas lazerinio garinimo būdu 750 °C



3.5 pav. LCaMO / LCeMO sandūros kryžiaus geometrija. Baltos spalvos apatinė juostelė - LCaMO, pilkos spalvos viršutinė - LCeMO. Skaičiais paveiksle pažymėti matavimams naudojami Ag elektrodai.

temperatūroje ant 200 μm pločio LCaMO juostelės ($d \approx 200$ nm), kuri buvo suformuota, naudojant optinę litografiją ir cheminį medžiagos ėsdinimą specialiai parinktame elektrolite. Prieš atliekant elektrinius matavimus ant manganitų juostelių pro diafragmą (kaukę) magnetroninio dulkinimo būdu buvo nusodinamos Ag dangos, kurios užtikrino mažos kontaktinės varžos ominių elektrodus.

Pagaminto darinio ir pasirinkta matavimo elektrodų geometrija pavaizduota 3.5 paveiksle. Tokia juostelių geometrija įgalino išmatuoti tiek atskirų plonųjų sluoksnių elektrinę varžą, tiek iširti sandūrų tarp skirtingų manganitų sluoksnių elektrines savybes.

3.5 paveiksle parodyta elektrinės varžos tarp dviejų manganitų sluoksnių matavimui naudota 4 elektrodų geometrija. Srovei I tekant tarp 1 ir 5 elektrodų ir matuojant įtampą U tarp 4 ir 8 elektrodų LCaMO/LCeMO skiriamosios ribos elektrinė varža R_j buvo įvertinama iš sąryšio:

$$R_j = U_{48} / I_{15}.$$

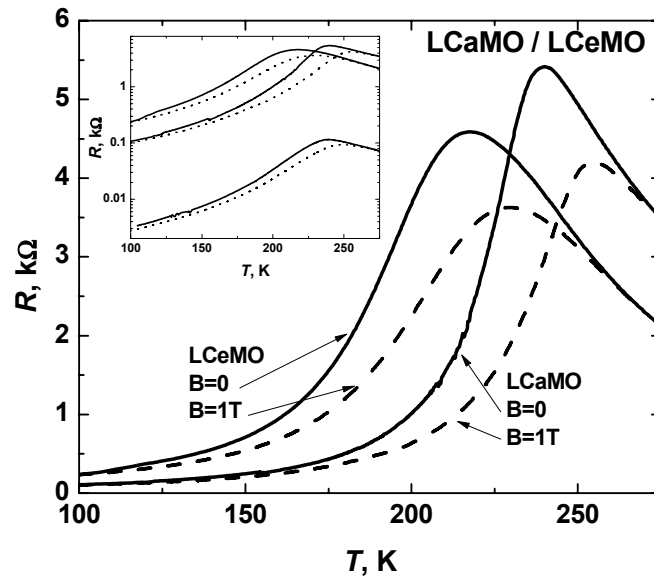
Atskirų manganitų sluoksnių elektrinė varža buvo matuojama naudojant 2 (pvz., 1 ir 2 arba 5 ir 6) arba 4 elektrodus. Pastaruoju atveju, tiriant apatinį LCaMO sluoksnį, srovė tekėjo tarp 5 ir 8, o įtampa buvo matuojama tarp 6 ir 7 elektrodų, tuo tarpu viršutinis LCeMO sluoksnis buvo tiriamas nuostoviąją srovę leidžiant išilgai sluoksnio tarp 1 ir 4, o įtampą matuojant tarp 2 ir 3 elektrodų.

3.3. LCaMO / LCeMO sandūros elektrinės savybės

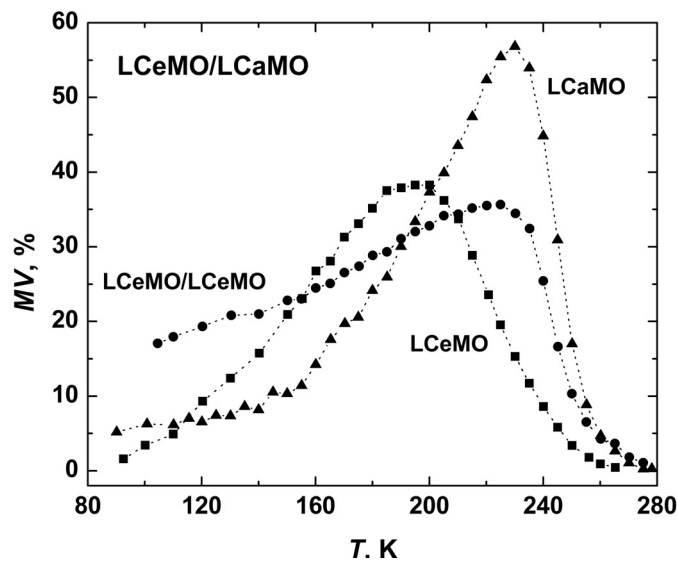
Atskirų LCaMO / LCeMO sandūrą sudarančių sluoksnių elektrinės varžos priklausomybės nuo temperatūros, išmatuotos dviejų elektrodų būdu, parodytos 3.6 paveiksle. Iš šio paveikslo matome, kad LCaMO sluoksnio elektrinė varža buvo šiek tiek didesnė, be to, sprendžiant pagal varžos maksimumo padėtį temperatūros skalėje, šio sluoksnio PM - FM virsmo temperatūra ($T_C \approx 235$ K) buvo aukštesnė lyginant su viršutinio LCeMO sluoksnio virsmo temperatūra ($T_C \approx 210$ K).

Iš 3.6 paveikslo intarpo matyti, kad LCeMO / LCaMO sandūros elektrinė varža buvo gerokai mažesnė už atskirų sluoksnių elektrinę varžą. Pastebėsime, kad sandūros elektrinė varža buvo didžiausia, kai $T = 215$ K, t. y. ši vertė yra mažesnė už

apatinio LCaMO sluoksnio ($T = 235$ K) ir nežymiai aukštesnė už viršutiniojo LCeMO ($T = 210$ K) sluoksnio virsmo temperatūrą.



3.6 pav. LCaMO / LCeMO darinio atskirų plonųjų sluoksnių ir sandūros (žr. apatinę kreivę intarpe) elektrinės varžos priklausomybės nuo temperatūros, išmatuotos, kai $B = 0$ ir įjungus magnetinį lauką $B = 1$ T.



3.7 pav. LCaMO / LCeMO heteostrukūros (atskirų plonųjų sluoksnių ir sandūros) neigiamos magnetovaržos priklausomybės nuo temperatūros ($B = 1$ T).

Įvertinus LCaMO / LCeMO sandūros savitąją varžą ($\rho_{\text{LCaMO/LCeMO}} \approx 3 \Omega\text{cm}$) ir sulyginus su ją sudarančių plonųjų sluoksnių savitosios varžos ($\rho_{\text{LCaMO}} \approx 4,4 \text{ m}\Omega\text{cm}$,

$\rho_{\text{LCeMO}} \approx 18,6 \text{ m}\Omega\text{cm}$) vertėmis, galima daryti išvadą, kad skiriamosioje riboje tarp LCaMO ir LCeMO sluoksnių susidaro didelės varžos tarp sluoksnių.

Atskirų sluoksnių ir pačios sandūros elektrinės varžos matavimai magnetiniame lauke ($B = 1 \text{ T}$) parodė, kad palyginti didelėmis magnetovaržos vertėmis pasižymi ne tik atskiri manganitų sluoksniai, bet ir pati sandūra, susidariusi tarp skirtingų manganitų sluoksnių (žr. 3.7 pav.).

Iš šio paveikslo matyti, kad $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ sluoksnis parodė didžiausią (apie 57 %) magnetovaržos vertę, esant 235 K temperatūrai, o $\text{La}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{MnO}_3$ sluoksnis – apie 39 %, kai $T = 200 \text{ K}$.

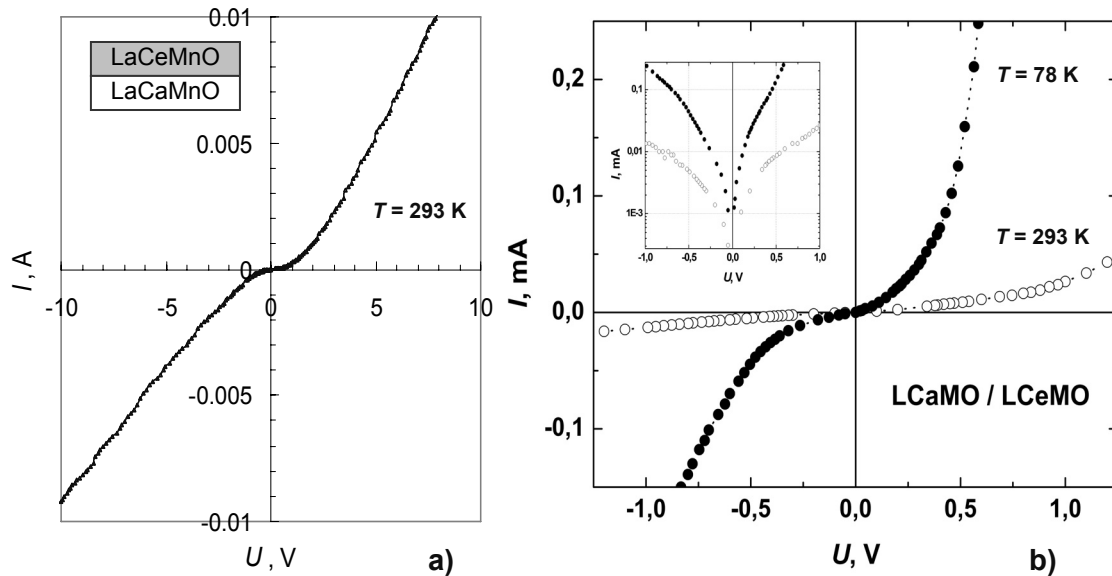
Tiriamosios manganitų sandūros magnetovaržos priklausomybė nuo temperatūros skyrėsi nuo atskirų sluoksnių magnetovaržos priklausomybių tuo, kad sandūros magnetovaržos smailė buvo nepalyginamai labiau išplitusi ir nusitęsusi į žemų temperatūrų sritį. Skirtingai nuo atskirų sluoksnių magnetovaržos smailių, stebimų gana siauroje temperatūrų srityje, sandūros magnetovaržos vertės, siekiančios nuo 36 % iki 25 %, buvo išmatuotos gana plačiame temperatūrų ruože (nuo 225 K iki 170 K).

3.7 paveiksle pateikti tyrimo rezultatai buvo patvirtinti kelių kitų grupių paskelbtuose darbuose. Štai pvz., darbe [64] buvo pastebėta, kad panašių sandūrų tarp skirtingų manganitų sluoksnių magnetovarža, skirtingai nuo atskirų sluoksnių magnetovaržos, gali pasireikšti plačiame temperatūrų ruože netgi gerokai žemiau manganito virsmo temperatūros

Palyginti mažos LCaMO / LCeMO sandūros elektrinės varžos vertės verčia abejoti puslaidininkinio diodo $p-n$ sandūrą atitinkančiu potencialo barjero egzistavimu tiriamojoje sandūroje tarp Ca ir Ce legiruotų manganitų. Todėl aukščiau pateikti tyrimų duomenys nepatvirtina, kad mūsų darbe užaugintas ceriu legiruotas plonasis sluoksnis galėtų pasižymėti ne skyliniu, o elektroniniu laidumu.

3.4. LCaMO / LCeMO sandūros $U - I$ charakteristikos

3.8 paveiksle parodytos $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3 / \text{La}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{MnO}_3$ sandūros voltamperinės charakteristikos, išmatuotos šiame darbe kambario ($T = 293 \text{ K}$) ir skysto azoto ($T = 78 \text{ K}$) temperatūrose.



3.8 pav. LCaMO / LCeMO sandūros voltamperinės charakteristikos, išmatuotos kambario ir skysto azoto temperatūrose.

3.8 a paveiksle parodyta $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3 / \text{La}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{MnO}_3$ sandūros voltamperinės charakteristika 293 K temperatūroje įtampai kintant plačiame diapazone (nuo -10 V iki 10 V). Matome, kad voltamperinė charakteristika yra netiesinė tik esant palyginti mažoms įtampos vertėms $U < 1$ V, tuo tarpu likusioje dalyje galioja tiesinė $I = f(U)$ priklausomybė (Omo dėsnis). 3.8 b paveiksle tiesinėje bei pusiau logaritminėje skalėse (žr. intarpą) pavaizduotos netiesinė voltamperinės charakteristikos dalį atitinkančios $I = f(U)$ priklausomybės, išmatuotos 293 K ir 78 K temperatūrose.

Analizuodami eksperimentinius duomenis, pateiktus 3.8 paveiksle, galime pastebėti, kad pateiktos voltamperinės charakteristikos tiek kambario, tiek ir skysto azoto temperatūroje, nors ir yra šiek tiek nesimetrinės (pakeitus srovės kryptį į priešingą), tačiau nepasižymi puslaidininkiniam diodui būdingomis lyginimo savybėmis. Joms paaiškinti, mūsų nuomone, netinka $p - n$ sandūros modelis. Tačiau, darant prielaidą, kad $\text{La}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{MnO}_3$ sluoksnis, kaip ir Ca, Sr ar Ba legiruotų manganitų sluoksniai, pasižymi skyliniu (p -tipo) elektroniniu laidumu, tenka pripažinti, kad tiek vieno, tiek ir kito manganito elektrinės savybės prie pat ribojančio paviršiaus (nors ir kelių atominių narvelių atstumu) gali būti gerokai pasikeitusios. Tokių elektrinių savybių pasikeitimą gali lemti vidinis elektrinis laukas, atsiradęs dėl nevienodų išlaisvinimo darbų, o taip pat įtempiai, susidarę riboje tarp dviejų manganitų sluoksnių, esant nedideliam gardelių konstantų skirtumui. Veikiant šiems

laukams prie skiriamosios ribos gali įvykti ne tik gardelės defektų (vakansijų), bet ir Ca bei Ce jonų persiskirstymas. Negalima atmesti ir galimybės, kad Ce jonai susidarius tam tikroms sąlygoms gali keisti savo valentingumą (Ce^{4+} , Ce^{3+} ar Ce^{2+}).

Atsižvelgdami į aukščiau pateiktus samprotavimus, šiame darbe gautus rezultatus: a) 3.6 paveiksle pateiktą $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3 / La_{2/3}Ce_{1/3}MnO_3$ sandūros elektrinės varžos priklausomybę nuo temperatūros, b) 3.7 paveiksle pateiktą tiriamosios sandūros magnetovaržos priklausomybę nuo temperatūros ir c) 3.8 paveiksle matomas netiesines voltamperines charakteristikas ir jų priklausomybę nuo temperatūros mes aiškiname tuo, kad riboje tarp dviejų skirtingų manganitų sluoksnių technologinio proceso metu susidaro krūvininkais nuskurdinta didelės varžos sritis. Tokiu atveju eksperimentiškai nustatytą LCaMO / LCeMO sandūros voltamperinių charakteristikų netiesiškumą mažų įtampų srityje gali lemti krūvininkų tuneliavimas pro minėtą dielektrinį barjerą arba Pulo Frenkelio (Pool Frenkel) teorijoje numatoma šuolio tarp lokaliųjų būsenų tikimybės priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprumo [79].

3.5. Pagrindiniai skyriaus rezultatai ir išvados

1. Tyrimais patvirtinta, kad ant kristalinių $SrTiO_3(100)$ ir $NdGaO_3(100)$ padėklų užaugintų epitaksinių $La_{2/3}Ce_{1/3}MnO_3$ sluoksnių fazinio PM - FM virsmo temperatūra priklauso nuo storio.
2. $La_{2/3}Ce_{1/3}MnO_3 / La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ sandūros, pagamintos auginant $La_{2/3}Ce_{1/3}MnO_3$ sluoksnius ant prieš tai paruoštų $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ sluoksnių, pasižymi magnetiniu lauku valdomomis elektrinėmis savybėmis. Didžiausia tokios sandūros varža (apie $3 \Omega cm$) išmatuota 215 K temperatūroje, t.y. netoli LCaMO ir LCeMO sluoksnių PM - FM fazinio virsmo temperatūrų.
3. Nustatyta, kad $La_{2/3}Ce_{1/3}MnO_3 / La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ sandūra, kaip ir atskiri ją sudarantys sluoksniai, pasižymi didelėmis magnetovaržos vertėmis, tačiau skirtingai nuo atskirų $La_{2/3}Ce_{1/3}MnO_3$ ir $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ sluoksnių, didelės sandūros magnetovaržos vertės, siekiančios nuo 36 % iki 25 % buvo išmatuotos gana plačiame temperatūrų ruože (nuo 225 K iki 170 K).

4. Tyrimo rezultatai nepatvirtino literatūroje išsakytos nuomonės, kad Ce jonais legiruoto $\text{La}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{MnO}_3$ junginio sluoksniams būdingas elektroninis laidumas.
5. Tiriamosios $\text{La}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{MnO}_3 / \text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ sandūros elektrinės savybės (žymiai didesnė, negu atskirų sluoksnių savitoji varža) paaiškintos tuo, kad riboje tarp dviejų skirtingų manganitų sluoksnių susidaro krūvininkais nuskurdintas didelės elektrinės varžos tarpsluoksnis.
6. Netiesinės $\text{La}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{MnO}_3 / \text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ sandūros voltamperinės charakteristikos paaiškintos krūvininkų transportu pro natūraliai susidariusį dielektrinį tarpsluoksnį: jų tuneliavimu per minėtą barjerą arba dėl Pulo Frenkelio (Pool Frenkel) teorijoje numatomo šuolio tarp lokaliųjų būsenų tikimybės priklausomybės nuo elektrinio lauko stiprio.

4. MANGANITŲ $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3$ ($\text{A} \equiv \text{Ca, Ba, Ce}$) ir $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ SANDŪROS

Daugiasluoksnius darinius su manganitais tikimasi panaudoti įvairių naujų spintronikos prietaisų, pvz., tunelinių sukinių sklendžių, magnetinio lauko jutiklių, magnetinės atminties elementų taip pat jų matricų gaminimui. Todėl neatsitiktinai paskutiniaisiais metais įvairus daugiasluoksniai manganitų dariniai, kaip antai įvairialytės sandūros, sudarytos tarp įvairių manganitų plonųjų sluoksnių ir laidžiųjų n - SrTiO_3 ar n - Si padėklų, susilaukia vis daugiau tyrinėtojų dėmesio. Vis tiktai pirmieji tokių darinių tyrimai parodė, kad jų elektrinės savybės gali labai priklausyti nuo gamavimo sąlygų. Kita vertus, patys manganitai yra gana sudėtingos medžiagos, o jų elektroninė struktūra bei elektrinės savybės kol kas nėra taip gerai ištirtos kaip tradicinių Si, Ge ar GaAs puslaidininkių. Aprašant aukščiau nurodytų manganitų darinių elektrines savybes, dažnai pasitelkiami modeliai, kurie iki šiol buvo sėkmingai taikomi metalo-puslaidininkio kontakto ar puslaidininkių p - n sandūrų, taip pat įvairialyčių sandūrų, savybėms aprašyti [86]. Tačiau šie modeliai ne visada tinka įvairialyčių manganitų dariniams ir, todėl, siekiant išaiškinti reiškinius, vykstančius manganitų dariniuose, kyla poreikis kurti naujus modelius ir atlikti papildomus eksperimentinius tyrimus.

4.1. Plonųjų manganitų sluoksnių auginimas ir tyrimas

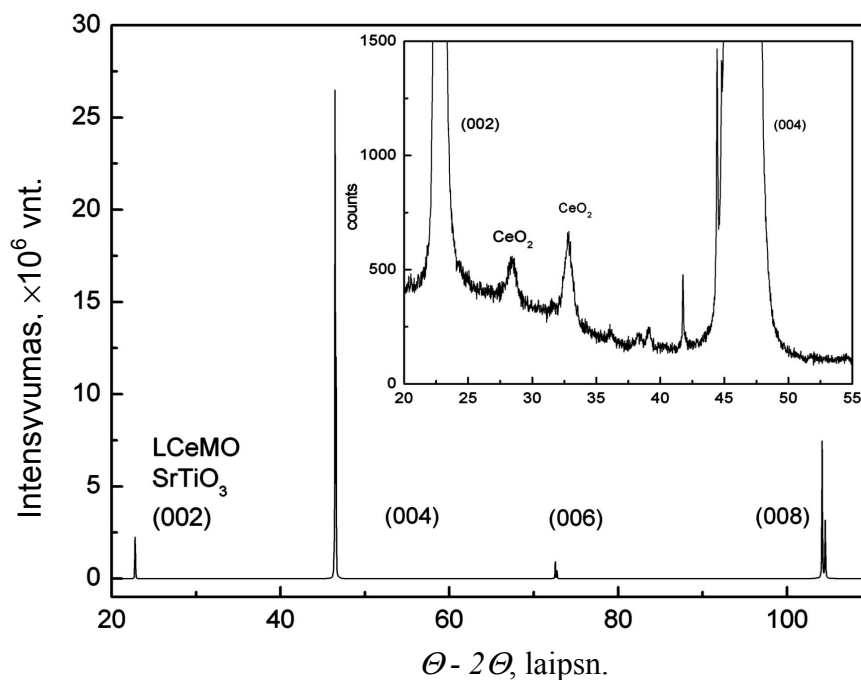
Tyrimams buvo pasirinkti trys skirtingi mangano oksidai: $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($A \equiv \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Ce}$, o $x = 0,33$), kurių gardelėse trečdalis trivalenčių La jonų buvo pakeista antros grupės divalenčiais (Ca ir Ba) jonais, arba keturvalenčiu ceriu. Plonieji manganitų sluoksniai buvo auginami magnetroninio dulkinimo (MD) ir impulsinio lazerinio garinimo (ILG) būdais ant įkaitintų (iki 750 °C temperatūros) monokristalinių Nb (0,1 wt%) legiruočių $\text{SrTiO}_3(100)$ padėklų. Abiem atvejais medžiagos garinimui (dulkinimui) naudojome mūsų laboratorijoje pagamintus tokios pačios (stechiometrinės) sudėties taikinius. Naudodami MD būdą, sluoksnius auginome Ar-O₂ (1:1) dujų aplinkoje, esant 12 ÷ 15 Pa daliniam deguonies slėgiui, o garindami Nd-YAG lazeriu 25 Pa deguonies atmosferoje. Lazerio impulso parametrai: impulso trukmė, pasikartojimo dažnis ir energija buvo atitinkamai 8 ns, 12,5 Hz ir 50 mJ.

Pasibaigus sintezei, norint užauginti stochiometrinius bandinius, toje pačioje vakuuminėje kameroje sluoksniai buvo papildomai kaitinami apie 0,5 h 750 °C temperatūroje esant padidintam deguonies slėgiui $p(\text{O}_2) \approx 10^5$ Pa, o vėliau lėtai ataušinami toje pačioje deguonies dujų aplinkoje (esant tokiam pačiam deguonies slėgiui) iki pat kambario temperatūros. Tiek vienu, tiek ir kitu būdu užauginti sluoksniai pasižymėjo lygiu veidrodiniu paviršiumi, o jų vidutinis storis kito nuo 150 nm iki 200 nm.

4.2. Kristalinė $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3$ sluoksnių sandara

Didelės energijos elektronų atspindžio (RHEED) bei Rentgeno spindulių difrakcijos (XRD) tyrimai parodė, kad LCaMO ir LBaMO sluoksniai, ant suderintų gardelių $\text{SrTiO}_3(100)$ ir $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ (0,1 wt%) padėklų auga epitaksiškai ir yra vienfaziai.

Išmatuoti LCeMO sluoksnių XRD spektrai (4.1 pav.) parodė, kad jie yra gana tobulai orientuoti, o jų kristalografinė <100> kryptis sutampa su atitinkamomis STO ir STON padėklų <100> kristalografinėmis kryptimis. Nežiūrint to, šių sluoksnių Rentgeno difrakcijos spektruose buvo aptikti papildomi atspindžiai.



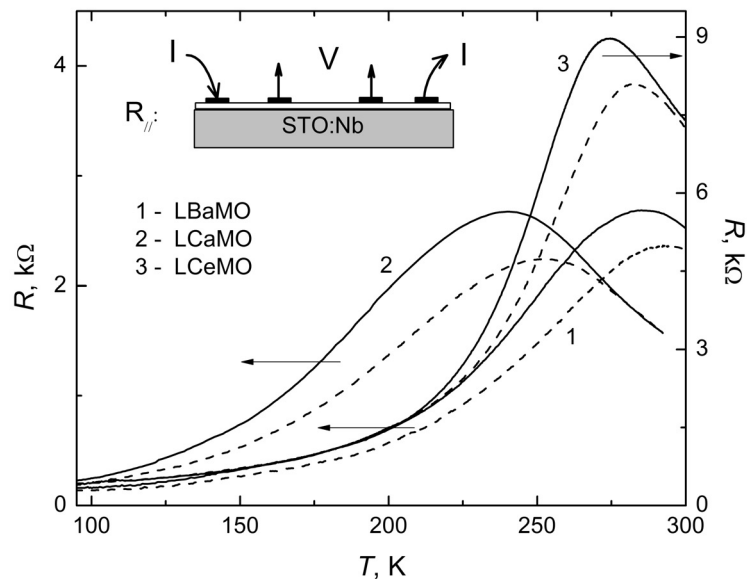
4.1 pav. LCeMO plonojo sluoksnio, užauginto ant STO padėklo Rentgeno $\theta - 2\theta$ difrakcijos spektras. Intarpe parodytas padidintas XRD spektro vaizdas, demonstruojantis silpnus CeO_2 smailes.

Detalesnė spektrų analizė parodė, kad papildomos Rentgeno difrakcijos smailes gali būti priskirtos CeO_2 kristalinei struktūrai. Įdomu pažymėti, kad CeO_2 gardelės konstanta yra 0,541 nm, o būdingasis atstumas tarp šios gardelės (110) plokštumų yra artimas būdingiesiems LCeMO junginio kristalinės gardelės atstumams tarp (001) plokštumų. Taigi galima daryti išvadą, kad 45° kampu orientuoti CeO_2 kristalitai galėtų augti epitaksiškai ant LCeMO ar STON kristalų (100) plokštumų. Kaip tik tokios orientacijos papildomos CeO_2 fazės egzistavimą stebėjo ir kitos grupės. Daugelis autorių, kaip pvz., Yanagida et al. [87], priskyre stebėtus papildomus Rentgeno difrakcijos refleksus būtent cerio oksidui. Gauti rezultatai parodo, kad auginant $\text{La}_{0,67}\text{Ce}_{0,33}\text{MnO}_3$ sluoksnį ant SrTiO_3 (100) ir laidžiųjų STON padėklų, susidaro ceriu nuskurdintas manganitas, kuriame stebimas nedidelis kiekis koherentiškai įaugusių pašalinės (CeO_2) fazės tarpų. Manoma, kad būtent Ce trūkumas LCeMO gardelėje sąlygoja ne laukiamą elektroninį, bet skylinį (*p*-tipo) elektrinį laidumą. Mūsų atliktais vertinimais abiem (MD, ILG) būdais pagamintuose LCeMO sluoksniuose pašalinės CeO_2 fazės kiekis buvo nežymus ($< 1\%$), lyginant su tos pačios sudėties keraminiais LCeMO bandiniais, kuriuose jis siekė $1 \div 2\%$.

4.3. $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3$ ($\text{A} \equiv \text{Ba, Ca, Ce}$) sluoksnių elektrinės varžos ir magnetovaržos tyrimas

Užaugintų sluoksnių elektrinės varžos (ir magnetovaržos) tyrimams atlikti ant jų paviršiaus pro specialią diafragmą MD būdu buvo užgarinami reikalingi elektrodai - $(2 \times 2 \text{ mm}^2)$ ploto ir $2 \div 5 \text{ }\mu\text{m}$ storio Ag dangos. Elektrinės varžos ir magnetovaržos matavimai buvo atliekami keturių elektrodų būdu, leidžiant išilgai tiriamųjų sluoksnių nuostoviają $I \cong 0,01 \text{ mA}$ srovę.

4.2 paveiksle ištisine linija pavaizduotos $\text{La}(\text{Ba, Ca, Ce})\text{MnO}$ sluoksnių $R_{//} = f(T)$ priklausomybės, išmatuotos be magnetinio lauko, tuo tarpu punktyrinės linijos parodo atitinkamas $R_{//} = f(T)$ priklausomybes, esant magnetiniam laukui, kurio $B = 1 \text{ T}$. Šiems matavimams atlikti naudotų Ag elektrodų geometrija parodyta 4.2 paveikslo intarpe.

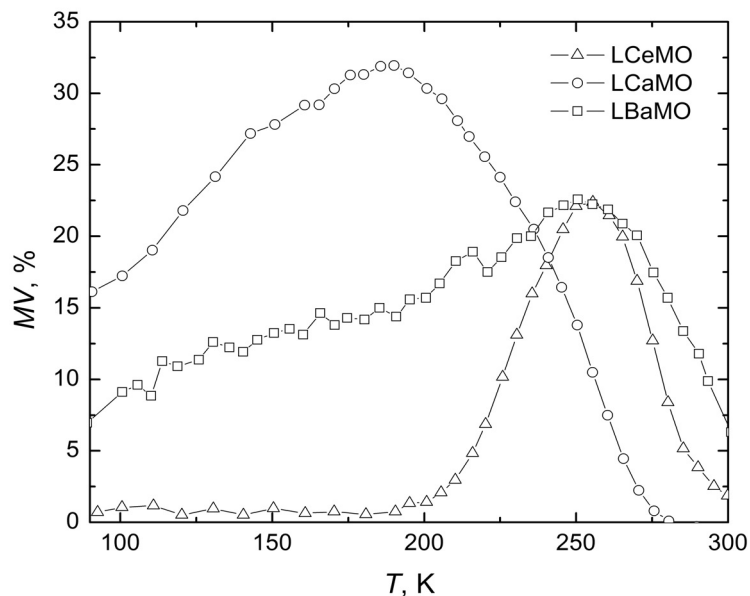


4.2 pav. $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ (1), $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ (2) ir $\text{La}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{MnO}_3$ (3) plonųjų sluoksnių ($d \approx 200 \text{ nm}$), užaugintų ant $\text{SrTiO}_3 : \text{Nb}$ (100) padėklų, elektrinės varžos priklausomybė nuo temperatūros. Punktyrinės linijos rodo tas pačias priklausomybes, esant magnetiniam laukui $B = 1 \text{ T}$.

$R(T)$ priklausomybės su aiškiai matomomis elektrinės varžos smailėmis $230 \div 280 \text{ K}$ temperatūrų ruože, pateiktos 4.2 paveiksle, yra būdingos daugeliui panašios kristalinės kokybės (epitaksiniam) manganitų sluoksniams, užaugintiems ant SrTiO_3 , NdGaO_3 ir kt. suderintų gardelių padėklų.

Pažymėtina, kad mūsų užauginti LCeMO sluoksniai, palyginus su LCaMO ir LBaMO sluoksniais, pasižymėjo kelis kartus aukštesnėmis varžos vertėmis: LBaMO ir LCaMO sluoksnių didžiausios $R_{//}$ vertės siekė 2,5 k Ω , tuo tarpu LCeMO - $R_{//} \approx 9$ k Ω .

Charakteringos išmatuotų $R_{//} = f(T)$ kreivių formos ir būdingas gana žymus bandinių elektrinės varžos sumažėjimas (neigiamoji magnetovarža) įjungus magnetinį lauką rodo, jog visi šie sluoksniai pasižymi faziniu feromagnetikas–paramagnetikas (FM - PM) virsmu. Gana aukštos LBaMO, LCaMO ir LCeMO sluoksnių FM-PM virsmo Kiuri temperatūrų vertės (atitinkančios varžos maksimumo padėtis ties 280 K, 250 K ir 275 K, atitinkamai) rodo, jog visi šiame darbe užauginti manganitų sluoksniai yra prisotinti deguonimi, o jų cheminė sudėtis yra artima stochiometrinei.



4.3 pav. $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{MnO}_3$ ir $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$ plonųjų sluoksnių, užaugintų ant $\text{SrTiO}_3 : \text{Nb}$ padėklų, magnetovaržos (kai $B = 1$ T) priklausomybė nuo temperatūros.

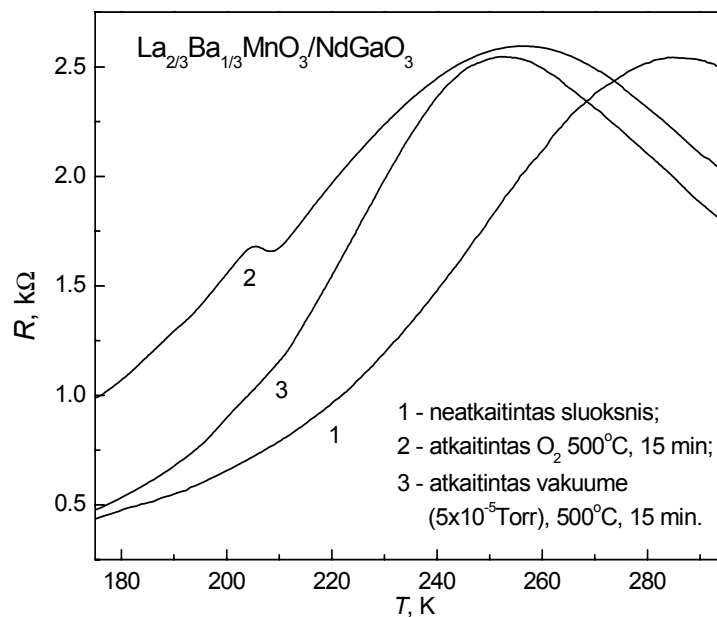
Tiriamųjų LBaMO, LCaMO ir LCeMO sluoksnių magnetovaržos vertės (įjungus magnetinį lauką, kurio $B = 1$ T), pateiktos 4.3 paveiksle. Pažymėtina, kad LCeMO sluoksniams didelės magnetovaržos vertės ($> 10\%$) buvo išmatuotos tik palyginti siaurame temperatūrų ruože ties (Kiuri temperatūra), kai tuo tarpu LBaMO ir LCaMO sluoksniams tokios pat MR vertės buvo išmatuotos kur kas platesniame temperatūrų ruože, t. y. nuo šių sluoksnių FM - PM temperatūros iki pat skysto azoto ($T_n = 78$ K) temperatūros. Šie magnetovaržos tyrimai rodo, jog LCeMO sluoksnių kristalinė struktūra turėtų būti tobula, tuo tarpu didelės LBaMO ir LCaMO sluoksnių

magnetovaržos vertės žemoje temperatūroje galėtų būti siejamos su defektine sluoksnių sandara, t. y. galimais įtempiais, struktūros defektais ir galimu tunelinio srovės tekėjimu tarpkristalinėse ribose.

Tiriant sluoksnių terminį stabilumą buvo nustatyta, kad bariu legiruoti LBaMO sluoksniai pasižymi ypatingu terminiu stabilumu. Iš tikrųjų, šių sluoksnių elektrinė varža, o taip pat ir jų FM-PM virsmo temperatūros vertės palyginti nedaug keitėsi kaitinant bandinius $400 \div 750 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje tiek deguonyje ($p_{O_2} = 10 \div 20 \text{ Pa}$), tiek ir vakuume (žr. 4.4 pav.).

Pakaitinus LCaMnO sluoksnius vakuume jų elektrinė varža padidėdavo keletą kartų, o būdingoji FM - PM virsmo temperatūra T_c gana žymiai pasislinkdavo į žemų temperatūrų sritį (iki $100 \div 120 \text{ K}$).

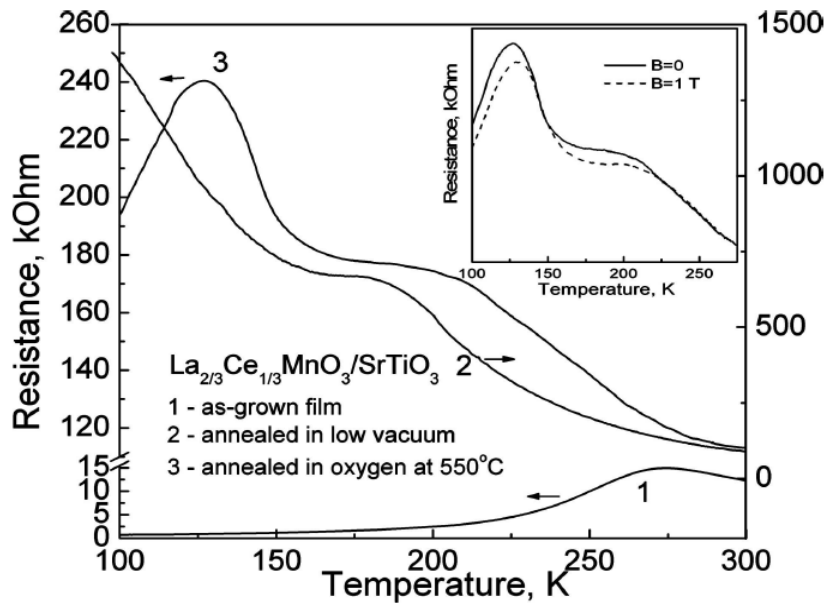
Papildomai kaitinant vakuume LCeMO sluoksnius jų T_c vetės taip pat pasislinkdavo į žemesnių temperatūrų pusę. Tuo tarpu pakaitinus šiuos sluoksnius aukštesnėje temperatūroje (mūsų tyrimuose virš $500 \text{ }^\circ\text{C}$) tiek deguonies atmosferoje,



4.4 pav. Kaitinimo deguonyje ir vakuume įtaka LBaMO sluoksnio ($d = 200 \text{ nm}$), užauginto ant NGO padėklo, elektrinės varžos priklausomybės nuo temperatūros.

tiek ir vakuume jų varžos priklausomybėje nuo temperatūros buvo pastebėtas papildomas $R(T)$ maksimumas žemų temperatūrų srityje ($T = 100 \div 150 \text{ K}$) (žr. 4.5 pav.). Įdomu tai, kad šioje temperatūrų srityje, t. y. ties papildomu $R(T)$ maksimumu, minėtiems sluoksniams buvo išmatuotos gana didelės magnetovaržos vertės (žr. 4.5 pav. intarpa). Papildomo elektrinės varžos maksimumo atsiradimas

kaitinamuose LCeMO sluoksniuose ir magnetovaržinių savybių išryškėjimas žemų temperatūrų srityje rodo, jog tiriamieji bandiniai tampa nehomogeniški - juose kaitinimo metu susidaro dviejų rūšių sritys, turinčios skirtingas FM - PM fazinio virsmo temperatūras ($T_{C1} \approx 200 \div 230$ K ir $T_{C2} \approx 110 \div 130$ K).

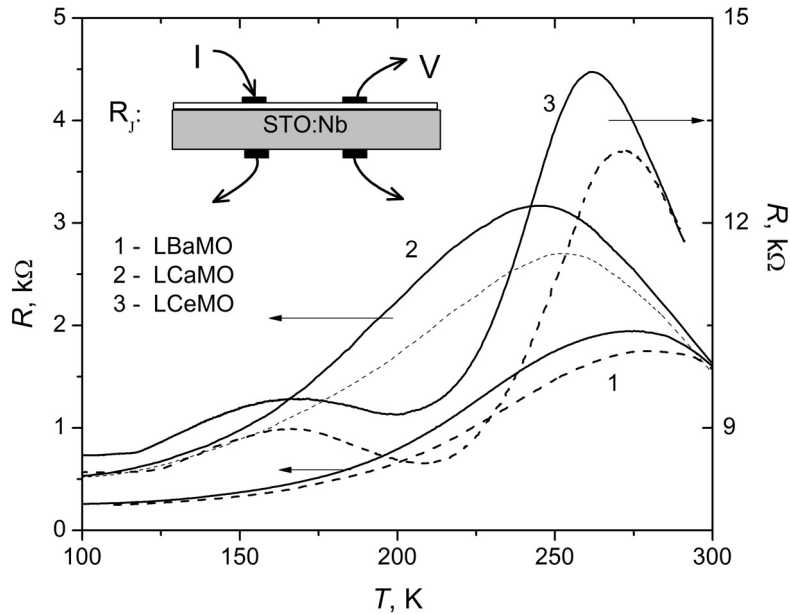


4.5 pav. Kaitinimo deguonyje ir vakuume įtaka LCeMO sluoksniui ($d = 200$ nm), užauginto ant STO padėklo, elektrinės varžos priklausomybei nuo temperatūros.

Iš 4.5 pav. matyti, kad sritys, kurioms atitinka žemesnė FM - PM fazinio virsmo temperatūra (T_{C2}), pasižymi didesnėmis varžos vertėmis. Pastarąsias, matyt, lemia sumažėjusi krūvininkų koncentracija, kurią mes siejame su deguonies arba cerio koncentracijos pokyčiais kaitinamuose bandiniuose, esant nestabiliai Ce jonų būsenai.

4.4. $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3 / \text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ ($A \equiv \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Ce}$) sandūrų elektrinės varžos ir magnetovaržos tyrimas

Skirtingai nuo aukščiau aprašytų tyrimų šiame skyriuje pagrindinis dėmesys buvo kreipiamas ne į atskirų sluoksnių, o į p - n sandūrų, susidariusių tarp lantano manganitų sluoksnių ir elektrai laidaus n - $\text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ padėklo, savybes.



4.6 pav. LLaMO / STON, LCaMO / STON ir LCeMO / STON sandūrų varžos R_{\perp} , išmatuotos srovei tekant statmenai sluoksniams, kai $B = 0$ (ištininė linija) ir $B = 1$ T (brūkšninė linija).

$\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3 / \text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ ($\text{La} \equiv \text{Ba}, \text{Ca}$ ir Ce) $p - n$ sandūrų elektrinės varžos (R_{\perp}) matavimui buvo atliekami keturių elektrodų būdu, leidžiant nuostoviąją $I \cong 0,01$ mA srovę statmenai bandinio paviršiui. Šiems matavimams naudota kontaktų geometrija parodyta 4.6 paveikslo intarpe. Nesunku pastebėti, kad šiuo atveju matuojamoji įtampa U susideda iš trijų sudėtinių dalių: $U = U_{\text{LAMO}} + U_{p-n} + U_{\text{STON}}$, čia U_{LAMO} , U_{p-n} ir U_{STON} yra, atitinkamai, įtampos kritimas manganito sluoksnyje, $p - n$ sandūroje ir tūriniame STON padėkle. Tyrimai parodė, kad visais atvejais (esant pasirinktam Ag elektrodų plotui $S_{\text{Ag}} \cong 4 \text{ mm}^2$) galioja sąryšis $U_{\text{LAMO}} + U_{\text{STON}} \ll U_{p-n}$, todėl toliau analizuojant tyrimų rezultatus buvo daroma prielaida, kad visa matuojamoji įtampa U yra susijusi su įtampos kritimu $p - n$ sandūroje.

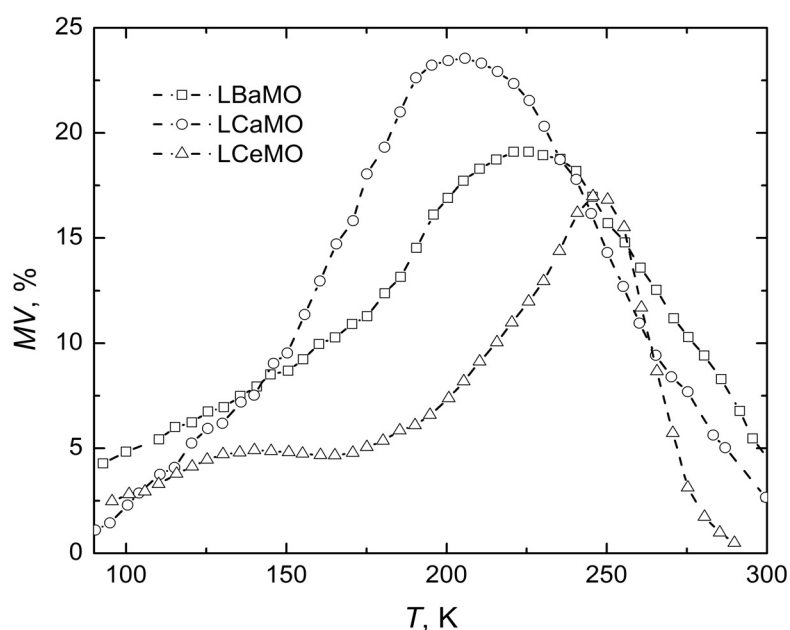
4.6 pav. ištininė linija pavaizduotos $\text{La}(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Ce})\text{MnO} / \text{STON}$ sandūrų $R_{\perp}(T)$ priklausomybės be magnetinio lauko, o brūkšninė linija parodytos tokios pačios $R_{\perp}(T)$ priklausomybės magnetiniame ($B = 1$ T) lauke.

Iš 4.6 pav. matome, kad $\text{La}(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Ce})\text{MnO} / \text{STON}$ $p - n$ sandūrų elektrinės varžos $R_{\perp}(T)$ priklausomybės savo išvaizda yra panašios į anksčiau 4.2 pav. pateiktas plonųjų $\text{La}(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Ce})\text{MnO}$ sluoksnių $R_{\parallel}(T)$ priklausomybes. Visų tyrinėtų $p - n$ sandūrų elektrinė varža iš pradžių, mažinant temperatūrą nuo 300 K, didėjo, tačiau

toliau, bandinius šaldant, buvo pasiekiami maksimali varžos vertė ties T_m temperatūra. Toliau žeminant temperatūrą R_{\perp} vertės pradėdavo mažėti. Įdomu tai, kad LBaMO / STON, LCaMO / STON ir LCeMO / STON sandūroms išmatuotos T_m reikšmės (275 K, 240 K ir 260 K) buvo mažesnės, lyginant su atitinkamoms LBaMO, LCaMO ir LCeMO sluoksnių FM - PM virsmo temperatūros vertėms (280 K, 250 K ir 275 K) (žr. 4.2 pav.)

Pastebėsime, kad p - n sandūros su ceriu legiruoto manganito sluoksniais, pasižymėjo kelis kartus didesnėmis R_{\perp} vertėmis, palyginus su LCaMO / STON ir LBaMO / STON p - n sandūromis.

Taip pat atkreipiame dėmesį į 4.6 pav. aiškiai matomą papildomą LCeMO / STON p - n sandūros elektrinės varžos anomaliją ties $T \approx 160$ K, kurią, greičiausiai, galima paaiškinti fazių atsiskyrimu ir deguonimi nuskurdinto ar nepakankamai legiruoto junginio susidarymu LCeMO sluoksnyje ties riba su padėklu [30].



4.7 pav. LBaMO / STON, LCaMO / STON ir LCeMO / STON p - n sandūrų magnetovaržos priklausomybės nuo temperatūros, esant $B = 1$ T magnetiniam laukui.

4.7 paveiksle parodytos LBaMO / STON, LCaMO / STON ir LCeMO / STON p - n sandūrų magnetovaržos vertės, apskaičiuotos iš aukščiau 4.6 paveiksle pateiktų $R_{\perp}(T)$ priklausomybių. Lygindami magnetovaržos duomenis, pateiktus 4.7 paveiksle,

su atitinkamais sandūrų varžos duomenimis (4.6 pav.) matome, kad didžiausios sandūrų magnetovaržos vertės buvo išmatuotos, kai bandinių temperatūra buvo šiek tiek žemesnė lyginant su atitinkamomis temperatūrų T_m vertėmis, atitinkančiomis maksimalias sandūrų elektrinės varžos vertes.

LCeMO / STON sandūrai, skirtingai nuo panašių LBaMO / STON ir LCaMO / STON sandūrų, žemų temperatūrų (120 ÷ 150 K) srityje (4.7 pav.) matome papildomą magnetovaržos maksimumą, kuris atitinka papildomą tos pačios sandūros elektrinės varžos maksimumą, matomą 130 ÷ 180 K temperatūrų ruože (4.6 pav.).

4.5. $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3 / \text{SrTiO}_3\text{:Nb}$ sandūrų voltamperinės charakteristikos

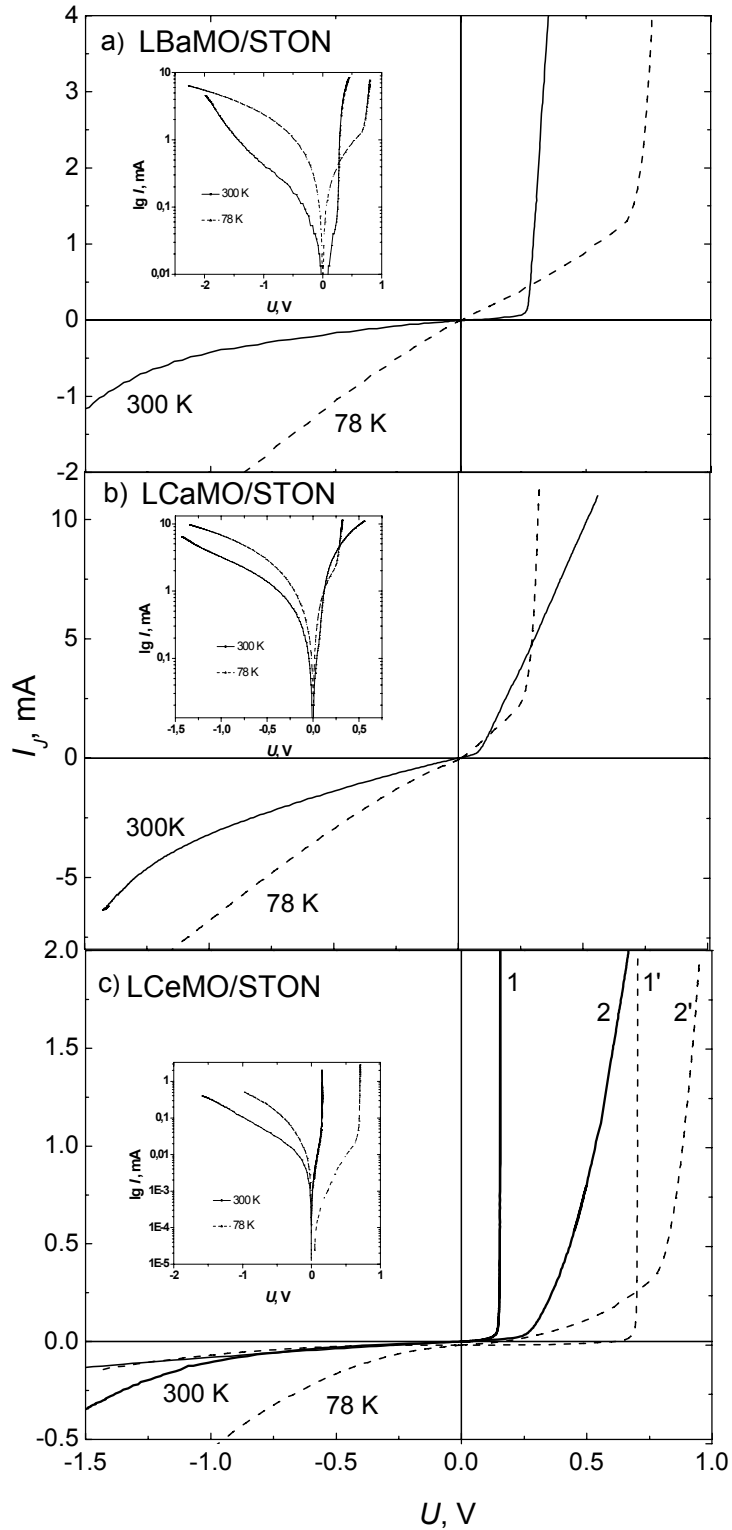
4.8 paveiksle pateiktos LBaMO / STON, LCaMO / STON ir LCeMO / STON sandūrų voltamperinės charakteristikos, išmatuotos kambario (ištininės linijos) ir skysto azoto (punktūrinės linijos) temperatūrose. Visi užauginti dariniai pasižymėjo lyginimo savybėmis ne tik kambario, bet ir žemose temperatūrose. Kambario temperatūroje pro LCaMO/STON sandūrą tekanti srovė pralaidžiaja kryptimi, esant 0,7 V įtampai, beveik 10 kartų viršijo srovę, tekančią užtvarine kryptimi (žr. 4.8 b pav.). LBaMO darinio atveju, esant 0,5 V įtampai ir $T = 300$ K, minėtas srovių santykis buvo didesnis nei 10^2 , kai tuo tarpu LCeMO/STON sandūros kambario temperatūroje srovių santykis, esant $U = 0,2$ V pridėtai įtampai viršijo 10^3 .

Iš 4.8 pav. taip pat matome, kad diferencinė LBaMO / STON, LCaMO / STON ir LCeMO / STON sandūrų varža

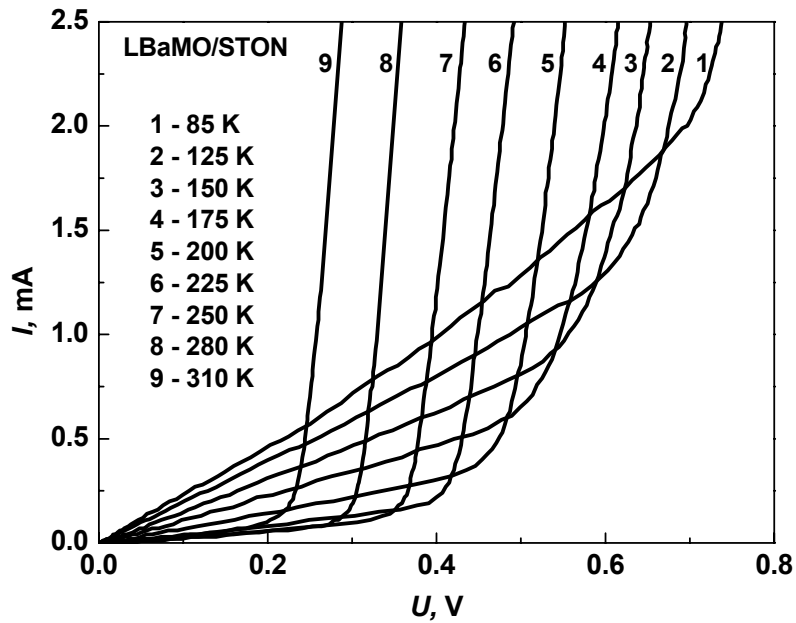
$$R_j = dU / dI ,$$

kuri siejama su polinkio kampu ties $U = 0$ V, kambario temperatūroje buvo pastebimai didesnė negu 78 K temperatūroje.

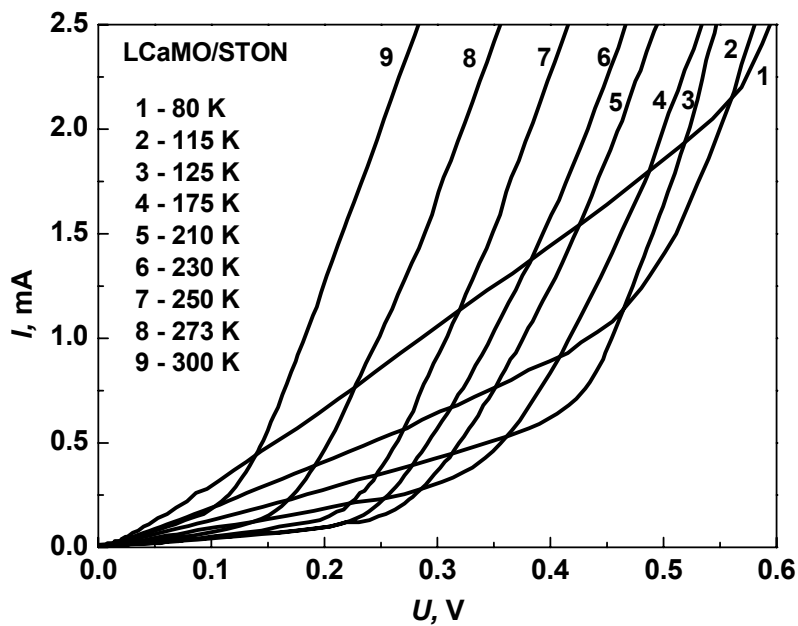
LBaMO / STON, LCaMO / STON ir LCeMO / STON įvairialyčių sandūrų voltamperinės charakteristikos, išmatuotos srovei tekant tiesiogine kryptimi, esant įvairioms temperatūroms, pavaizduotos 4.9 – 4.11 paveiksluose.



4.8 pav. LBaMO / STON (a), LCaMO / STON (b) ir LCeMO / STON (c) sandūrų voltamperinės charakteristikos, išmatuotos esant $T = 300$ K (ištisinė linija) ir $T = 78$ K (brūkšninė linija). LCeMO / STON sandūros buvo pagamintos, esant toms pačioms sąlygoms, naudojant magnetroninio dulkinimo (1, 1') ir impulsinio lazerinio garinimo būdus (2, 2').



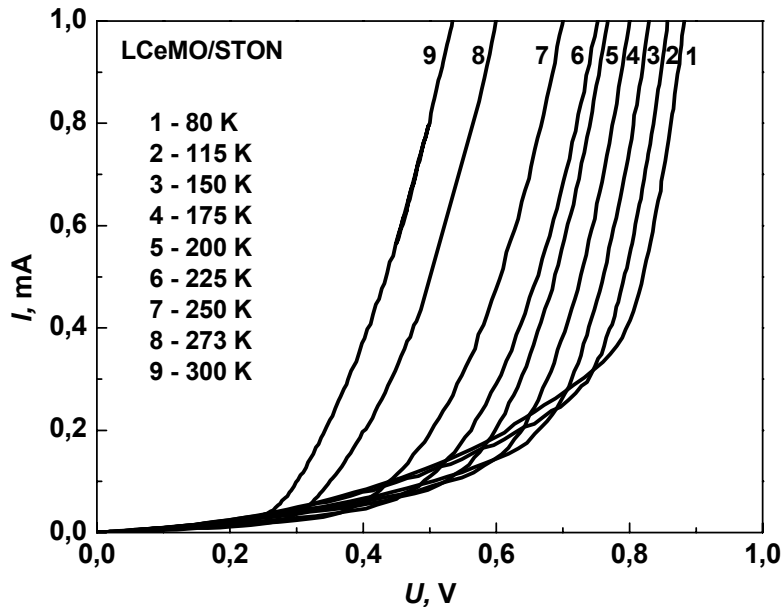
4.9 pav. LBaMO / STON sandūros voltamperinės charakteristikos, išmatuotos įvairiose temperatūrose, srovei tekant tiesiogine kryptimi.



4.10 pav. LCaMO / STON sandūros voltamperinės charakteristikos, išmatuotos įvairiose temperatūrose, srovei tekant tiesiogine kryptimi.

Analizuojant 4.9 - 4.11 paveiksluose pateiktų kreivių formą galima išskirti tris būdingąsias sritis įtampų skalėje: 1) tiesinės $U - I$ priklausomybės sritis, esant mažoms įtampoms ($U < U_d$), 2) eksponentinio srovės augimo sritis ($U \approx U_d$) ir

3), staigaus srovės augimo sritis, kai $U > U_d$, čia U_d – kritinė srovės vertė, atitinkanti staigaus srovės augimo pradžią voltamperinėse charakteristikose. Pastebėsime, kad puslaidininkinio diodo ($p - n$ sandūros) atveju, įtampa, atitinkanti staigaus srovės augimo pradžią, srovei tekant pralaidžiąja kryptimi, yra vadinama difuzine įtampa.

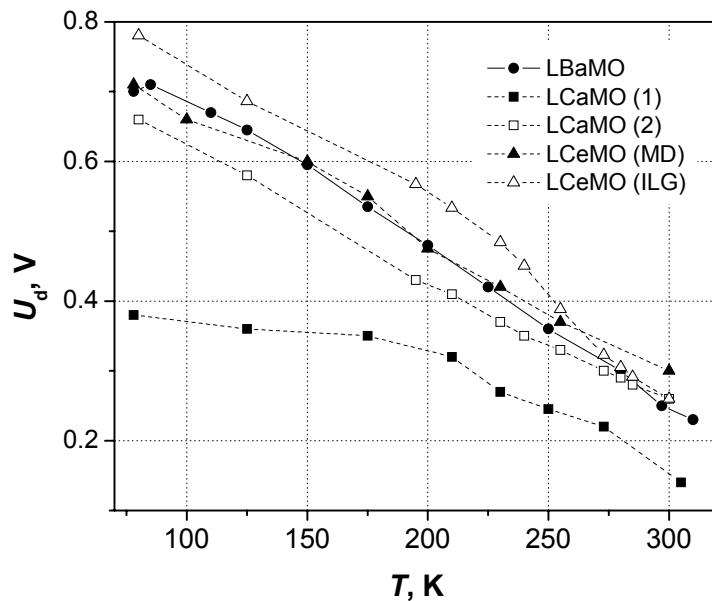


4.11 pav. LCeMO / STON sandūros voltamperinės charakteristikos, išmatuotos įvairiose temperatūrose, srovei tekant tiesiogine kryptimi.

Iš 4.9 – 4.11 paveiksluose pateiktų grafikų matome, kad tiesinėje voltamperinių charakteristikų srityje ($U < U_d$) visų tyrinėtų sandūrų elektrinė varža monotoniškai mažėja šaldant bandinius nuo kambario iki skysto azoto temperatūros. Šiame darbe tirtų LBaMO / STON, LCaMO / STON ir LCeMO / STON sandūrų kritinės įtampos U_d verčių priklausomybės nuo temperatūros yra pavaizduotos 4.12 pav. Iš šio paveikslo matome, kad temperatūrai kintant nuo 300 K iki 78 K visų sandūrų kritinės įtampos U_d vertės nuosekliai didėja. Panašios U_d verčių priklausomybės nuo temperatūros buvo gautos ir kitų mokslinių grupių tyrinėtoms „manganitas / STON“ sandūroms [60].

Juodais kvadratais 4.12 pav. pateiktos U_d vertės, nustatytos iš ką tik pagaminto LCaMO / STON bandinio voltamperinių charakteristikų. Tuo tarpu tuščiaiduriais kvadratais šiame paveiksle pavaizduota $U_d = f(T)$ priklausomybė tai pačiai LCaMO / STON sandūrai, išmatuotai po kelių šildymo - šaldymo ciklų (temperatūrai keičiantis nuo kambario iki skysto azoto temperatūros). Lygindami pastarąją su atkaitinto ir kelis kartus patalpinto į skystą azotą bandinio kreive

(pavaizduota brūkšnine linija ir tuščiaviduriais kvadratais), darome išvadą, jog LCaMO / STON įvairialytė sandūra nėra pakankamai stabili. Šis mūsų pastebėtas LCaMO / STON sandūros nestabilumas gali būti siejamas su žymiu LCaMO sluoksnio ir STON padėklo gardelių parametru nesutapimu ($\approx 1,2\%$), palyginus su LBaMO / STON ir LCeMO / STON dariniais (atitinkamai, $\approx 0,025\%$ ir $\approx 0,2\%$). Iš tikrųjų, esant didesniai sluoksnio ir padėklo gardelių parametru skirtumui, manganito sluoksnyje (ties skiriamąja riba gali susidaryti dislokacijos ar cheminės



4.12 pav. LBaMO / STON, LCaMO / STON ir LCeMO / STON sandūrų kritinės įtampos U_d priklausomybės nuo temperatūros.

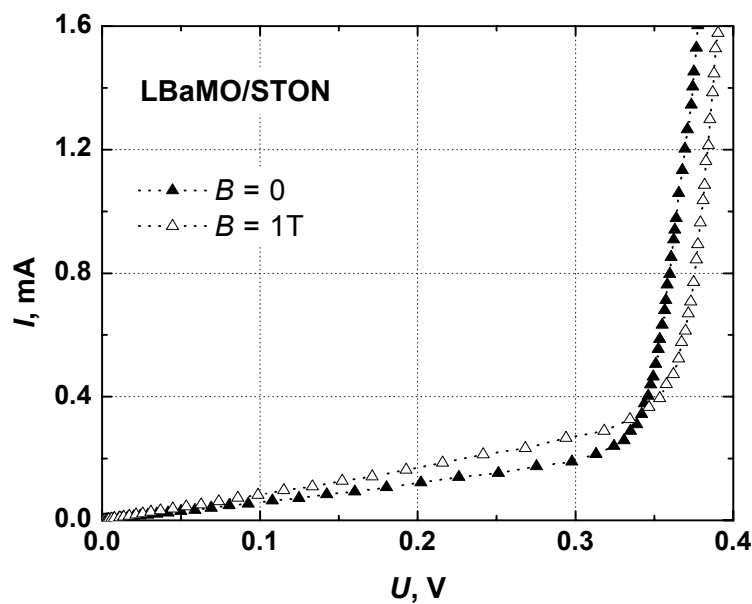
sudėties nehomogeniškumai, kurie, kaip manoma, gali turėti įtakos elektrinėms sandūrų savybėms ir jų stabilumui) [63, 88]. Iš tikrųjų, anksčiau buvome pastebėję, kad manganitų savybėms daro įtaką įtempiai, padėklų netobulumai bei sluoksnių storis [85].

4.6. Magnetinio lauko įtaka $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3 / \text{SrTiO}_3:\text{Nb}$

$p - n$ sandūrų voltamperinėms charakteristikoms

4.13 paveiksle parodyta, kaip keičiasi $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3 / \text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ $p - n$ sandūros voltamperinės charakteristikos 230 K temperatūroje, įjungus magnetinį lauką ($B = 1$ T). Matome, kad esant mažoms įtampos reikšmėms, t. y. galiojant

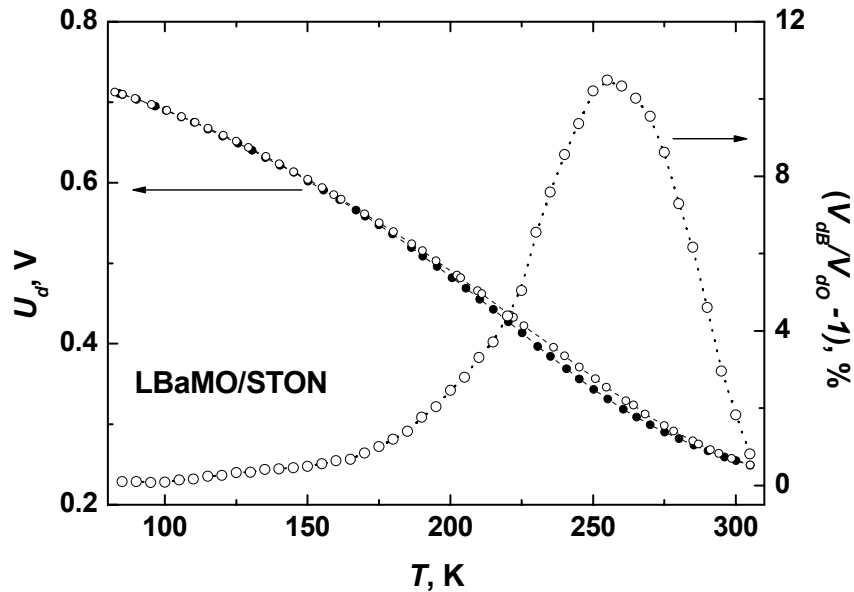
tiesinei U - I priklausomybei įjungus magnetinį lauką, srovė per sandūrą padidėja, tačiau esant didesnėms įtampos vertėms ($U > U_d$), įjungus magnetinį lauką srovė per sandūrą pastebimai sumažėja. Pirmuoju atveju turime neigiamą magnetovaržą (tiriamosios sandūros elektrinės varžos sumažėjimą magnetiniame lauke), o antruoju – teigiamą magnetovaržą – sandūros elektrinės varžos padidėjimą magnetiniame lauke. Neigiamos LBaMO / STON, LCaMO / STON ir LCeMO / STON p - n sandūrų magnetovaržos vertės, esant mažoms srovės vertėms ($U \ll U_d$), ir jų priklausomybė nuo temperatūros buvo pateiktos anksčiau (žr. pav. 4.7), todėl žemiau apsiribosime įtampų sritimi, kuriai būdingos teigiamos magnetovaržos vertės.



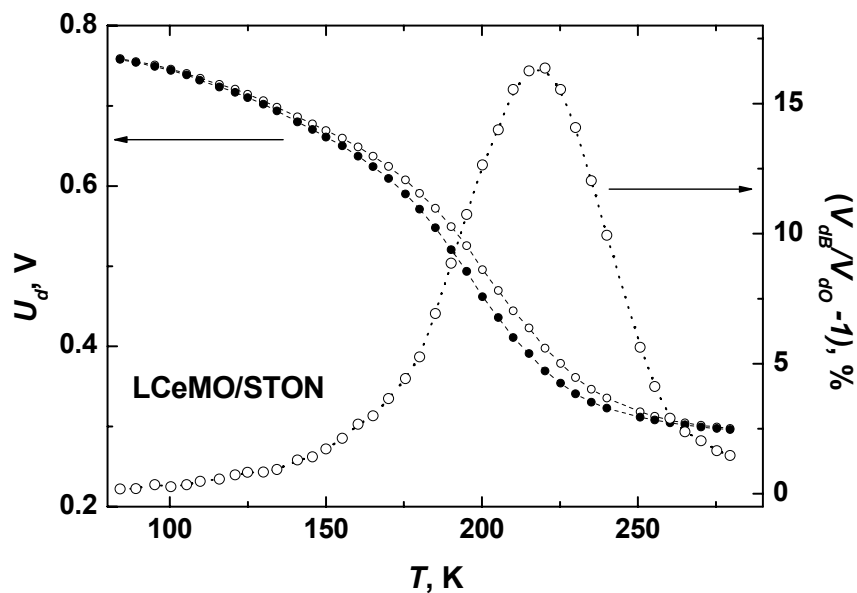
4.13 pav. LBaMO / STON sandūros voltamperinės charakteristikos, išmatuotos $T = 230$ K temperatūroje, esant $B = 0$ ir $B = 1$ T magnetiniam laukui.

Žvelgiant į 4.13 pav. matyti, kad magnetiniame lauke staigus $I = f(U)$ augimo šlaitas, apibūdinamas kritine įtampa U_d , nežymiai pasislenka į didesnių įtampų pusę.

4.14 ir 4.15 paveiksluose parodytos LBaMO / STON ir LCeMO / STON sandūrų kritinės įtampos U_d temperatūrinės priklausomybės. Pilnaviduriais trikampaiais parodytos reikšmės, išmatuotos be magnetinio lauko, tuo tarpu tuščiaviduriais - esant $B = 1$ T magnetiniam laukui. Matome, kad didžiausias kritinės įtampos pokytis LBaMO / STON ir LCeMO / STON sandūrom stebimas netoli fazinio virsmo temperatūros. Šių paveikslų dešinės pusės skalėje atidėtas kritinės įtampos pokytis procentais.



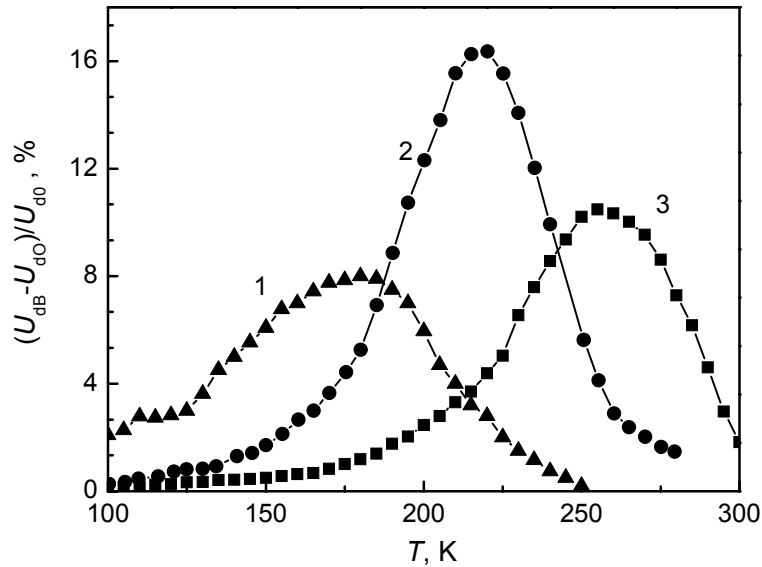
4.14 pav. LBaMO / STON sandūros kritinės įtampos U_d priklausomybė nuo temperatūros, kai $B = 0$ ir $B = 1$ T. Dešinėje skalėje parodytas santykinis U_d verčių pokytis magnetiniame lauke ($B = 1$ T).



4.15 pav. LCeMO / STON sandūros kritinės įtampos U_d priklausomybė nuo temperatūros, kai $B = 0$ ir $B = 1$ T. Dešinėje skalėje parodytas santykinis U_d verčių pokytis magnetiniame lauke ($B = 1$ T).

Palyginimui šiame darbe tyrinėjamų LBaMO / STON, LCaMO / STON ir LCeMO / STON sandūrų santykinio kritinės įtampos U_d pokyčio magnetiniame lauke ($\Delta U_d / U_{d0}$) priklausomybės nuo temperatūros pateiktos 4.16 paveiksle. Šiame paveiksle matome, kad didžiausios kritinės įtampos padidėjimas ($\Delta U_d / U_d$)

magnetiniame lauke ($B = 1$ T) LCaMO / STON sandūrai siekė ≈ 8 %, LBaMO / STON – ≈ 11 % ir LCeMO / STON – daugiau negu 16 %.



4.16 pav. LCaMO / STON (1), LCeMO / STON (2) ir LBaMO / STON (3) įvairialyčių darinių santykinio kritinės įtampos U_d pokyčio magnetiniame lauke ($B = 1$ T) priklausomybė nuo temperatūros.

4.7. $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3 / \text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ $p - n$ sandūrų tyrimo rezultatų aptarimas

4.7.1. Pernašos mechanizmai sandūrose

Aiškindami susidariusių tarp p -tipo lantano manganito sluoksnių ir n -tipo niobiu legiruoto SrTiO_3 padėklo sandūrų, elektrines savybes daugelis autorių, pvz., [61, 89, 90] naudoja metalo-puslaidininkio arba Šotkio sandūros teoriją.

Siekdami išaiškinti dominuojančius pernašos mechanizmus tiriamiesiems manganitų dariniams, ir pagrįsti vieno ar kito modelio pasirinkimą, iš pradžių bandysime įvertinti erdvinio krūvio srities pločius, naudodamiesi teoriniu Šotkio sandūros modeliu [91]:

$$W_1 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_1\varepsilon_2N_{D2}V_D}{qN_{A1}(\varepsilon_1N_{A1} + \varepsilon_2N_{D2})}} \quad (4.1)$$

ir

$$W_2 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_1\varepsilon_2N_{A1}V_D}{qN_{D2}(\varepsilon_1N_{A1} + \varepsilon_2N_{D2})}} \quad (4.2)$$

čia $W_1, \varepsilon_1, N_{A1}$ ir $W_2, \varepsilon_2, N_{D2}$ – nuskurdintos Šotkio sandūros srities plotis, dielektrinė konstanta ir krūvininkų tankis, atitinkamai manganito sluoksnyje ir laidžiajame STON padėkle, q – elektrono krūvis, ir V_D – potencialio barjero aukštis.

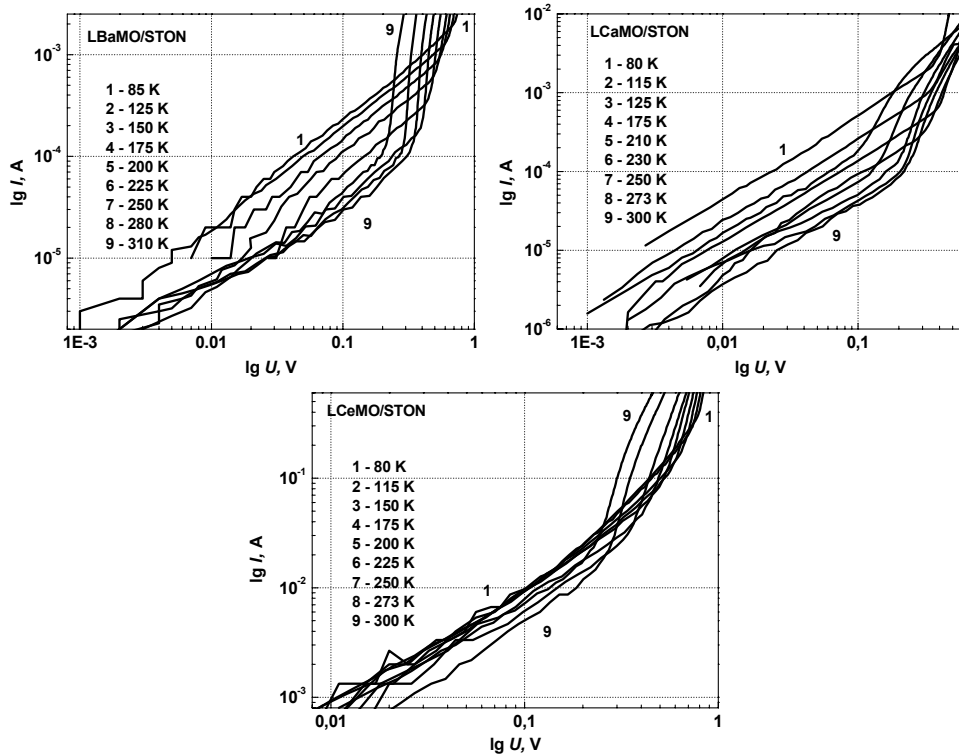
Manganitai labiausiai skiriasi nuo tradicinių puslaidininkių, tokių kaip Si, Ge ar GaAs, tuo, kad krūvininkų koncentracija juose N_A yra nepalyginamai didesnė, o jų judriai, kuriuos lemia šuolinis elektrinio laidumo mechanizmas, yra žymiai mažesni lyginant netgi su stipriai legiruotais puslaidininkiais. Darydami prielaidą, kad mūsų atveju legiruojantys Ca, Sr ar Ba jonai yra akceptoriniai, o santykis legiruojančių ir Mn jonų yra 1:3, gauname, kad skylių tankis $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3$ junginyje - $p_{\text{LAMO}} \approx 5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, nors reali skylių koncentracija manganituose dėl galimų sudėties netolygumų, įtempimų, taip pat dislokacijų ar struktūros defektų, gali būti žymiai mažesnė.

Į formules (4.1) ir (4.2) įstačius medžiagų parametrus: $\varepsilon_1 = (10 \div 40) \varepsilon_0$ [92] (ε_0 - vakuumo dielektrinė skvarba), $\varepsilon = (130 \div 150) \varepsilon_0$ [93], $N_{D2} \approx 1,98 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, o $V_D \approx 0,4 \text{ eV}$, nesunku įsitikinti, kad bendras nuskurdintos srities plotis tiriamuosiuose bandiniuose ($W = W_1 + W_2$) ties skiriamąja riba keičiasi tik nuo kelių iki keliolikos nanometrų [48]. Todėl, toliau analizuodami $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3 / \text{SrTiO}_3:\text{Nb}$ sandūrų voltamperines priklausomybes, turėsime omenyje, kad krūvininkų tuneliavimo galimybė pro sudarytas $p - n$ sandūras yra visiškai reali.

Norėdami išaiškinti galimus srovės tekėjimo mechanizmus pro tiriamąsias manganitų $p - n$ sandūras, įvairių šiame darbe išmatuotų bandinių $U - I$ priklausomybės, srovei tekant tiesiogine kryptimi, buvo atidėtos dvigubame logaritminiame mastelyje: $\lg(I) = f(\lg(U))$ (žr. 4.17 pav.). Iš šio paveikslėlio matyti trys būdingosios $I = f(U)$ priklausomybių sritys: Omo dėsnio ($I \sim U$) galiojimo sritis, esant mažoms U vertėms, tarpinė staigaus I augimo sritis ($I \sim U^\alpha$, $\alpha = 2 \div 7$) ir lėtėjančio I didėjimo sritis, rodanti išsotinimo tendenciją, esant didžiausioms įtampos vertėms.

Tiesinę $I = f(U)$ priklausomybę mažų įtampų srityje nesunku paaiškinti tuo, jog mūsų atveju abi medžiagos (plonojo sluoksnio ir padėklo) yra stipriai legiruotos ($n_{\text{STON}} \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $p_{\text{LAMO}} \approx 10^{21} \text{ cm}^{-3}$). Kitaip sakant, joms būdingos didelės krūvininkų koncentracijos ir dideli būsenų tankiai ties Fermio lygmeniu, todėl tiesinį

ryšį tarp įtampos U ir srovės I galima paaiškinti krūvininkų tuneliavimu per plokščią barjerą iš vienos medžiagos į kitą.



4.17 pav. LBaMO / STON (a), LCaMO / STON (b) ir LCeMO / STON (c) sandūrų voltamperinės charakteristikos logaritminiame $\lg(I) = f(\lg(U))$ mastelyje.

Analizuojant šiame darbe pateiktas sandūrų voltamperines charakteristikas, galima pasinaudoti Šotkio metalo-puslaidininkio sandūros teoriniu modeliu [86]. Srovės tankį, kurį sąlygoja krūvininkų termoelektroninė emisija per Šotkio barjerą galima aprašyti išraiška [91]:

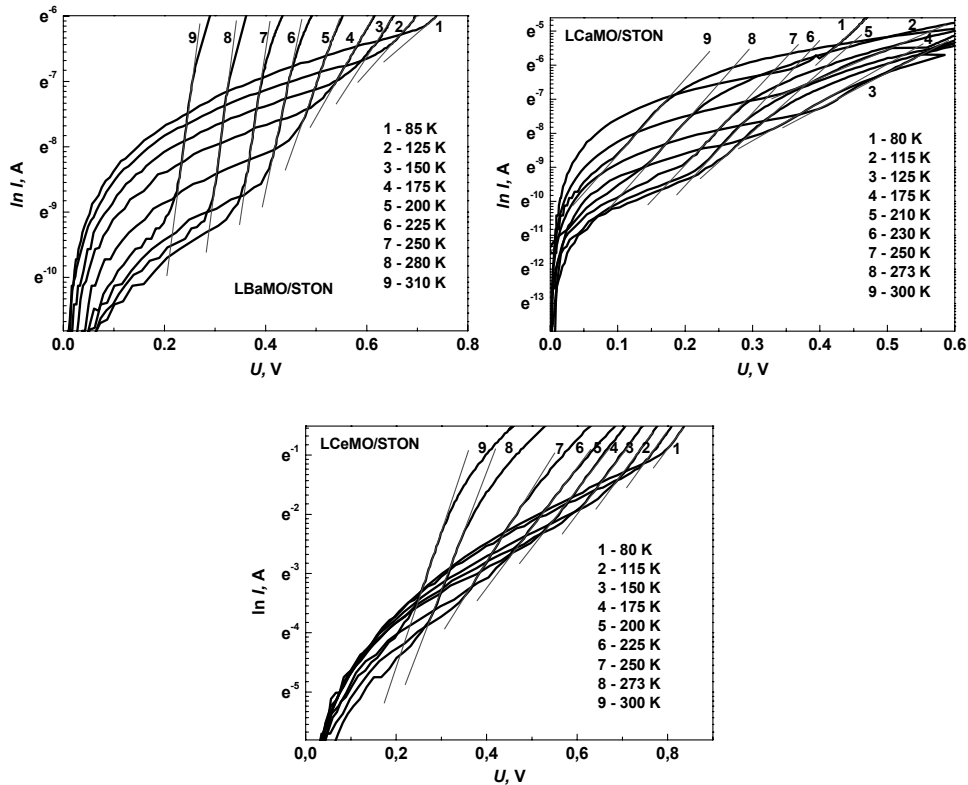
$$j = j_s \exp\left(\frac{qU}{nk_B T}\right); \quad (4.3)$$

čia q – elementarusis krūvis; U – įtampa; k_B – Bolcmano konstanta; T – absoliučioji temperatūra; n – idealumo faktorius, priklausantis nuo sandūros kokybės (struktūrinių defektų) ir temperatūros, o j_s – soties srovės tankis:

$$j_s(T) = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_{bn}}{k_B T}\right); \quad (4.4)$$

čia $A^* = 156 \text{ A cm}^{-2} \text{ K}^{-2}$ – Ričardsono konstanta [94].

Siekiant išryškinti Šotkio sandūrai būdingą elektrinės srovės eksponentinio kitimo dėsnį, 4.18 paveiksle pateiktos voltamperines charakteristikos pusiau logaritminiame mastelyje $\ln(I) = f(U)$.



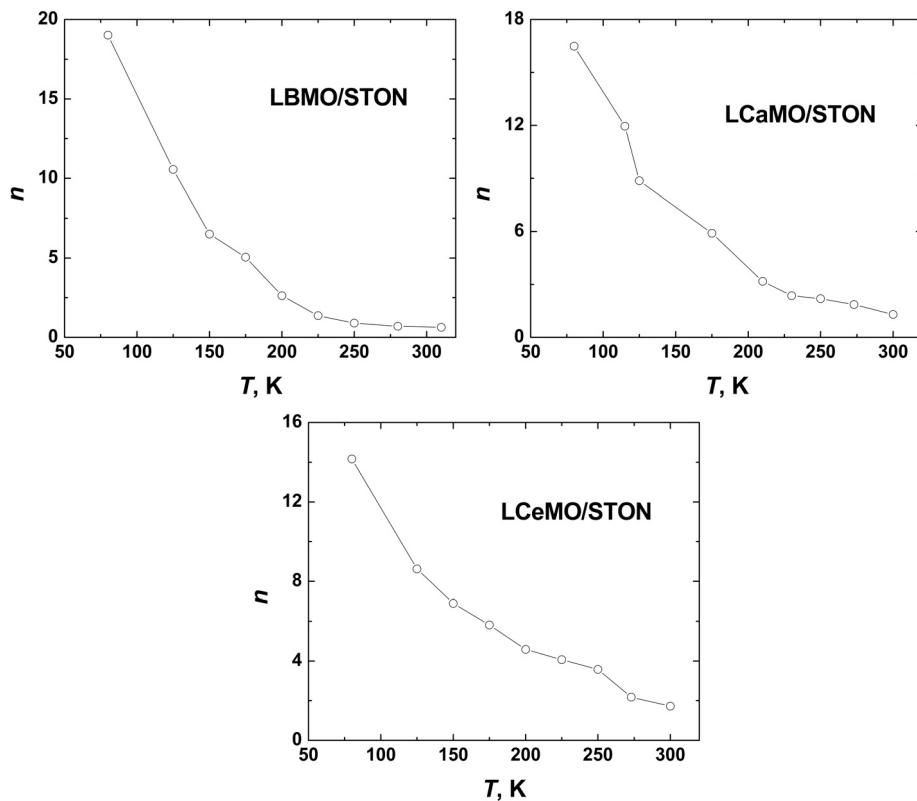
4.18 pav. LBaMO/STON (a), LCaMO/STON (b) ir LCeMO/STON (c) sandūrų voltamperinės charakteristikos, atidėtos pusiau-logaritminiame mastelyje.

Vaizdingumo dėlei, aukščiau, 4.18 paveiksle, pateiktuose grafikuose eksponentinį augimą rodančios tiesinės atkarpos paryškintos plonomis linijomis. Analizuojant nurodytas tiesines atkarpas galima pasinaudoti išraiška (4.3), iš kurios gauname sąryšį:

$$\ln I = \frac{1}{n} \left(\frac{q}{k_B T} \right) U + \ln I_s; \quad (4.5)$$

o, tuo pačiu ir išraišką idealumo faktoriui n įvertinti, nustatčius tiesinės dalies polinkio kampą:

$$n(T) = \left(\frac{q}{k_B T} \right) \left(\frac{\Delta U}{\Delta \ln I} \right); \quad (4.6)$$

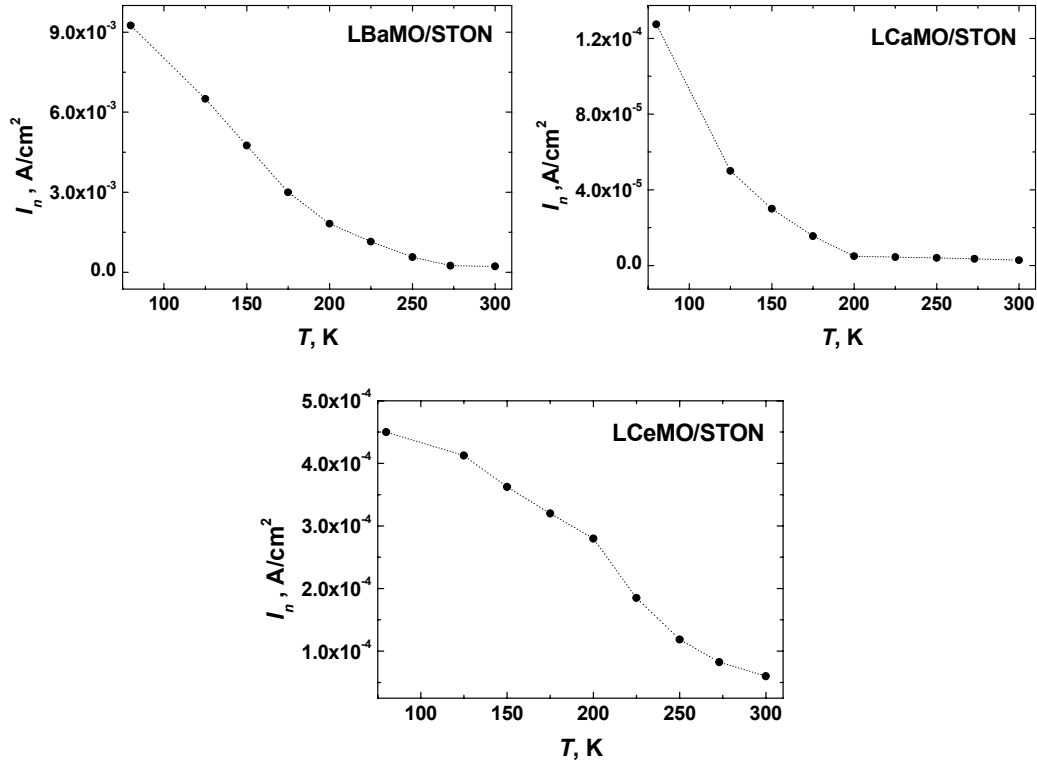


4.19 pav. LBaMO / STON (a), LCaMO / STON (b) ir LCeMO / STON (c) sandūrų idealumo faktoriaus n priklausomybė nuo temperatūros.

LBaMO / STON, LCaMO / STON ir LCeMO / STON sandūrų idealumo faktoriaus n vertės, apskaičiuotos pagal (4.6) formulę, yra pateiktos 4.19 paveiksle. Iš šio paveikslo matyti, kad mažėjant temperatūrai visų tyrinėtų sandūrų n vertės nuosekliai didėja. Tokių n verčių didėjimą mes aiškiname tuo, kad žeminant temperatūrą ir manganitams pereinant iš didelės varžos paramagnetinės į metališkąją feromagnetinę būseną išryškėja užaugintų sluoksnių cheminės sudėties nehomogeniškumai. Tačiau vien tik nehomogeniškumais, mūsų nuomone, negalima paaiškinti labai didelių idealumo faktoriaus verčių (≥ 10) žemose temperatūrose, juo labiau, kad minėti medžiagos nehomogeniškumai turėtų labiausiai pasireikšti ties Kiuri temperatūra. Todėl mes manome, kad atsiradus laidžioms FM sritims ir didėjant jų santykiniam tūriui manganito sluoksnyje turėtų padidėti krūvininkų tuneliavimo pro sandūrą tikimybė.

Iš 4.18 pav. grafiškai galima nustatyti nuotėkio srovę, kuri gali būti siejama su dislokacijomis, lokaliniais gardelės iškraipymais, taip pat taškiniais defektais (priemaišininiais atomais, anijonų ar katijonų vakansijomis), susidariusiais manganito sluoksnyje ties pačia sandūra. Nurodytu būdu nustatytų nuotėkio srovės verčių

priklausomybės nuo temperatūros mūsų tiriamoms sandūroms pateiktos 4.20 paveiksle. Iš jų matyti, kad visais atvejais mažinant bandinių temperatūrą nuotėkio srovė didėja [64]. Pastebėsime, kad kaip tik tuo tiriamosios sandūros labiausiai ir skiriasi nuo klasikinių puslaidininkinių Šotkio diodų.



4.20 pav. LBaMO / STON (a), LCaMO / STON (b) ir LCeMO / STON (c) sandūrų nuotėkio srovės I_n priklausomybė nuo temperatūros.

Gana žymų nuotėkio srovės didėjimą, žeminant bandinių temperatūrą, nesunku paaiškinti tuo, kad žemoje temperatūroje manganitams perėjus į laidžią feromagnetinę būseną ir sumažėjus erdvinio krūvio pločiui padidėja tikimybė tuneliuoti pro barjerą.

Dominuojant tuneliavimo procesui, tekančios pro sandūrą srovės tankis gali būti aprašytas Njumeno (Newman) lygtimi [91]:

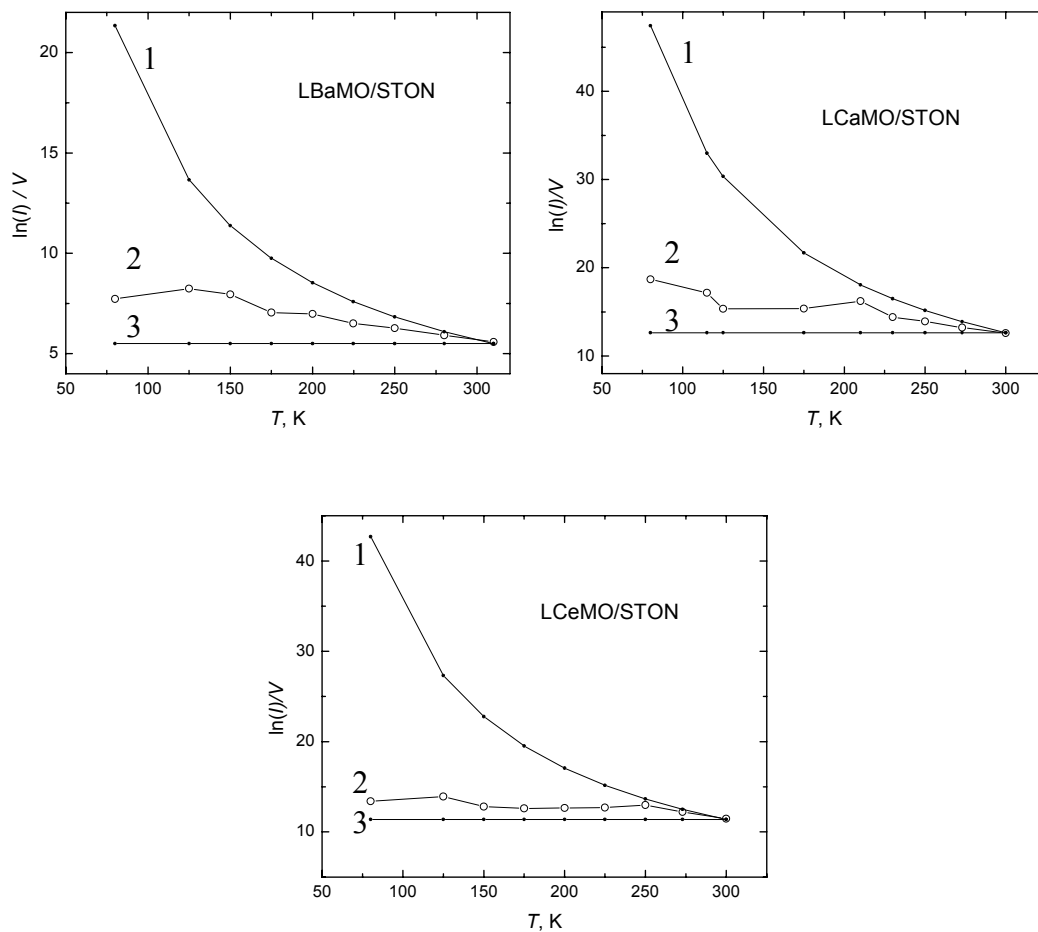
$$I_{tun} = I_s \exp(\alpha T) \exp(\beta T) \quad (4.7)$$

čia I_s , α ir β yra parametrai, silpnai priklausantys nuo įtampos U ir temperatūros T .

Siekdami išsiaiškinti, kaip konkuruoja tarpusavyje aukščiau minėti termoelektroninės emisijos ir tuneliavimo mechanizmai mūsų tiriamose sandūrose,

4.21 paveiksle pateikta tiesinių atkarpu, matomų 4.18 pav., polinkio kampo parametro $\eta = \Delta(\ln I)/\Delta U$ priklausomybė nuo temperatūros.

Palyginimui tame pačiame paveiksle pateiktos teorinės priklausomybės, atitinkančios termoelektroninės emisijos (Šotkio) ir tuneliavimo per barjerą (Njumenio) teorinius modelius: Šotkio teorijoje tikimybė krūvininkams peršokti potencialią barjerą priklauso nuo temperatūros, tuo tarpu krūvininkų tuneliavimo tikimybė (žr. 4.7 lygtį) praktiškai nepriklauso nuo T .



4.21 pav. LBaMO / STON (a), LCaMO / STON (b) ir LCeMO / STON (c) polinkio kampo parametro $\eta = \Delta(\ln I)/\Delta U$ priklausomybė nuo temperatūros: 1 – termoelektroninės emisijos $q/nk_B T$ modelis, 3 – neterminių procesų modelis, 2 – eksperimentiniai rezultatai.

Įvertinus 4.19 ir 4.21 paveiksluose pateiktus duomenis, galime teigti, kad pagrindinis (dominuojantis) pernašos procesas šiose sandūrose, esant žemoms temperatūroms, yra tuneliavimas, o esant aukštomis (kambario) temperatūroms –

Šotkio termoelektroninė emisija. Nežymi priklausomybė nuo T mūsų atveju gali atsirasti dėl galimų juostinės struktūros pokyčių kintant temperatūrai [95].

4.7.2. Neigiama ir teigiama „manganito / STON“ sandūros magnetovarža

Šiame darbe tyrinėtų $\text{La}_{2/3}(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Ce})_{1/3}\text{MnO}_3 / \text{STON}$ įvairialyčių darinių magnetovaržos vertės mažų įtampų intervale ($U < U_d$) buvo neigiamos, tuo tarpu, esant didesnėms įtampoms ($U > U_d$), buvo išmatuotos teigiamos magnetovaržos vertės. Pastebėsime, kad įjungus magnetinį lauką, manganitų sluoksnių elektrinė varža visada sumažėja, t. y. manganitų sluoksniai visada pasižymi neigiamomis magnetovaržos vertėmis.

Apie tai, kad „manganito / STON“ sandūrų magnetovarža gali būti ne tik neigiama, bet ir teigiama, yra skelbę ir kiti tyrinėtojai [21, 63, 96, 97]. Deja, įvairių autorių duomenys yra gana prieštaringi, ir išsamesnių tyrimų šia tema labai trūksta. Beje, yra pastebėta, kad įvairialyčių manganitų sandūrų magnetovaržos dydis (ir ženklas) gali priklausyti nuo temperatūros, įtampos ar srovės dydžio, o taip pat ir nuo pačios sandūros sudarymo būdo bei technologinių sąlygų.

Teigiamos magnetovaržos reiškinį, esant didelėms įtampoms vertėms ($U > U_d$), autoriai [98] aiškino tuo, kad barjero susidarymui didelės įtakos gali turėti elektrinis laukas, kurio dėka sandūros srityje gali susidaryti deformacijos, ardančios lokalsios gardelės feromagnetinę tvarką. Labiausiai nestabilus junginys turėtų pasidaryti, kai bandinio temperatūra yra artima PM - FM fazinio virsmo temperatūrai [25]. Todėl didžiausios teigiamos magnetovaržos vertės, anot autorių, turėtų būti išmatuotos netoli virsmo temperatūros, esant didelėms įtampoms vertėms.

Autoriai [63] teigiamą „manganito/STON“ sandūros magnetovaržą siejo su daliniu manganito išsimagnetinimu priekontaktinėje srityje, tekant neorientuotų krūvininkų srovei iš nemagnetinių elektrodų. Darbe [21] šį reiškinį bandyta aiškinti galima elektrinio kontakto tarp manganito sluoksnio ir nemagnetinio STON elektrodo efektinio ploto priklausomybe nuo manganito sluoksnio elektrinės varžos, kuri kaip žinia, priklauso nuo magnetinio lauko.

Šiuo metu pradeda išivyrauti nuomonė, kad įvairialytės „manganito/STON“ sandūros magnetovaržos dydį (ir ženklą) turėtų nulemti tokie svarbiausi tarpusavyje konkuruojantys procesai:

- 1) krūvininkų tuneliavimas per sandūroje susidariusį tunelinį barjerą;
- 2) difuzinis krūvininkų pernaša per sandūros aplinkoje susidariusią krūvininkais nuskurdintą didelės elektrinės varžos sritį;
- 3) termoelektroninė krūvininkų emisija per Šotkio barjerą.

Yra manoma, kad srovės tekėjimą pro sandūrą, esant mažoms įtampos vertėms, lemia pirmieji du procesai. Pirmasis iš jų eksponentiškai priklauso nuo tunelinio barjero pločio, tuo tarpu antrasis – nuo erdvinio krūvio srities pločio ($W_b = W_1 + W_2$, žr. 4.1, 4.2 išraiškas). Ir vienu ir kitu atveju šių sričių pločiai turėtų priklausyti nuo krūvininkų n - ir p - srityse tankio, o taip pat nuo išorinio elektrinio bei magnetinio lauko.

Trečiasis procesas turėtų vyrauti, esant didesnėms įtampos (pralaidžiąja kryptimi) vertėms. Srovės tekėjimą pro sandūrą šiuo atveju turėtų lemti barjero aukštis, kuris savo ruožtu gali priklausyti nuo vidinio (dėl išėjimo darbų skirtumo) ir išorinio elektrinio lauko, magnetinio lauko, o taip pat nuo krūvininko tankio nuskurdintoje srityje.

Mūsų atlikti tyrimai leidžia daryti išvadą, kad tiriamųjų „manganitų / STON“ sandūrų teigiamas magnetovaržos vertes, esant didelėms įtampos vertėms ($U > U_d$), lemia termoelektroninė emisija per susidariusį Šotkio barjerą. Todėl teigiamą „manganito / STON“ sandūros magnetovaržą mes siejame su nežymiu Šotkio barjero aukščio padidėjimu magnetiniame lauke. Deja, turimų duomenų neužtenka, kad šiuo metu būtų galima atsakyti į klausimą, kokios priežastys galėtų lemti tokį barjero aukščio pokytį: ar jį reikėtų sieti su galimu manganito elektroninės sandaros persitvarkymu magnetiniame lauke, ar su darbe [48] minimu galimu erdvinio krūvio persiskirstymu magnetiniame lauke.

4.8. Pagrindiniai skyriaus rezultatai ir išvados

1. Magnetroninio dulkavimo ir impulsinio lazerinio garinimo būdais pagaminti tobulos kristalinės sandaros plonieji $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$,

$\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ ir $\text{La}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{MnO}_3$ sluoksniai. Išaiškinta skirtingų legiruojančių jonų (Ba^{2+} , Ca^{2+} ir Ce^{4+}) ir technologinių sąlygų įtaka elektrinėms sluoksnių savybėms. Tyrimo rezultatai patvirtino visų šių sluoksnių skylinį elektrinį laidumą.

2. Epitaksiškai auginant $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ ir $\text{La}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{MnO}_3$ ant n - $\text{SrTiO}_3\langle\text{Nb}\rangle(100)$ padėklų pagamintos įvairialytės sandūros, pasižyminčios netiesinėmis magnetiniu lauku valdomomis lyginimo savybėmis.
3. Tyrimai parodė, kad žeminant temperatūrą nuo 300 K iki 78 K visų sandūrų kritinė įtampa U_d (atitinkanti staigų srovės didėjimą srovei tekant pralaidžiąja kryptimi) nuosekliai didėja.
4. Nustatyta, kad aukštų temperatūrų srityje ($200\text{ K} < T < 300\text{ K}$) tyrinėtų įvairialyčių sandūrų voltamperinės charakteristikos, srovei tekant pralaidžiąja kryptimi, gali būti aprašytos Šotkio diodo modeliu. Grafiškai palyginus tiriamųjų sandūrų elektrinio transporto modelius su termoelektroninės emisijos ir Njumenio teoriniais modeliais, nustatyta tuneliavimo per sandūrą įtaka elektriniam sandūrų laidumui.
5. Visoms šiame darbe ištirtoms įvairialytėms „manganitų/STON“ sandūroms, esant mažoms įtampoms ($U < U_d$), išmatuotos neigiamos magnetovaržos vertės, kai $U > U_d$ - teigiamos magnetovaržos vertės. Aptarti galimi neigiamos ir teigiamos magnetovaržos reiškinių paaiškinantys modeliai.

5. MANGANITŲ $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3$ ($A \equiv \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$) ir Si ĮVAIRIALYČIŲ SANDŪRŲ GAMINIMAS IR TYRIMAS

Puslaidininkinis silicis jau daugelį metų išlieka svarbiausia elektronikos medžiaga. Jis yra nepakeičiamas gaminant svarbiausius elektronikos prietaisus – diodus, tranzistorius, integrinius grandynus. Ir vis tik, silicis, kaip elektronikos medžiaga, nėra universalus. Kai kada jį tenka keisti kitomis medžiagomis, pasižyminčiomis tik joms būdingomis naudingomis savybėmis. Štai pvz., silicis, skirtingai nuo GaAs, nepasižymi liuminescencinėmis savybėmis. Todėl šviesos

diodų, lazerių ir kitų optoelektronikos prietaisų gaminimui dažniausiai naudojamos $A^{III}B^V$ grupės puslaidininkinės medžiagos, nežiūrint to, kad jų technologija yra žymiai sudėtingesnė ir brangesnė nei silicio.

Silicis, kaip žinia, yra nemagnetinė medžiaga, todėl jo galimybės būti panaudotam spintronikos prietaisų gaminimui yra ribotos. Ir vis tik, išlieka galimybė tam tikrus integrinių silicio grandynų elementus gaminti iš magnetinių medžiagų, pvz., manganitų. Tačiau tokiu atveju yra būtina, kad šių medžiagų technologija būtų suderinta su silicio technologijomis.

Iki šiol buvo susidariusi nuomonė, kad silicis, kaip padėklas, visai netinka manganitų sluoksnių auginimui. Pirmiausia, Si ir manganitų kristalinė sandara bei jų gardelių parametrai žymiai skiriasi, antra, kokybiškų manganitų sluoksnių sintezei fizikiniais būdais reikalinga deguonies atmosfera, kuri yra nepriimtina silicio technologijai. Be to, buvo manoma, kad aukštoje temperatūroje auginant manganitų sluoksnius ant Si padėklų skirtingų medžiagų atomai difunduodami iš vienos medžiagos į kitą turėtų žymiai pakeisti abiejų medžiagų savybes.

Deja, išsamesnių tyrimų apie galimą Si ir manganitų technologijų suderinamumą iki šiol nebuvo atlikta. Manydami, kad ant kristalinio silicio padėklų užauginti plonieji manganitų sluoksniai ir susidariusios sandūros (diodinės „manganitų / $n - Si$ “ sandūros) galėtų būti įdomiu tyrimo objektu spintronikai vystyti, bandėme dalinai užpildyti šią spragą. Planuodami tyrimus šiame darbe kėlėme tokius tikslus:

1. Naudojant tradicines magnetroninio dulkinimo ir impulsinio lazerinio garinimo technologijas užauginti įvairių cheminių sudėčių manganitų sluoksnius ant skirtingai paruoštų elektronikos pramonėje naudojamų n - ir p -tipo Si plokštelių.
2. Ištirti ant Si užaugintų manganitų sluoksnių kristalinę sandarą, taip pat jų elektrines bei magnetines savybes
3. Auginant manganitų sluoksnius ant skirtingai paruoštų Si plokštelių sudaryti įvairialytes „manganitų / Si“ sandūras ir ištirti jų elektrines bei magnetines savybes.

5.1. Manganitų ir Si darinių auginimas

Manganitų plonieji sluoksniai šiame darbe dažniausi buvo auginami ant Si padėklų, nuo kurių prieš pat sluoksnių auginimą cheminiu būdu (panardinant 20 – 30 sek į 5 % HF tirpalą) buvo pašalintas natūraliai susidaręs plonas SiO₂ sluoksnis. Tačiau rezultatų palyginimui dalis sluoksnių buvo auginama ir nepašalinus SiO₂. La_{2/3}A_{1/3}MnO₃ (A ≡ Sr, Ca, Ba) sluoksniai ($d \approx 250$ nm) buvo auginami pastoviosios srovės magnetroninio dulkinimo (MD) ir impulsinio lazerinio garinimo būdais ant vakuuminėje kameroje kaitinamų ($T_p = 650 \div 750$ °C) *n*-tipo Si(111) padėklų. Ir vienu ir kitu atveju medžiagos garinimui buvo naudojami tos pačios cheminės sudėties pačių susisintetinti keraminiai taikiniai. Plonieji šių junginių sluoksniai buvo auginami Ar-O₂ (1:1) dujų aplinkoje, esant 10 ÷ 12 Pa daliniam deguonies slėgiui. Nurodytu būdu pagaminti bandiniai, skirti tyrimams, yra apibūdinti 5.1 lentelėje:

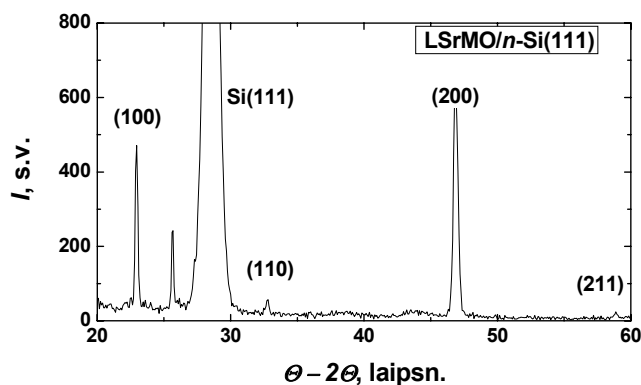
5.1 lentelė. Šiame darbe tiriamų darinių apibūdinimas

| Bandinys | Manganito sluoksnis | Sluoksnio gaminimo būdas | Padėklo viršutinis sluoksnis | Padėklo pagrindas |
|----------|--|--------------------------|--|---|
| 458a | La _{2/3} Ba _{1/3} Mn ₃ $d = 0,2 \mu\text{m}$ | MD 750°; 1 val. | <i>n</i> - Si (111) $\rho = 0,3 \Omega\text{cm}$; $d = 6 \mu\text{m}$ | <i>n</i> - Si (111) $\rho = 0,01\Omega\text{cm}$; $d = 400 \mu\text{m}$ |
| 462a | La _{2/3} Sr _{1/3} MnO ₃ $d = 0,25 \mu\text{m}$ | MD 750°; 1 val. | <i>n</i> - Si (111) $\rho = 0,3 \Omega\text{cm}$; $d = 6 \mu\text{m}$ | <i>n</i> - Si (111) $\rho = 0,01\Omega\text{cm}$, $d = 400 \mu\text{m}$ |
| M380 | La _{2/3} Ca _{1/3} MnO ₃ $d = 0,4 \mu\text{m}$ | ILG 750°; 2 val. | <i>n</i> - Si (111) $\rho = 0,3 \Omega\text{cm}$; $d = 5 \mu\text{m}$ | <i>n</i> - Si (111) $\rho = 0,005\Omega\text{cm}$; $d = 400 \mu\text{m}$ |

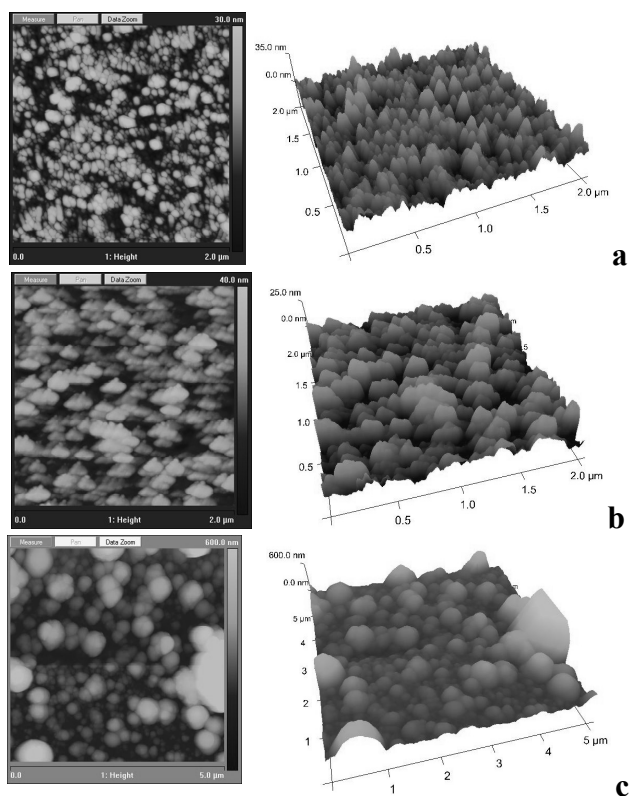
Išaugintų sluoksnių kristalinės sandaros tyrimams naudojome Rentgeno spindulių (XRD) difrakciją. Šie tyrimai parodė (žr. 5.1 pav.), kad tiek lazerinio garinimo, tiek ir magnetroninio dulkinimo būdais ant kristalinių Si(111) padėklų užauginti manganitų sluoksniai yra vienfaziai, ir jiems būdinga polikristalinė sandara.

Bandinių paviršiaus kokybė buvo tiriama Veeco firmos skenuojančio zondo mikroskopu „Dimension 3100“. Tipiški La_{2/3}A_{1/3}MnO₃ (A ≡ Sr, Ca, Ba) sluoksnių, užaugintų ant *n* - Si padėklų, paviršiaus reljefo vaizdai parodyti 5.2 paveiksle (kairėje parodytas dvimatis, dešinėje – trimatis, vaizdai). Atlikti matavimai parodė, kad

LBaMO (5.2 a pav.) ir LSrMO (5.2 b pav.) manganitų sluoksnių, užaugintų ant *n* - Si padėklo magnetroninio dulkinimo būdu, paviršiaus šiurkštumas buvo 25 ÷ 35 nm, tuo tarpu LCaMO sluoksnis (ILG) augo netolygiai, paviršiaus nuotraukoje matomi stambūs kristalitų dariniai (5.2 c pav.).



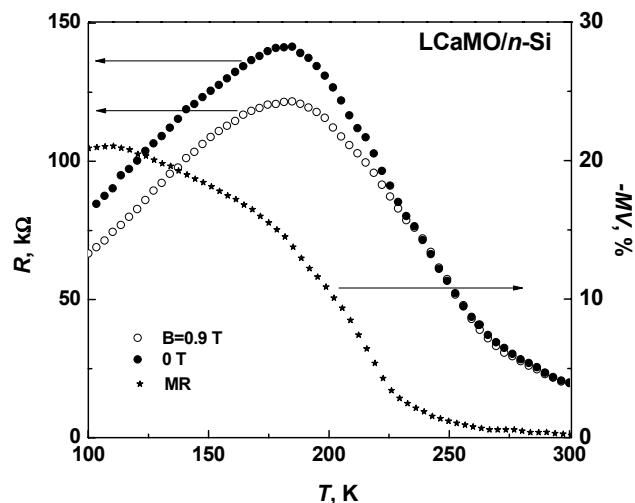
5.1 pav. Tipiški LSrMO sluoksnių, užaugintų magnetroninio dulkinimo būdu ant kristalinių Si(111) padėklų $\theta - 2\theta$ Rentgeno difrakcijos spektrai.



5.2 pav. LBaMnO (a), LSrMnO (b) ir LCaMnO (c) sluoksnių, užaugintų ant monokristalinio *n* - Si padėklo, AFM paviršiaus reljefo nuotraukos

5.2. $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3 / n - \text{Si}$ ($A \equiv \text{Ba, Ca, Sr}$) sandūrų elektrinės varžos ir magnetovaržos tyrimas

$\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3 / n - \text{Si}$ ($A \equiv \text{Ba, Ca, Sr}$) sandūrų elektrinės varžos (R_{\perp}) matavimai buvo atlikti keturių elektrodų būdu, nuostoviajai $I \cong 0,01$ mA srovei tekant statmenai tiriamųjų bandinių paviršiui. Išmatuotos $R_{\perp}(T)$ priklausomybės parodytos 5.5 paveiksle. Tiriamosios sandūros elektrinės varžos priklausomybė nuo temperatūros, nesant magnetinio lauko, pavaizduota juodais taškais, tuo tarpu tuščiaviduriais taškais tame pačiame paveiksle pateikta tiriamojo darinio $R_{\perp} = f(T)$ priklausomybė magnetiniame lauke.



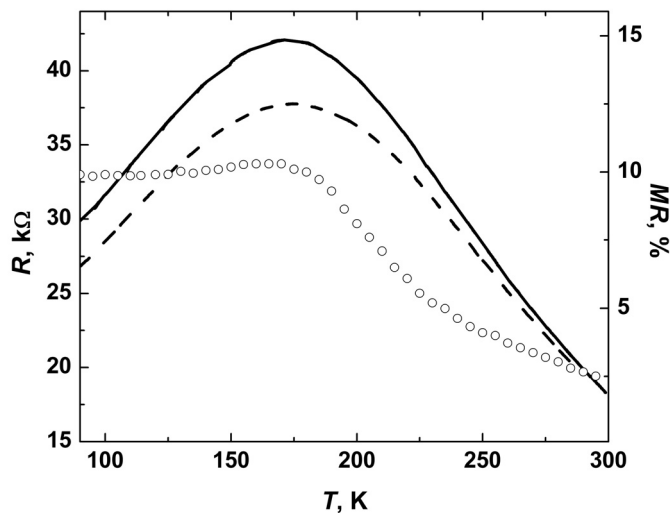
5.3 pav. LCaMO / n -Si sandūros elektrinės varžos R_{\perp} , esant $B = 0$ ir $B = 0,9$ T, ir magnetovaržos priklausomybė nuo temperatūros.

Iš 5.3 pav. matome, kad žeminant bandinio temperatūrą nuo 300 K sandūros elektrinė varža nuosekliai didėja, kol pasiekia maksimalią vertę, esant temperatūrai T_m . Toliau žeminant temperatūrą iki 78 K, varžos R_{\perp} vertės mažėja. Kaip jau buvo pažymėta anksčiau, tokia priklausomybė yra būdinga daugeliui manganitų sluoksnių užaugintų ant įvairių padėklų [30, 99], o taip pat ir daugumai sandūrų, sudarytų auginant manganitų sluoksnius ant laidžių $\text{SrTiO}_3\langle\text{Nb}\rangle$ padėklų [98] (taip pat žr. 4 skyrių).

Analizuojant 5.3 pav. pateiktus duomenis būtina atkreipti dėmesį į tai, kad LCaMO / n - Si sandūros elektrinė varža pasiekia maksimalią vertę palyginti žemoje

temperatūroje ($T = T_m \approx 185$ K), ir į tolesnį (temperatūrai kintant nuo T_m iki 78 K) nežymų varžos mažėjimą, lyginant su panašiomis priklausomybėmis, gautomis tiriant epitaksinius $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ sluoksnius, užaugintus ant suderintų gardelių ($\text{SrTiO}_3\langle\text{Nb}\rangle$, SrTiO_3 ar NdGaO_3) padėklų. Kita vertus, yra žinoma, kad panašios kokybės (polikristalinių) manganitų sluoksnių, užaugintų ant įvairių polikristalinių padėklų (pvz., polikristalinio Al_2O_3), T_C , vertės būna gerokai žemesnės, lyginant su tos pačios cheminės sudėties epitaksinių sluoksnių Kiuri temperatūros vertėmis [100].

Ankstesni daugelio autorių tyrimai parodė, kad kokybiškų epitaksinių manganitų sluoksnių tiek elektrinės varžos, tiek ir magnetovaržos vertės būna didžiausios ties fazinio PM-FM virsmo Kiuri temperatūra T_C , ir tolstant nuo šios krizinės temperatūros į vieną ar kitą pusę jų MV vertės sparčiai mažėja [28, 101]. Tuo tarpu 5.3 pav. pateiktoje LCaMO / n - Si sandūros magnetovaržos priklausomybėje nuo temperatūros tokio maksimumo nėra: žeminant temperatūrą šios sandūros magnetovarža nuosekliai didėja, ir tik pasiekus 100 K temperatūrą stebimas magnetovaržos verčių išsotinimas. Panašios elektrinės varžos priklausomybės nuo temperatūros ir magnetinio lauko buvo išmatuotos šiame darbe ir kitoms sandūroms, gautoms auginant stronciu (5.4 pav.) ir bariu legiruotų manganitų sluoksnius ant n - Si padėklų.



5.4 pav. LSrMO / n -Si sandūros elektrinės varžos R_{\perp} kai $B = 0$ T ir $B = 1$ T; LSrMO / n - Si sandūros neigiamos magnetovaržos priklausomybė nuo temperatūros.

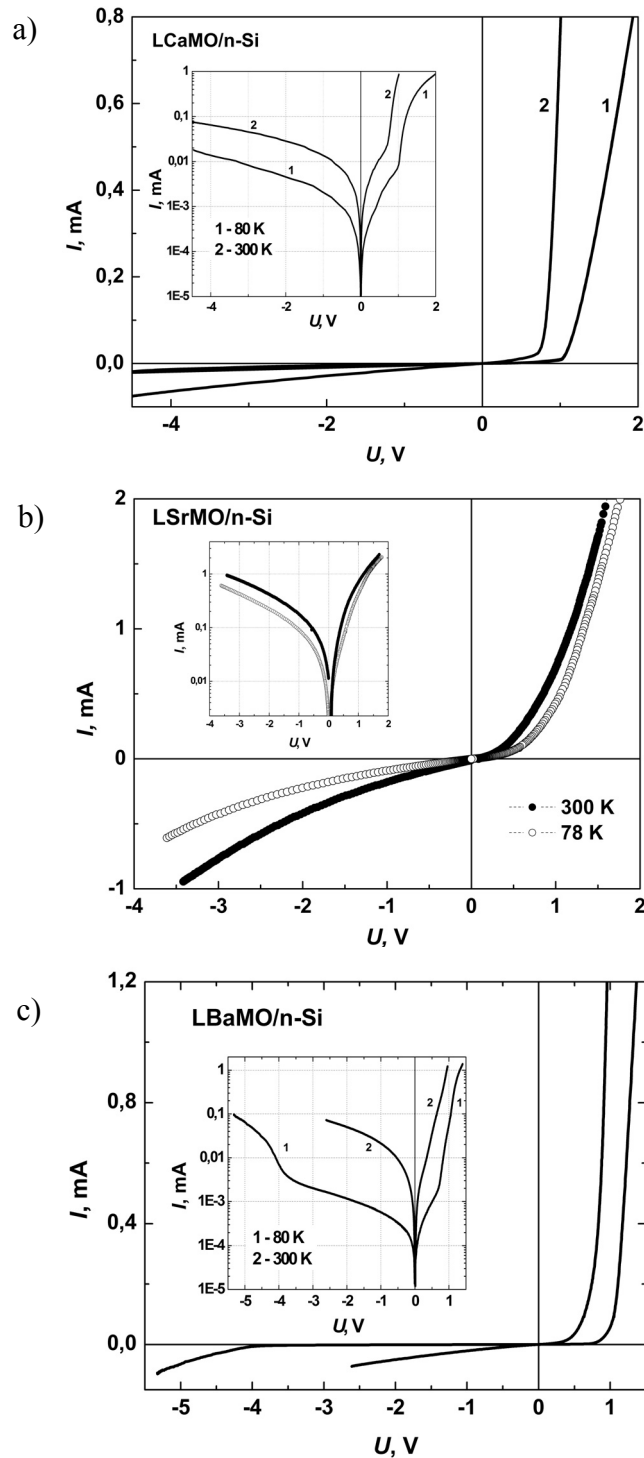
Lyginant tarpusavyje duomenis, gautus įvairioms šiame darbe tirtoms „manganito/Si“ sandūroms galima tvirtinti, kad LSrMO / n - Si darinys pasižymėjo ne tik mažesne sandūros elektrine varža, bet ir mažesnėmis magnetovaržos vertėmis.

Tyrinėjamame temperatūrų ruože maksimali šios sandūros neigiamos magnetovaržos vertė buvo $\approx 10\%$, kai tuo tarpu maksimalios LCaMO / Si ir LBaMO / Si sandūrų neigiamos magnetovaržos vertės (esant $B = 1$ T) siekė atitinkamai $\approx 20\%$ ir $\approx 18\%$.

Apibendrinant šių tyrimų rezultatus reikia pažymėti tai, kad įvairialyčių LCaMO / Si, LSrMO / Si ir LBaMO / Si sandūrų išmatuotos T_m reikšmės (atitinkamai, 185 K, 175 K ir 180 K,) buvo mažesnės, lyginant su T_m vertėmis, išmatuotomis LBaMO / STON, LCaMO / STON ir LCeMO / STON sandūroms, (atitinkamai, 280 K, 250 K ir 275 K, žr. 4.6 pav.). Kita vertus, yra daugelio autorių jau anksčiau nustatyta, kad polikristalinių manganitų sluoksnių Kiuri temperatūros (T_C), o taip pat ir būdingojo varžos maksimumo temperatūros (T_m) vertės būna mažesnės, o pats virsmas labiau išplitęs, lyginant su tokios pat sudėties monokristalinių sluoksnių. Taigi, galima teigti, kad palyginti žemas LCaMO / Si, LSrMO / Si ir LBaMO / Si sandūrų T_M vertės lemia ne tiek pasirinkto (Si) padėklo medžiaga, kiek polikristalinė užauginto sluoksnio kokybė. Įvertinus aukščiau išdėstytus matavimų rezultatus, galima padaryti tokias išvadas:

1. Naudojant magnetroninio dulkinimo technologiją ant kristalinių Si padėklų galima užauginti polikristalinius manganitų sluoksnius, pasižyminčius elektrinėmis ir magnetinėmis savybėmis, kurios yra būdingos daugeliui panašios polikristalinės kokybės manganitų sluoksniams.
2. Palyginti nedidelės sandūrų (tarp manganito sluoksnių ir Si padėklo) elektrinės varžos vertės rodo, kad auginant manganitų sluoksnius magnetronino dulkinimo būdu vakuume, esant 10 Pa deguonies slėgiui, dielektrinis SiO₂ sluoksnis tarp sluoksnio ir Si padėklo arba visai nesusidaro, arba yra toks plonas, kad krūvininkai pro jį gali tuneliuoti.
3. Sandūros, susidariusios tarp manganito sluoksnių ir Si padėklo pasižymi magnetovaržinėmis savybėmis. Tai rodo, kad technologinio proceso metu Si atomai į manganito sluoksnį nedifunduoja ir iš esmės nepakeičia jo elektrinių ir magnetinių savybių ne tik sluoksnio viduje, bet ir prie pat sandūros.

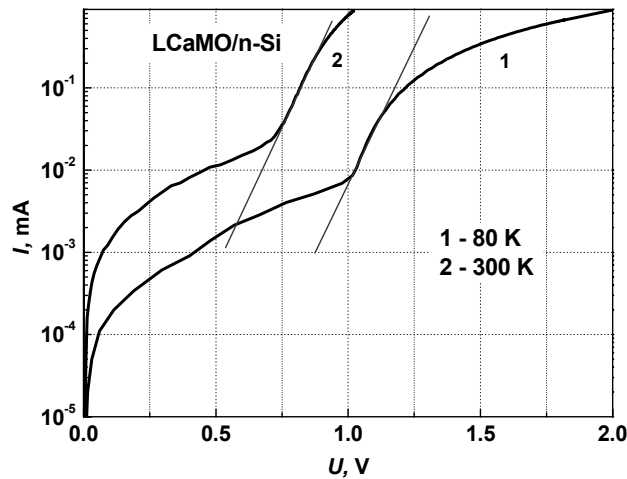
5.3. $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3 / n\text{-Si}$ sandūru voltamperinēs karakteristikos



5.5 pav. LCaMnO / n -Si (a) LSrMnO / n -Si (b) ir LBaMnO / n -Si (c) sandūru voltamperinēs karakteristikos, išmatuotos tiesiogine ir uztvarine kryptimis. $T = 300\text{ K}$ ir $T = 80\text{ K}$, $B = 0$. Intarpuose – sandūru $\lg(I) = f(U)$ priklausomybės.

Tipinės įvairialyčių $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/n\text{-Si}$, $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/n\text{-Si}$ ir $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_3/n\text{-Si}$ sandūrų voltamperinės ($U-I$) charakteristikos, išmatuotos kambario ir skysto azoto temperatūrose dviejų elektrodų būdu, yra pateiktos 5.5 paveiksle.

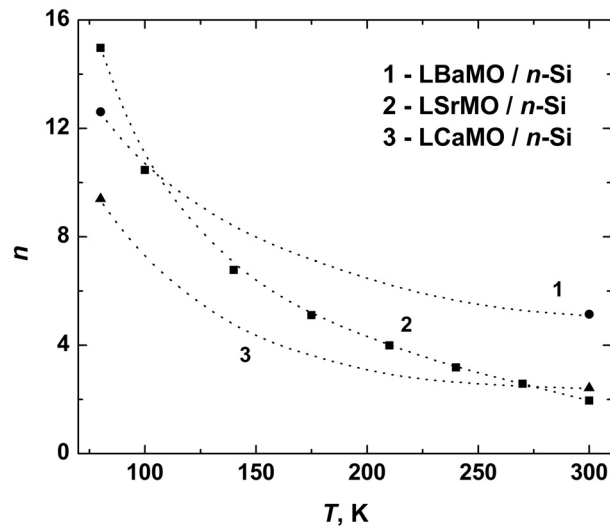
Iš šio paveikslo matome, kad tiesinėmis elektrinėmis savybėmis visos sandūros pasižymi tik esant mažoms įtampos vertėms ($|U| \ll U_d$), tuo tarpu, esant didesnėms įtampoms, $I = f(U)$ priklausomybės tampa netiesinėmis ir nesimetrinėmis. Beje, diodinio lyginimo savybės visais atvejais buvo stebimos tiek kambario, tiek ir skysto azoto temperatūroje. 5.5 paveikslo tarpuose sandūrų voltamperinės charakteristikos atidėtos pusiau-logaritminiame mastelyje.



5.6 pav. $\text{LCaMnO}/n\text{-Si}$ (M380) sandūros $\ln(I) = f(U)$ priklausomybės, išmatuotos esant tiesioginei srovės kryptčiai ($T = 300\text{ K}$ ir $T = 80\text{ K}$, $B = 0$).

Vaizdingumo dėlei, $\text{LCaMO}/n\text{-Si}$ sandūrai 5.6 paveiksle tiesiomis linijomis išryškintos kreivių atkarpos, atitinkančios Šotkio teorijos numatomą eksponentinio srovės augimo dėsnį (žr. 1.28 formulę). Iš šių tiesinių atkarpų polinkio kampo, pasinaudojus voltamperinėmis charakteristikomis, kurios buvo išmatuotos įvairiose temperatūrose, buvo įvertintos idealumo faktoriaus $n = (q/k_B T)(\Delta V/\Delta \ln I)$ vertės visoms trimis sandūroms.

Tokiu būdu surastų idealumo faktoriaus verčių kitimo dėsningumas tiriamosioms sandūroms plačiame temperatūrų ruože parodytas 5.7 pav. Pastebėsime, kad panašus idealumo faktoriaus n didėjimas žeminant temperatūrą buvo nustatytas ir sandūroms, užaugintoms ant STON padėklų (žr. 4.24 pav.).

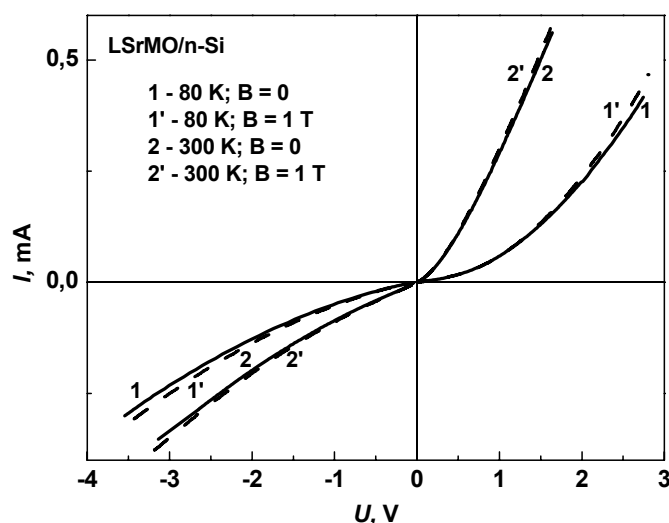


5.7 pav. Iš pralaidžiosios krypties voltamperinių charakteristikų įvertintų LCaMnO / *n*-Si, LSrMnO / *n*-Si, ir LBaMnO / *n*-Si sandūrų idealumo faktoriaus verčių priklausomybė nuo temperatūros.

5.4. Magnetinio lauko įtaka $\text{La}_{2/3}\text{A}_{1/3}\text{MnO}_3$ / *n* - Si sandūrų voltamperinėms charakteristikoms

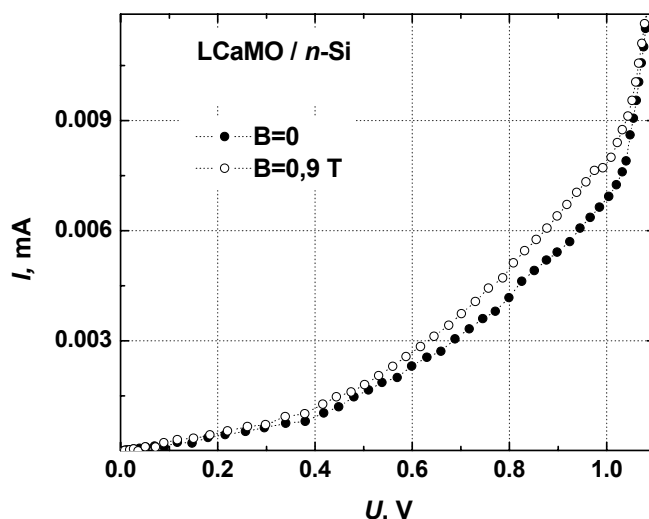
LSrMnO / *n* - Si sandūros voltamperinės charakteristikos, išmatuotos kambario ir skysto azoto temperatūrose, esant magnetiniam laukui $B \approx 1$ T ir be jo, pateiktos 5.8 paveiksle. Iš šio grafiko matome, kad įjungus magnetinį lauką, srovė, tekanti pro sandūrą tiek pralaidžiaja, tiek ir užtvarine kryptimi, esant fiksuotai įtampos vertei, pastebimai padidėja. Tokį srovės padidėjimą lemia sumažėjusi sandūros elektrinė varža, todėl, remiantis 5.8 pav. pateiktais duomenimis, galima teigti, kad LSrMO / *n* - Si sandūra visame tiriamųjų įtampų intervale pasižymi neigiamomis magnetovaržos vertėmis. Kaip žinia, neigiamos magnetovaržos vertės būdingos ne tik LSrMO, bet ir kitų manganitų sluoksniams. Taigi, tiriamosios LSrMO / *n* - Si sandūros magnetovaržinės savybės yra panašios kaip ir LSrMO sluoksnių.

Panašūs dėsningumai (neigiama magnetovarža) kambario temperatūroje buvo pastebėti ir LCaMO / *n* - Si bei LBaMO / *n* - Si sandūroms. Tačiau žemoje (skysto azoto) temperatūroje LCaMO / *n* - Si sandūros magnetovaržinės savybės iš esmės skyrėsi.



5.8 pav. LSRMnO / *n*-Si (462a) sandūros voltamperinės charakteristikos, išmatuotos tiesiogine ir užtvarine srovės kryptimi ($T = 300\text{ K}$ ir $T = 80\text{ K}$, $B = 0$).

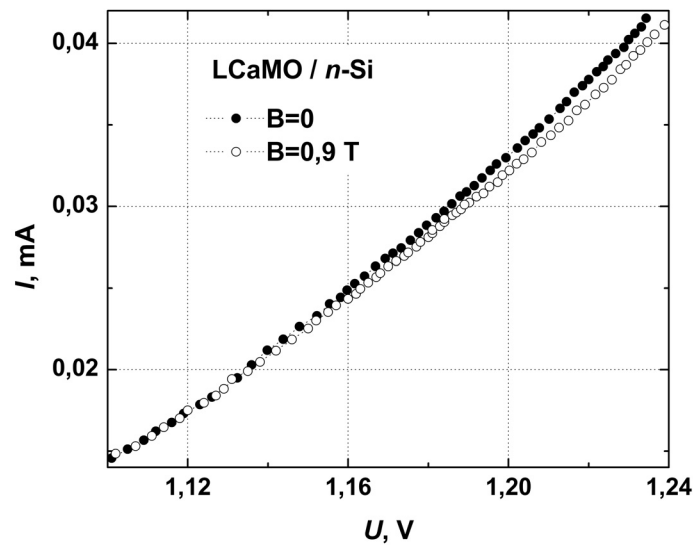
5.9 pav. pateikta LCaMO / *n*-Si sandūros voltamperinės charakteristikos skysto azoto temperatūroje srovei tekant pralaidžiaja kryptimi, kai $B = 0$ ir $B = 0,9\text{ T}$. Iš šio paveikslėlio matome, kad įjungus magnetinį lauką $B = 0,9\text{ T}$ įtampai didėjant nuo 0 iki $\approx 1,1\text{ V}$, stebimas sandūros elektrinės varžos sumažėjimas (neigiamos magnetovaržos vertės).



5.9 pav. LCaMnO / *n*-Si (M380) sandūros voltamperinės charakteristikos, išmatuotos ($T = 80\text{ K}$; $B = 0\text{ T}$ ir $B = 0,9\text{ T}$) tiesiogine srovės kryptimi.

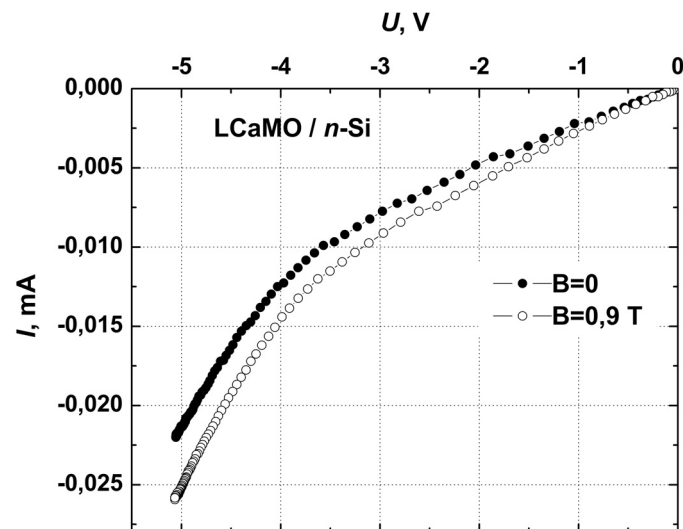
Tačiau įtampai viršijus vertę $U \approx 1,1\text{ V}$, LCaMO / *n*-Si sandūrai buvo pastebėtas magnetovaržos ženklo pasikeitimas (žr. 5.10 pav.), t. y. esant $U > 1,1\text{ V}$, sandūros

elektrinė varža, įjungus magnetinį lauką, pastebimai padidėdavo (teigiamos magnetovaržos vertės).



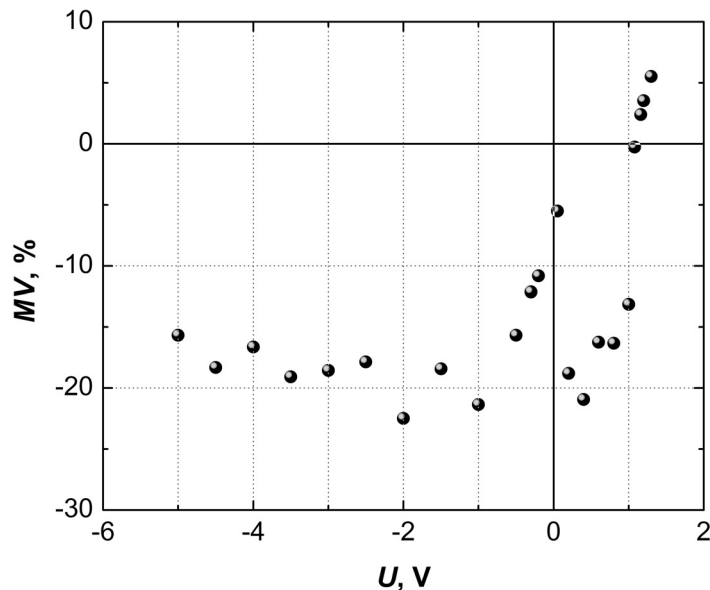
5.10 pav. LCaMnO / n -Si (M380) sandūros voltamperinės charakteristikos, išmatuotos skysto azoto temperatūroje srovei tekant tiesiogine kryptimi, kai $B = 0$ ir $B = 0,9$ T ($U > 1,1$ V).

5.11 paveiksle matome, kad skysto azoto temperatūroje pro LCaMO / n - Si sandūrą tekant atgalinei srovei visame įtampų diapazone (nuo 0 V iki - 5 V) yra stebimos neigiamos magnetovaržos vertės.



5.11 pav. LCaMnO / n -Si (M380) sandūros voltamperinės charakteristikos, išmatuotos ($T = 80$ K, $B = 0$ T ir $B = 0,9$ T) užtvarine srovės kryptimi.

Iš aukščiau pateiktų išmatuotų LCaMnO / *n* - Si sandūros voltamperinių charakteristikų 80 K temperatūroje buvo įvertinta sandūros magnetovarža. Jos priklausomybė nuo įtampos pavaizduota 5.12 paveiksle.



5.12 pav. LCaMnO / *n*-Si (M380) sandūros magnetovaržos verčių priklausomybė nuo įtampos ($T = 80$ K, $B = 0,9$ T).

Iš pateikto 5.12 paveikslo matyti, kad tekant atgalinei srovei LCaMO / *n* - Si sandūra pasižymi neigiamomis vertėmis, tuo tarpu srovei tekant tiesiogine kryptimi sandūros magnetovarža yra neigiama, esant mažoms įtampoms ($U < 1,1$ V), ir teigiama, kai $U > 1,1$ V. Pastebėsime, kad toks pat magnetovaržos ženklo keitimo efektas buvo stebimas ir sandūroms, gautoms auginant monokristalinius (epitaksinius) manganitų sluoksnius ant suderintų gardelių SrTiO₃<Nb> padėklų (žr. 4.18 pav.).

Analizuodami 80 K temperatūroje aptiktą LCaMO / *n* - Si sandūros magnetovaržos ženklo pasikeitimą atkreipiame dėmesį į tai, kad LCaMO / *n* - Si sandūros elektrinė varža (esant mažoms įtampoms) tiek kambario, tiek ir skysto azoto temperatūroje buvo žymiai didesnė, lyginant su kitų dviejų šiame darbe tirtų (LSrMO / *n* - Si ir LBaMO / *n* - Si) sandūrų elektrinėmis varžomis. Ir, be to, LCaMO / *n* - Si sandūra pasižymėjo kur kas didesnėmis srovės lyginimo koeficiento vertėmis. Tai reiškia, kad LCaMO / *n* - Si sandūros Šotkio barjeras buvo kokybiškesnis.

Pažvelgę į 5.8 pav. matome, kad Šotkio teorijoje numatomas eksponentinio srovės augimo dėsnis LCaMO / *n* - Si sandūrai 80 K temperatūroje pradeda

dominuoti, kai įtampa viršija 1,1 V, tai yra tą pačią vertę, ties kuria sandūros magnetovarža keičia ženklą iš neigiamos į teigiamą. Ši aplinkybė kaip tik rodo, jog teigiama LCaMO / n - Si sandūros magnetovarža yra susijusi su krūvininkų tekėjimu pro susidariusį Šotkio barjerą ir tikėtinu nežymiu šio barjero aukščio padidėjimu įjungus magnetinį lauką. Tai, kad panašaus reiškinio nepavyko stebėti kambario temperatūroje galima paaiškinti tuo, kad didžiausio barjero poslinkio vertės tikėtinos ties manganito sluoksnio PM - FM fazinio virsmo temperatūra, kuri LCaMO / n - Si sandūros atveju buvo nustatyta palyginti žemoje (≈ 170 K) temperatūroje (žr. 5.3 pav.).

5.5. Pagrindiniai skyriaus rezultatai ir išvados

1. Ant n - Si padėklų suformuotos LCaMO / n - Si, LSrMO / n - Si ir LBaMO / n - Si sandūros pasižymi netiesinėmis ir puslaidininkiniam diodui būdingomis lyginimo savybėmis plačiame temperatūrų ruože (nuo 80 K iki 300 K).
2. LSrMO / n - Si ir LBaMO / n - Si sandūroms 80 K iki 300 K temperatūrose buvo išmatuotos neigiamos magnetovaržos reikšmės srovei tekant tiek pralaidžia, tiek užtvarine kryptimi.
3. Srovei tekant LCaMO / n - Si sandūra pralaidžiąja kryptimi 80 K temperatūroje didinant įtampą ties 1.1 V buvo nustatytas magnetovaržos ženklo pasikeitimas (iš neigiamo į teigiamą). Teigiama LCaMO / n - Si sandūros magnetovarža susieta su krūvininkų tekėjimu pro susidariusį Šotkio barjerą ir tikėtinu nežymiu šio barjero aukščio padidėjimu įjungus magnetinį lauką.

6. MULTIFEROINIO BiFeO₃ JUNGINIO SLUOKSNIAI IR DARINIAI

Bismuto feritas BiFeO₃ (BFO) pasižymėdamas unikaliomis multiferoinių junginių savybėmis atveria daug naujų galimybių įvairių elektronikos bei magnetoelektronikos (spintronikos) prietaisų kūrimui. Šiai medžiagai būdingos didelės elektrinės poliarizacijos (P_s) vertės, jo magnetinės savybės gali būti valdomos elektriniu lauku, todėl yra manoma, kad netolimoje ateityje gaminant feroelektrinės operatyviosios atminties (FeRAM) matricas ši medžiaga turėtų pakeisti tradicinius feroelektrikus (pvz., švino-cirkonio titanatą, PZT).

Tačiau kol kas spartesnį BiFeO₃ junginio pritaikymą praktikoje stabdo palyginti didelis jo elektrinis laidumas lyginant su tradicinėmis feroelektrinėmis medžiagomis, tokiomis kaip Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ ar Pb_{1-x}Zr_xTiO₃. Elektrinį laidumą bandoma sumažinti įvairiais būdais: valdant defektų koncentraciją, sukuriant dideles cheminės sudėties fluktuacijas arba įvedant į junginio gardelę priemaišinius atomus [69, 73, 102, 103]. Šiuo metu gana intensyviai vykdomi įvairiais priedais legiruotų keraminių BiFeO₃ bandinių, taip pat plonųjų junginio sluoksnių bei įvairių daugiasluoksnių darinių tyrimai [70, 73, 104]. Taip pat bandoma stabilizuoti BFO junginį, legiruojant jį įvairiais atomais (jonais) [76, 78]. Šiuo metu ryškėja dvi BFO junginio legiravimo galimybės.

Pirmoji yra multiferoinio savybių modifikavimas dalį Bi atomų keičiant mažiau lakiais retųjų žemių elementų (pvz., La, Nd) atomais. Šiuo atveju junginio sintezė (išlaikant jo stechiometrinę sudėtį) gali vykti net 20 °C aukštesnėje temperatūroje. Legiravimas sumažina chemiškai aktyvaus Bi įtaką, sintezės metu nesikeičia Bi valentingumas ir kaip tik tai padeda susiformuoti reikiamai fazei. Nustatyta, kad per didelis kiekis (daugiau nei 15 ÷ 20 %) pašalinių atomų susilpnina feroelektrines ir visai panaikina feromagnetines savybes. Tuo tarpu esant optimaliam legiruojančių atomų kiekiui, tolimosios tvarkos nulemtas silpnasis feromagnetizmas gali net sustiprėti [105, 106, 107].

Antroji galimybė yra dalį Fe keisti Ti, Ni, Zr, Mn ar kitais atomais, kurių paskirtis - sumažinti nepageidaujamų Fe²⁺ jonų kiekį. Šiuo atveju, deguonies jonai sudaro būdinguosius Fe²⁺ - O - Fe³⁺ ryšius, ko pasekoje sustiprėja dviguba pamaininė sąveika ir padidėja BFO junginio elektrinis laidumas. Nors padidintas junginio

elektrinis laidumas ne visada pageidautinas, tačiau šiuo atveju galima tikėtis, kad išsikraipant Fe - O oktaedrams sustiprės medžiagos feromagnetinės savybės [105, 108].

Apsvarstę aukščiau nurodytas galimybes ir remdamiesi anksčiau kitų mokslininkų atliktais tyrimais ir rekomendacijomis BFO junginio legiravimui, pasirinkome retųjų žemių elementą – Nd ($\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$) bei dvigubą legiravimą La ir Mn jonais ($\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$).

Šiame darbe siekėme išvystyti tobulos kristalinės sandaros nelegiruotų ir legiruotų BiFeO_3 sluoksnių bei jų daugiasluoksnių darinių su manganitais gamybos technologijas, ištirti bandinių elektrines savybes, ir atskleisti jų panaudojimo galimybes atminties elementų bei naujų elektronikos prietaisų kūrimui.

6.1. Keraminių BiFeO_3 bandinių gamyba

Keraminiai BiFeO_3 (trumpiau BFO) bandiniai, kuriuos naudojome kaip taikinius plonųjų sluoksnių auginimui, buvo gaminami sintetinant sumaišytus ir supresuotus Bi_2O_3 ir Fe_2O_3 miltelių ruošinius. Tokiuose ruošiniuose Bi_2O_3 kiekis buvo padidinamas 5 %, nes jau anksčiau buvo pastebėta, kad gaminant plonuosius sluoksnius, esant palyginti žemai Bi_2O_3 lydymosi temperatūrai ir gana dideliu Bi garų lakumui, galima prarasti žymią dalį bismuto atomų.

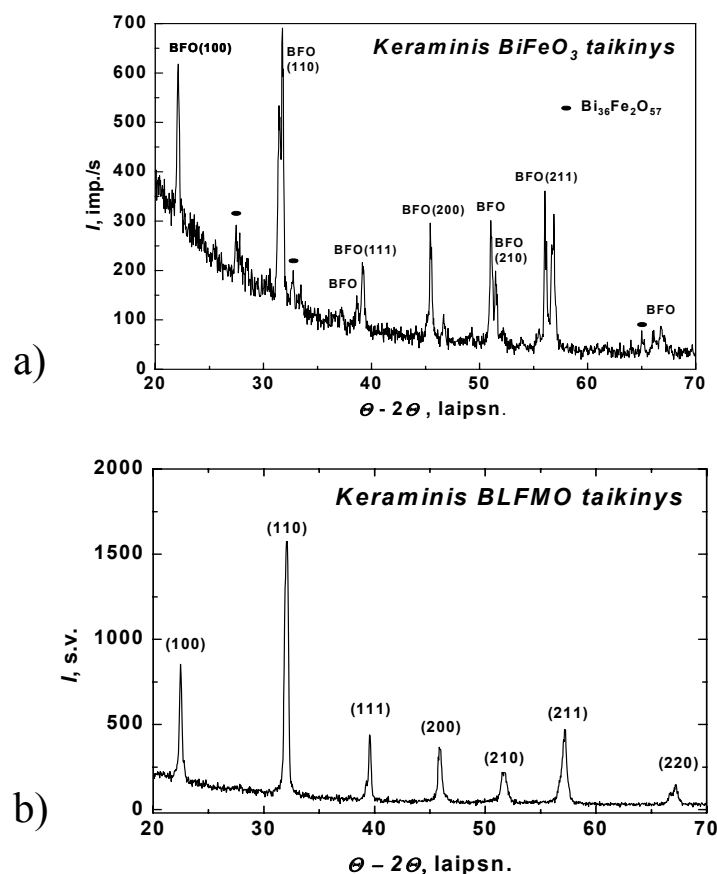
Kruopščiai sutrinti ir gerai išmaišyti reikiamos cheminės sudėties Bi_2O_3 ir Fe_2O_3 oksidų mišinių miltelių ruošiniai buvo supresuojami į 2,8 cm diametro ir 2 mm storio tabletes. Keraminių bandinių sintezė buvo atliekama kaitinant supresuotas tabletes 1 val. ore, esant 810 °C temperatūrai. Po pirminės sintezės sukepinti bandiniai buvo dar tris kartus pakartotinai trinami grūstuvėje po dešimt valandų kol susintetinto junginio grūdų dydis sumažėdavo iki kelių šimtų nanometrų. Po to naujai supresuoti bandiniai buvo ilgesnį laiką (10 val.) kaitinami ore 810 °C temperatūroje.

Legiruotųjų $\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$ (toliau BNFO) ir $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_3$ (BLFMO) bandinių gamyba skyrėsi nuo keraminių BFO bandinių sintezės tuo, kad buvo pasirinkta šiek tiek aukštesnė (850 °C) sintezės temperatūra, nes buvo daroma prielaida, kad, esant aukštesnei sintezės temperatūrai, Nd (La) atomai turėtų įsiterpti ne į tarpmazgius, o pakeisti Bi atomus gardelėje. Tuo tarpu visos kitos sąlygos buvo

tokios pat kaip ir BFO sintezės atveju. Siekiant kompensuoti lakaus bismuto praradimą sluoksnių auginimo metu, Bi koncentracija keraminiuose bandiniuose buvo padidinta ($\approx 5\%$).

6.2. Keraminių nelegiruotų ir legiruotų BiFeO_3 bandinių kristalinės sandaros tyrimas

Susintetintų keraminių bandinių kristalinė sandara buvo nustatoma atliekant jų Rentgeno spindulių $\theta - 2\theta$ difrakcijos tyrimus (XRD). Šie tyrimai parodė, kad susintetintuose keraminiuose BFO bandiniuose be pagrindinės BiFeO_3 fazės yra nežymus kiekis priemaišinių fazių (žr. 6.1 a paveikslą).



6.1 pav. Tipiški susintetintų keraminių bandinių Rentgeno spindulių $\theta - 2\theta$ difrakcijos spektras: a) nelegiruotas BiFeO_3 ir b) La ir Mn legiruotas $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ bandinys.

Šiuo atveju be vyraujančių gana intensyvių pagrindinės fazės atspindžių nuo kristalinių, orientuotų įvairiomis plokštumomis ((100), (110), (111), (210) ir (211)), difraktogramose matėsi ir šalutinei $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$ fazei būdingi atspindžiai.

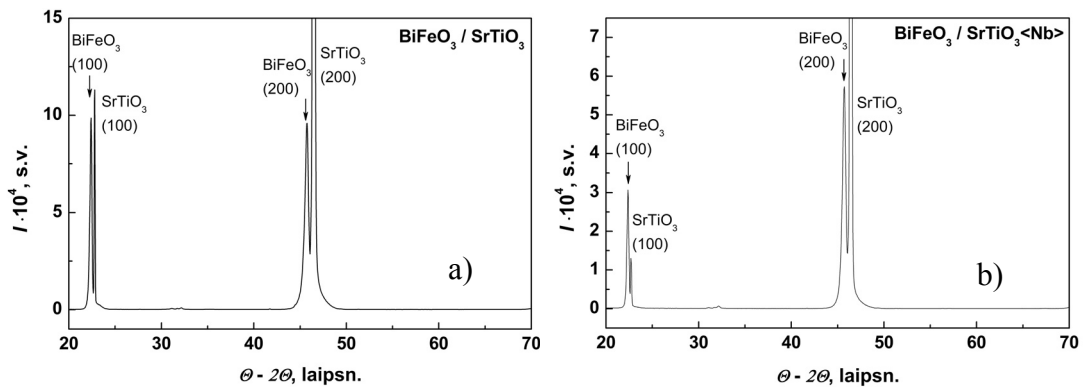
Pasinaudojus duomenų bazėmis ir panašiais anksčiau mokslinėje spaudoje aprašytais rezultatais buvo nustatyta, jog $\text{Bi}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_{57}$ fazės kiekis šiuose keraminiuose bandiniuose neviršija $10 \div 15\%$ [105].

Palyginimui 6.2 paveiksle parodytas keraminio $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ bandinio Rentgeno spindulių $\theta - 2\theta$ difrakcijos spektras. Iš šio paveikslo matome, kad šiuo atveju sintezės metu susidaro vienfazė medžiaga, turinti romboedriškai deformuotą (R3C) perovskito struktūrą. Taigi, galima daryti išvadą, kad legiruojant BiFeO_3 junginį, t. y. dalį Bi ir Fe jonų pakeičiant La ir Mn jonais, galima ne tik sumažinti romboedrinius gardelės iškraipymus, bet ir beveik pilnai pašalinti nepageidaujamų fazių kiekį. Pažymėsime, kad panašūs rezultatai buvo neseniai gauti legiruojant BFO plonuosius sluoksnius La ir Nd jonais [78].

6.3. Plonųjų nelegiruotų ir legiruotų BiFeO_3 sluoksnių auginimas ir tyrimas

Keraminiai bismuto ferito taikiniai pasižymėjo didele elektrine varža, todėl šios medžiagos plonųjų sluoksnių auginimui buvo naudojamas kintamosios srovės reakcinio magnetroninio dulkinimo būdas. Plonieji sluoksniai ($d \approx 100 \div 350$ nm) buvo auginami Ar (67%) O_2 (33%) dujų aplinkoje $650 \div 750$ °C temperatūroje, esant 8 Pa daliniam deguonies slėgiui. Padėklams naudojome panašią kristalinę sandarą turintį ir dielektrinėmis savybėmis pasižymintį monokristalinį $\text{SrTiO}_3(100)$, elektrai laidų $\text{SrTiO}_3\langle\text{Nb}\rangle$, o taip pat $n - \text{Si}(111)$ ($\rho = 0,01 \Omega\text{cm}$) plokšteles, kurios tiek savo kristaline sandara tiek ir gardelės parametrais labai skyrėsi nuo BiFeO_3 . Būdingieji šiame darbe gamintų sluoksnių bei naudotų padėklų medžiagų gardelių parametrai pateikti 2 lentelėje.

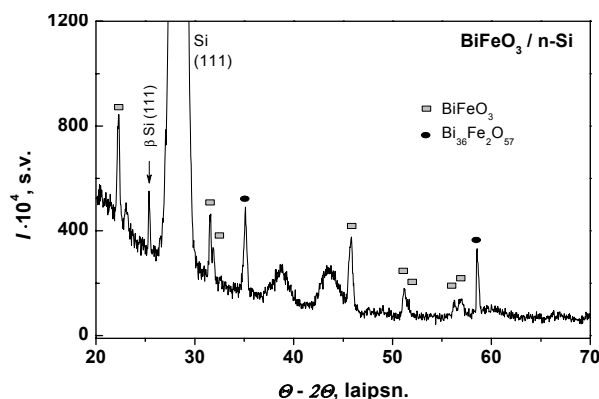
RF magnetroninio dulkinimo būdu ant kristalinių $\text{SrTiO}_3(100)$ ir $\text{SrTiO}_3\langle\text{Nb}\rangle(100)$ užaugintų BiFeO_3 sluoksnių būdingieji Rentgeno spindulių difrakcijos (XRD) $\theta - 2\theta$ spektrai pavaizduoti 6.2 paveiksle.



6.2 pav. BiFeO₃/SrTiO₃ (a) ir BiFeO₃/SrTiO₃<Nb> (b) bandinių Rentgeno spindulių $\theta - 2\theta$ difrakcijos spektrai.

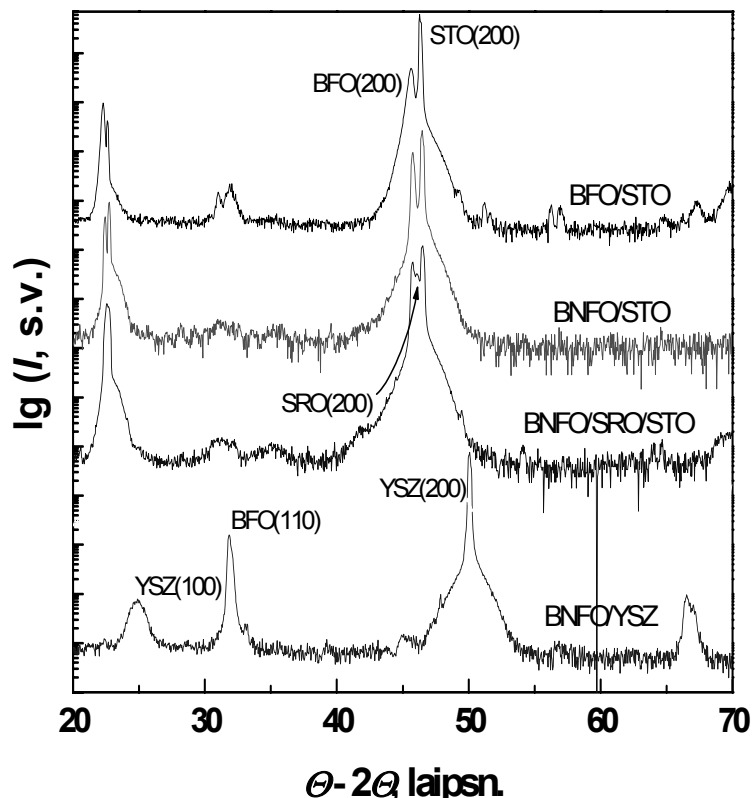
BiFeO₃ / STO sluoksnio XRD spektre (6.2 a pav.) matome vien tik siauras ir labai intensyvias tiriamojo junginio (k, 0, 0) (čia k = 1, 2...) difrakcijos linijas ties 22,4° ir 45,76°. Jos rodo, kad BFO sluoksniai, užauginti ant STO padėklų, yra ne tik vienfaziai, bet ir labai gerai orientuoti, o jų kristalinė [100] kryptis yra statmena padėklo paviršiui ir sutampa su naudojamu padėklo [100] kristalografine kryptimi. Taigi, šio sluoksnio ir padėklo orientacijas nusako kristalografinis sąryšis BFO (100) // STO (100).

Panašia gana tobula kristalinių plokštumų orientacija augimo kryptimi pasižymėjo ir BFO sluoksniai, užauginti ant STON padėklų (6.2 b pav.), tuo tarpu ant Si padėklų užaugintų plonųjų BFO sluoksnių Rentgeno difrakcijos tyrimai parodė, kad šie sluoksniai yra polikristaliniai (žr. 6.3 pav.).



6.3 pav. Nelegiruotojo BiFeO₃, užauginto ant Si (111) padėklo, bandinio Rentgeno spindulių $\theta - 2\theta$ difrakcijos spektras.

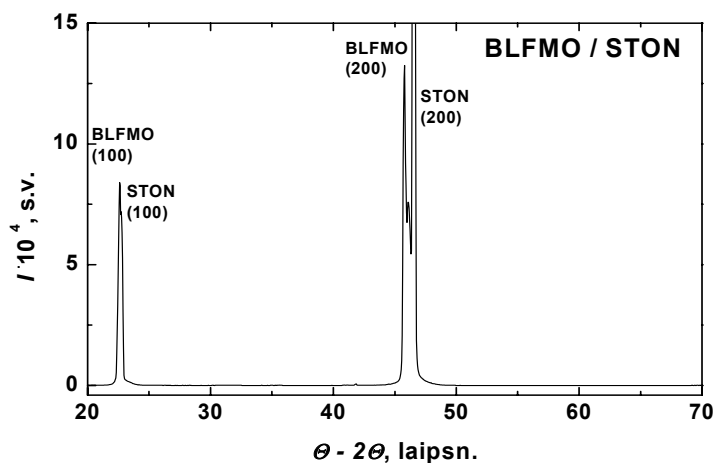
Bi_{0,9}Nd_{0,1}FeO₃ sluoksnių Rentgeno difrakcijos tyrimai parodė, kad jų medžiaga yra vienfazė, patys sluoksniai yra labai gerai orientuoti, o jų pseudokubinės perovskito gardelės parametras normalės kryptimi $\approx 3,95$ nm. (žr. 6.4 pav.). Taigi, galima daryti išvadą, kad dalinis Bi³⁺ pakeitimas šiek tiek mažesnio joninio spinduliu Nd³⁺ jonais ($r_{Nd} = 1,08$ Å; $r_{Bi} = 1,20$ Å) pagerina pagrindinio BiFeO₃ junginio formavimosi sąlygas ir apsunkina priemaišinių fazių, tokių kaip, pvz., Bi₃₆Fe₂O₅₇, Bi₂Fe₄O₉ ir Fe₂O₃ atsiradimą. Įdomu pažymėti, kad vienfaziai (110) ašies kryptimi orientuoti BNFO sluoksniai buvo užauginti ant YSZ (100) padėklo (žr. 6.4 pav.),



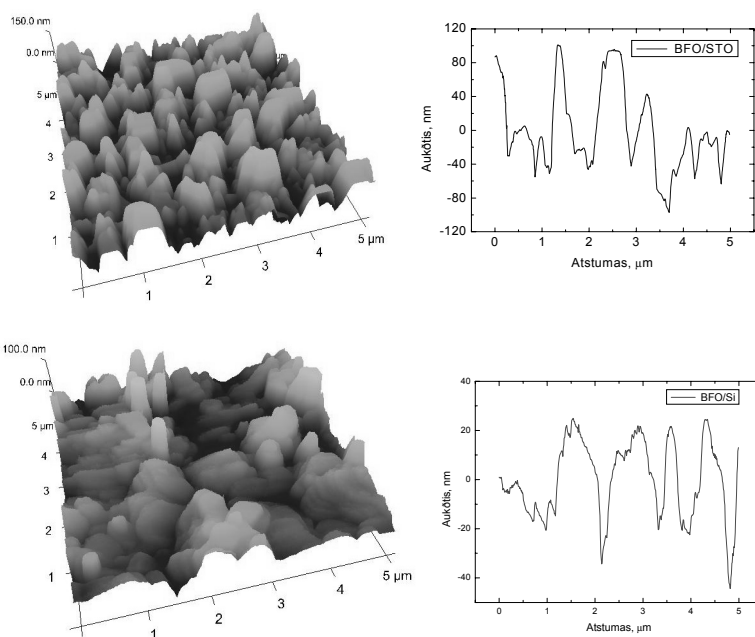
6.4 pav. BiFeO₃ ir Bi_{0,9}Nd_{0,1}FeO₃ sluoksnių, užaugintų ant kristalinio SrTiO₃(100) ir YSZ(100) padėklų bei metališkojo SrRuO₃/SrTiO₃(100) sluoksnio, Rentgeno spindulių difrakcijos $\theta - 2\theta$ spektrai.

Bi_{0,9}La_{0,1}Fe_{0,9}Mn_{0,1}O₃ sluoksnio, užauginto ant SrTiO₃ padėklo, Rentgeno difrakcijos spektras parodytas 6.5 paveiksle. Iš jo matyti, kad La ir Mn legiruoti sluoksniai savo kristaline kokybe nei kiek nenusileido Nd legiruotiems sluoksniams. Skirtingai nuo aukščiau nurodytų sluoksnių, visi (BNFO ir BLFMO) sluoksniai, auginti šiame darbe ant Si (111) padėklų (prieš tai nuo jų paviršiaus nuėsdinus

natūraliai susidariusį SiO₂ sluoksnį) buvo polikristaliniai su atsitiktinai orientuotais kristalitais.



6.5 pav. Bi_{0.9}La_{0.1}Fe_{0.9}Mn_{0.1}O₃ / STON(100) sluoksnio, užauginto RF magnetroninio dulkinimo būdu Rentgeno spinduliu $\theta - 2\theta$ difrakcijos spektras.

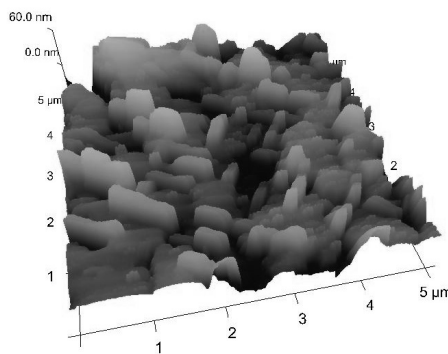


6.6 pav. BiFeO₃ / SrTiO₃ (a) ir BiFeO₃ / Si (b) sluoksnių skenuojančio zondo mikroskopo nuotraukos: trimatis paviršiaus vaizdas (kairėje) ir paviršiaus reljefo pjūvio Z ašies kryptimi vaizdas (dešinėje).

Užaugintų multiferoninių sluoksnių paviršiaus kokybė buvo tiriama naudojant Veeco (buvusi Digital Instruments) firmos skenuojančio zondo mikroskopą

Dimension 3100. Matavimai buvo atliekami mikroskopui veikiant pusiau kontaktiniu režimu (tapping mode). $\text{BiFeO}_3/\text{SrTiO}_3$ ir BiFeO_3/Si bandinių tyrimo rezultatai parodyti 6.6 paveiksle. Atominės jėgos mikroskopo matavimai parodė, kad $\text{BiFeO}_3/\text{SrTiO}_3$ sluoksnio kristalitų aukštis svyravo nuo 180 nm iki 195 nm, o jų nuokrypis nuo vidutinės reikšmės siekė $37 \div 49$ nm (6.6 a pav.).

Panašių BiFeO_3 sluoksnių, užaugintų ant silicio padėklų maksimalus kristalitų aukštis siekė 220 nm, o jų nuokrypis nuo vidutinės reikšmės siekė $20 \div 36$ nm. Nuotraukoje aiškiai matomi stambūs kristalitų dariniai rodo, kad šiame bandinyje BiFeO_3 sluoksnis augo netolygiai, (6.6 b pav.).



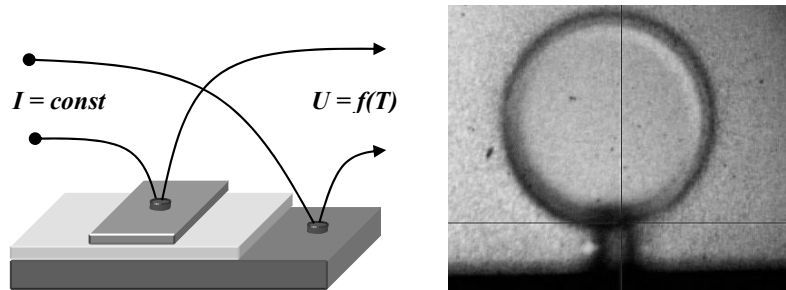
6.7 pav. $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$, sluoksnio, užauginto ant STON padėklo, skenuojančio zondo mikroskopo nuotrauka (trimatis paviršiaus vaizdas).

Palyginus aukščiau parodytus nelegiruotų BFO sluoksnių AFM paviršiaus vaizdus su panašiais BNFO ir BNFMO sluoksnių vaizdais (žr. BNFMO sluoksnio vaizdą pav. 6.7), galima teigti, kad legiruotųjų sluoksnių paviršius buvo lygesnis (BNFMO sluoksnio vidutinis grūdų dydis apie 200 nm, o paviršiaus šiurkštumas tesiekė tik $15 \div 30$ nm).

6.4. BFO bandinių elektrinės savybės

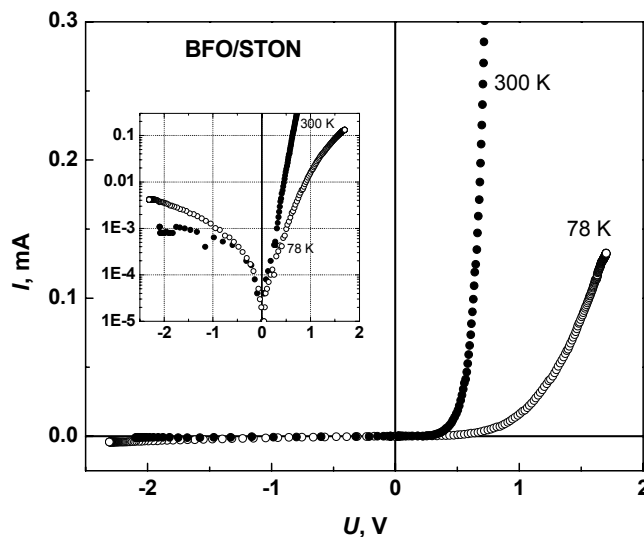
BFO ir BNFO sluoksnių, užaugintų ant dielektrinių SrTiO_3 ir YSZ padėklų, elektrinių savybių tyrimai parodė, kad tiek vienų tiek kitų bandinių elektrinė varža yra pakankamai didelė, ir jos praktiškai negalima išmatuoti tradiciniu būdu, t. y. srovei tekant lygiagrečiai sluoksnio plokštumai. Taigi šių junginių elektriniam laidumui

įvertinti šiame darbe buvo pasirenkama metodika, kai elektros srovė teka statmenai BFO ar BNFO sluoksniui, įterptam tarp laidaus (n - $\text{SrTiO}_3\langle\text{Nb}\rangle$, Si) padėklo ir viršutinio metalinio elektrodo (Ag).



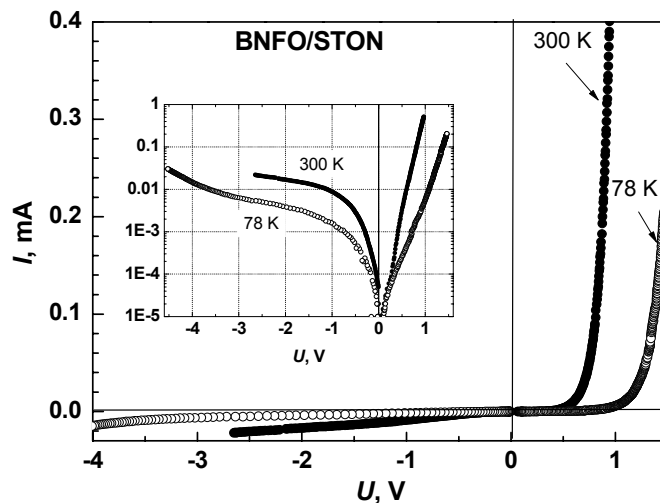
6.8 pav. Bandinio schematinis vaizdas ir elektrodų išsidėstymas (kairėje). Viršutinis SrRuO_3 elektrodas (diam. 0,5 mm), užgarintas MD būdu pro kaukę ant BiFeO_3 sluoksnio

Legiruotų ir nelegiruotų BFO sluoksnių, užaugintų ant skirtingų padėklų, voltamperinių charakteristikų matavimai buvo atliekami dviejų elektrodų būdu (žr. 6.8 pav). Elektriniams matavimams skirti ($\approx 400 \div 500$ nm storio ir ≈ 1 mm skerspjūvio) Ag arba SrRuO_3 elektrodai buvo užgarinami ant bandinio paviršiaus per kaukę.



6.9 pav. Nelegiruotojo BiFeO_3 sluoksnio, užauginto ant STON padėklo voltamperinė charakteristika, išmatuota 300 K ir 78 K temperatūrose. Intarpe pavaizduotos šios charakteristikos pusiau logaritminiame mastelyje.

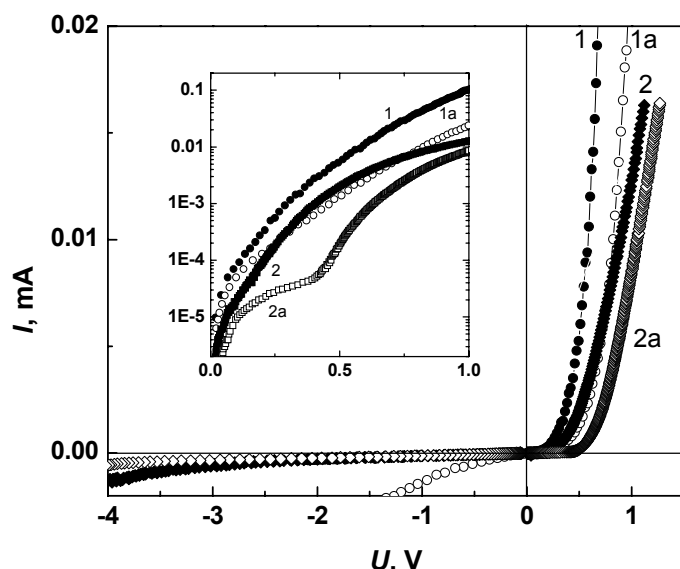
6.9 paveiksle matome nelegiruotojo BFO sluoksnio, užauginto ant STON padėklo, voltamperinę charakteristiką. Teigiamos įtampos vertės šiuo atveju atitinka teigiamą potencialą (teigiamą įtampos ženklą) ant BFO sluoksnio. Intarpe palyginimui parodyta to paties bandinio I - I charakteristika, atidėta pusiau-logaritminiame mastelyje.



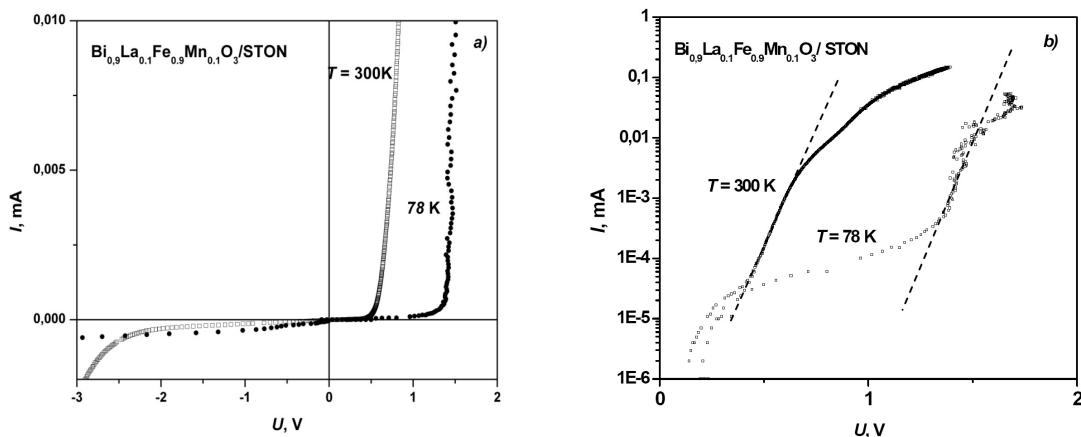
6.10 pav. Ag/Bi_{0,9}Nd_{0,1}FeO₃ / SrTiO₃:Nb darinio voltamperinės charakteristikos, išmatuotos 300 K ir 78 K temperatūrose. Intarpe pavaizduotos I - U charakteristikos pusiau-logaritminiame mastelyje.

6.10 paveiksle matome legiruotojo BNFO sluoksnio, užauginto ant STON padėklo, voltamperinę charakteristiką. Iš pav. 6.9 ir 6.10 galima matyti, jog abiejų darinių voltamperinės charakteristikos yra tiesinės tik mažų (tiek teigiamų tiek ir neigiamų) įtampų verčių ruože ($|U| < 0,3$ V), tuo tarpu, esant didesnėms įtampos vertėms tiek kambario tiek ir žemoje (skysto azoto) temperatūroje abiem šiems bandiniams buvo išmatuotos netiesinės voltamperinės charakteristikos. Svarbu dar ir tai, kad pakeitus srovės kryptį į priešingą abiem dariniams buvo nustatytos lyginimo savybės.

Siekdami išsiaiškinti netiesinių voltamperinių charakteristikų prigimtį šiame darbe taip pat buvo tiriamos sandūros susidarančios tarp legiruotojo BFO sluoksnio ir n -Si (6.11 pav.), o taip pat elektroninio laidumo SrTiO₃<Nb> (STON) padėklą (6.12 pav.). Visais nurodytais atvejais buvo išmatuotos netiesinės voltamperinės charakteristikos, pasižyminčios gana žymiu lyginimo efektu.



6.11 pav. Ag/BiFeO₃ / *n*-Si (1 ir 1a kreivės) ir Ag/Bi_{0.9}Nd_{0.1}FeO₃ / *n*-Si (2, 2a kreivės) sandūrų voltamperinės charakteristikos, išmatuotos $T = 300$ K (1, 2) ir $T = 78$ K (1a, 2a). Intarpe – šios charakteristikos pusiau logaritminiame mastelyje.

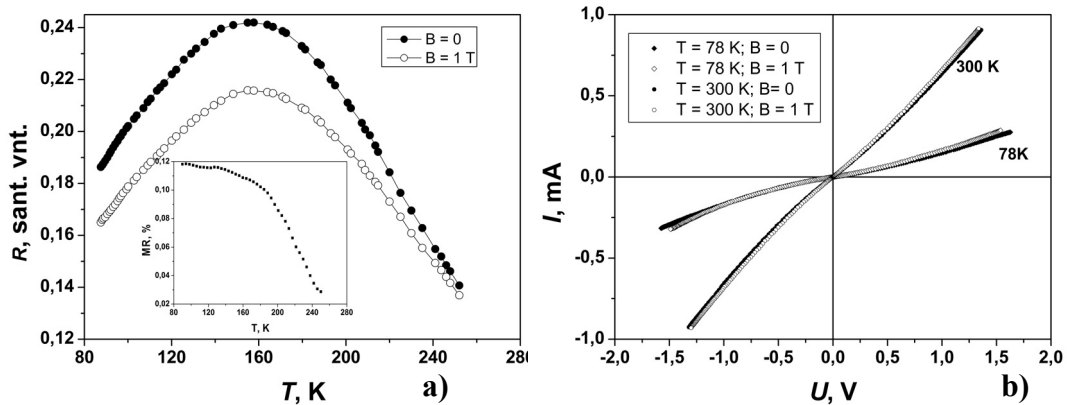


6.12 pav. a) Bi_{0.9}La_{0.1}Fe_{0.9}Mn_{0.1}O₃ / STON sandūros voltamperinė charakteristika (dešinėje); b) BLFMO / STON voltamperinė charakteristika pusiau logaritminiame mastelyje (kairėje).

Ypatingai ryškus lyginimo efektas šiame darbe buvo pastebėtas BNFO / *n* - Si sandūrai (žr. 6.11 pav. 2 ir 2a kreivės).

6.13 a paveiksle parodytos nesimetrinio kondensatorinio SrRuO₃ / Bi_{0.9}Nd_{0.1}FeO₃ / La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ darinio, kuriame plonas multiferoinio Bi_{0.9}Nd_{0.1}FeO₃ junginio sluoksnis ($d \approx 150$ nm) įterptas tarp dviejų elektrai laidžių oksidų - metališkojo SrRuO₃ ir feromagnetinio La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ plonųjų sluoksnių,

voltamperinės charakteristikas, išmatuotas kambario ir skysto azoto temperatūrose. 6.13 b paveiksle parodytos šios sandūros elektrinės varžos temperatūrinės priklausomybės, išmatuotos be magnetinio lauko ir esant ($B = 1$ T) magnetiniam laukui.



6.13 pav. a) $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{BiFeO}_3/n\text{-Si}$ sandūros varžos temperatūrinės priklausomybės ($B = 0$ ir $B = 1$ T);
 b) $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{BiFeO}_3/n\text{-Si}$ sandūros voltamperinės charakteristikos, išmatuotos $T = 300$ K ir $T = 78$ K.

Analizuojant srovės tekėjimą pro $\text{SrRuO}_3/\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ sandūrą ir atsižvelgiant į tai jog šio darinio voltamperinės charakteristikos yra artimos tiesinės priklausomybės galima daryti prielaidą, jog jo elektrinę varžą, esant silpnam elektriniam laukui pagrindinai lemia ne sanglaudų vietoje susidarę elektrinio potencialo barjerai, o tūrinės $\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$ junginio savybės. Padarius tokią prielaidą iš šių tyrimų įvertintos $\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{FeO}_3$ junginio savitosios elektrinės varžos ρ vertės: $2 \times 10^6 \Omega\text{cm}$ ir $10^7 \Omega\text{cm}$, atitinkamai 300 K ir 78 K temperatūroje yra artimos kitų autorių nurodytoms BiFeO_3 junginio ρ vertėms.

6.5. Pagrindiniai skyriaus rezultatai ir išvados

1. Panaudojus kietojo kūno sintezės technologiją susintetinti keraminiai BiFeO_3 ir $\text{Bi}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{FeO}_3$ ir $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ bandiniai. Iš jų Rentgeno difrakcijos spektrų nustatyta, kad legiravimas: 10 % Bi atomų pakeitimas Nd atomais taip pat 10 % Bi ir Fe atomų pakeitimas La ir Mn užtikrina tobulesnę sintetinamo junginio kristalinę sandarą ir mažesnę šalutinių fazių kiekį.
2. Naudojant aukštadažnio magnetroninio dulkinimo technologiją ant SrTiO_3 , n - $\text{SrTiO}_3\langle\text{Nb}\rangle$ padėklų užauginti tobula kristaline struktūra pasižymintys plonieji BiFeO_3 , $\text{Bi}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{FeO}_3$ ir $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ junginių sluoksniai ir jų daugiasluoksniai dariniai su laidžiaisiais (SrRuO_3 , LaNiO_3) ir feromagnetiniais $\text{La}_{2/3}(\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr})_{1/3}\text{MnO}_3$ oksidais. Įvertinta legiravimo Nd, La ir Mn jonais įtaką sluoksnių bei darinių kristalinės struktūros tobulumui bei jų paviršiaus kokybei.
3. Pagamintos ir iširtos sandūros sudarytos tarp BiFeO_3 , $\text{Bi}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{FeO}_3$ ir $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ junginių sluoksnių ir elektroninio laidumo $\text{SrTiO}_3\langle\text{Nb}\rangle$ (STON) padėklo, o taip pat tarp skyliniu elektriniu laidumu pasižyminčių manganitų sluoksnių ir n - Si padėklų. Nustatyta, kad sandūrų, suformuotų ant laidžiųjų STON ir n - Si padėklų voltamperinės charakteristikos yra netiesinės ir pasižymi gana žymiu lyginimo efektu.
4. Nustatyta, kad sandūros BFO, BNFO ir manganitų sluoksnių pasižymi magnetiniu lauku valdomomis lyginimo savybėmis.
5. Atlikus darinių su BNFO sluoksniais tyrimus įvertintos $\text{Bi}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{FeO}_3$ junginio savitosios elektrinės varžos ρ vertės: $2 \times 10^6 \Omega\text{cm}$ ir $10^7 \Omega\text{cm}$, atitinkamai, 300 K ir 78 K temperatūroje.

PAGRINDINIAI DARBO REZULTATAI IR IŠVADOS

1. $\text{La}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{MnO}_3 / \text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ sandūros, pagamintos auginant $\text{La}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{MnO}_3$ sluoksnius ant prieš tai paruoštų $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ sluoksnių, pasižymi magnetiniu lauku valdomomis elektrinėmis savybėmis. Netiesinės $\text{La}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{MnO}_3 / \text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ sandūros voltamperinės charakteristikos paaiškintos krūvininkų transportu pro natūraliai susidariusį krūvininkais nuskurdintą ploną dielektrinį tarpsluoksnį: jų tuneliavimu per minėtą barjerą arba dėl Pulo Frenkelio teorijoje numatomo šuolio tarp lokaliųjų būsenų tikimybės priklausomybės nuo elektrinio lauko stiprumo.
2. Auginant $\text{La}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{MnO}_3$ plonusius sluoksnius ant SrTiO_3 ir laidžiųjų $n - \text{SrTiO}_3\langle\text{Nb}\rangle(100)$ padėklų $\text{La}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{MnO}_3$ ties skiriamąja riba susidaro sritis, pasižyminti mažesniu krūvininkų tankiu, lyginant su sluoksnio tūriu, ir žemesnėmis Kiuri temperatūros vertėmis. Tyrimo rezultatai patvirtino $\text{La}_{2/3}\text{Ce}_{1/3}\text{MnO}_3$ sluoksnių skylinį elektrinį laidumą.
3. Įvairialytės sandūros, sudarytos epitaksiškai auginant plonusius $\text{La}_{2/3}A_{1/3}\text{MnO}_3$ ($A \equiv \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Ce}$) sluoksnius ant kristalinių $n - \text{STO}\langle\text{Nb}\rangle(100)$ padėklų, o taip pat polikristaliniai $\text{La}_{2/3}A_{1/3}\text{MnO}_3$ ($A \equiv \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$) lantano manganitų sluoksniai ant $n - \text{Si}$ padėklų pasižymi netiesinėmis voltamperinėmis charakteristikomis, kurias lemia skiriamajoje riboje susidaręs potencialinis barjeras, bei magnetiniu lauku valdomomis lyginimo savybėmis plačiame temperatūrų ruože (nuo 80 K iki 300 K).
4. Nustatyta, kad aukštų temperatūrų srityje, manganitams esant paramagnetineje būsenoje, tyrinėtų $\text{La}_{2/3}A_{1/3}\text{MnO}_3$ ($A \equiv \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Ce}$) / STON ir $\text{La}_{2/3}A_{1/3}\text{MnO}_3$ ($A \equiv \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$) / $n - \text{Si}$ sandūrų voltamperinės charakteristikos, srovei tekant pralaidžiaja kryptimi, gali būti aprašytos panaudojant Šotkio modelį. Grafiškai palyginus tiriamųjų sandūrų elektrinio transporto modelius su termoelektroninės emisijos ir Njumenio (Newman) teoriniais modeliais, nustatyta tuneliavimo per sandūra įtaka elektriniam sandūrų laidumui.

5. Visoms šiame darbe ištirtoms įvairialytėms „manganitų/STON“ sandūroms esant mažoms įtampoms ($U < U_d$) išmatuotos neigiamos magnetovaržos vertės, kai $U > U_d$ - teigiamos magnetovaržos vertės. Aptarti galimi neigiamos ir teigiamos magnetovaržos reiškinių paaiškinantys modeliai.
6. Srovei tekant LCaMO/*n*-Si sandūra pralaidžiąja kryptimi 80 K temperatūroje didinant įtampą ties 1,1 V buvo nustatytas magnetovaržos ženklo pasikeitimas (iš neigiamo į teigiamą). Teigiama LCaMO/*n*-Si sandūros magnetovarža susieta su krūvininkų tekėjimu pro susidariusį barjerą ir tikėtina nežymiu šio barjero aukščio padidėjimu įjungus magnetinį lauką.
7. Įvertinta legiravimo (Nd, La, Mn) įtaką BiFeO₃, Bi_{0,9}Nd_{0,1}FeO₃ ir Bi_{0,9}La_{0,1}Fe_{0,9}Mn_{0,1}O₃ junginių sluoksnių, užaugintų SrTiO₃, *n*-SrTiO₃<Nb> padėklų ir *n*-Si padėklų, kristalinės struktūros tobulumui bei jų paviršiaus kokybei. Apie 10 % Bi atomų pakeitimas Nd atomais, o taip pat 10 % Bi ir Fe atomų pakeitimas La ir Mn užtikrina tobulesnę sintetinamo multiferoinio BiFeO₃ junginio kristalinę sandarą, mažesnę šalutinių fazių kiekį ir didesnę elektrinę varžą. Atlikus darinių su BNFO sluoksniais tyrimus įvertintos Bi_{0,9}Nd_{0,1}FeO₃ junginio savitosios elektrinės varžos ρ vertės: $2 \times 10^6 \Omega\text{cm}$ ir $10^7 \Omega\text{cm}$, atitinkamai 300 K ir 78 K temperatūroje.
8. Nustatyta, kad sandūrų, suformuotų tarp BiFeO₃, Bi_{0,9}Nd_{0,1}FeO₃ ir Bi_{0,9}La_{0,1}Fe_{0,9}Mn_{0,1}O₃ junginių sluoksnių ir elektroninio laidumo SrTiO₃<Nb> (STON) padėklo o taip pat tarp skyliniu elektriniu laidumu pasižyminčių manganitų sluoksnių ir *n*-Si padėklų ant laidžiujų STON ir *n*-Si padėklų, voltamperinės charakteristikos yra netiesinės ir pasižymi gana žymiu lyginimo efektu.

LITERATŪRA

- [1] H.Jahn, E. Teller, *Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy*, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, Volume 161, Issue 905, pp. 220-235, 1937.
- [2] G. H. Jonker and J. H. Van Saten, *Magnetotransport properties of doped manganese oxides*, Physica Vol. 16, 337, 1950.
- [3] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, J. H. Chen, *Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films*, Science, Vol. 264, 413, 1994.
- [4] Z. J. Huang, Y. Cao, Y. Y. Sun, Y. Y. Xue, C. W. Chu, *Coupling between the ferroelectric and antiferromagnetic orders in YMnO₃*, Phys. Rev. B Vol. 56, 2623, 1997.
- [5] Takashi Ogawa, Haruo Shindo, Hiromasa Takeuchi and Yoshiharu Koizumi, *Electrical and Magnetic Properties and Colossal Magnetoresistance Effect of La_{1-x}Bi_xMnO₃*, Jpn. J. Appl. Phys. Vol.45, 8666, 2006.
- [6] M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzehouane, J. Fontcuberta, A. Barthelemy, A. Fert, *Tunnel junctions with multiferroic barriers*, Nature Materials 6, 296, 2007.
- [7] R. M. von Helmholt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Samwer, *Giant negative magnetoresistance in perovskite-like La_{2/3}Ba_{1/3}MnO₃ ferromagnetic films*, Phys. Rev. Lett., Vol. 71, 2331-2333, 1993.
- [8] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*, Acta crystallogr. A, 32, 785, 1976.

- [9] R. Mahendiran, A. K. Raychaudhuri, A. Chainani, D. D. Sarma, S. B. Roy, *Large magnetoresistance in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ and its dependence on magnetization*, Appl. Phys. Lett, Vol. 66(2), 233-235, 1995.
- [10] R. Mahendiran, R. Mahesh, A. K. Raychaudhuri, C. N. R. Rao, *Room temperature giant magnetoresistance in $La_{1-x}Pb_xMnO_3$* , J. Phys. D: Appl. Phys. Vol. 28, 1743, 1995.
- [11] N. R. Washburn, A. M. Stacy, A. M. Portis, *Low-temperature, flux-grown, Na-doped $LaMnO_3$: Magnetic properties*, Appl. Phys. Lett. Vol.70, Issue 12, 1622, 1997.
- [12] G. H. Rao, J. R. Sun, K. Barner, N. Hamad, *Crystal structure and magnetoresistance of Na-doped $LaMnO_3$* , J. Phys.: Condens. Matter. Vol. 11, 1523, 1999.
- [13] P. Mandal, S. Das, *Transport properties of Ce-doped $RMnO_3$ ($R = La, Pr, and Nd$) manganites*, Phys. Rev. B, Vol.56, p.15073, 1997.
- [14] R. Ganguly, I. K. Gopalakrishnan, and J. V. Yakhmi, *Does the $LaMnO_3$ phase accept Ce-doping?*, J. Phys.: Condens. Matter Vol.12, L719, 2000.
- [15] P. Raychaudhuri, C. Mitra, P. D. A. Mann, S. Wirth, *Phase diagram and Hall effect of the electron doped manganite $La_{1-x}Ce_xMnO_3$* , Appl. Phys. Lett., Vol. 93, 8328, 2003.
- [16] Z. W. Li, A. H. Morrish, J. Z. Jiang, *Magnetoresistance and phase composition of La-Sn-Mn-O systems*, Phys. Rev. B 60, 10284, 1999.
- [17] G. T. Tan, S. Dai, P. Duan, Y. L. Zhou, H. B. Lu, and Z. H. Chen, *Colossal magnetoresistance behavior and ESR studies of $La_{1-x}Te_xMnO_3$ ($0.04 < x < 0.2$)*, Phys. Rev. B Vol.68, 014426, 2003.
- [18] V. L. Joseph Joly, P. A. Joy, S. K. Date, *Studies on the effect of substitution of tetravalent ions for La^{3+} in $LaMnO_3$* , Journal of Magnetism and Magnetic Materials Vol. 247, 316, 2002.

- [19] Y. Hao, W. Ma, Y. Qu, T. Xu, *Temperature sensitive properties of the $La(Ti_xMn_{1-x})O_3$ system*, Journal of electroceramics, Vol. 15, 251, 2005.
- [20] L. S. Lakshmi, V. Sridharan, D. V. Natarajan, S. Chandra, V. S. Sastry, T. S. Radhakrishnan, P. Pandian, R. J. Joseyphus, A. Narayanasamy, *Possible magnetic phase separation in Ru-doped $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$* , Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 257, 195, 2003.
- [21] D. J. Wang, J. R. Sun, S. Y. Zhang, G. J. Liu, B. G. Shen, H. F. Tian, J. Q. Li, *Hall effect in $La_{0.7}Ce_{0.3}MnO_{3+d}$ films with variable oxygen content*, Phys. Rev. B Vol.73, 144403, 2006.
- [22] V.M. Goldschmidt, *Geochemistry*, Oxford University Press, 1958.
- [23] J. Matulis, *Fizikinė chemija*, Vilnius, TEV, T-1, 297, 1999.
- [24] B. Vengalis. *Kristalografijos įvadas: mokomoji knyga*, Technika, Vilnius, 2000.
- [25] C. Zenner, *Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure*, Phys. Rev. Vol.82, 403, 1951.
- [26] K. Dorr, *Ferromagnetic manganites: spin-polarized conduction versus competing interactions*. J. Phys. D: Appl. Phys. 39, 125, 2006.
- [27] С. М. Дунаевский, *Роль кислородной подсистемы в формировании механизма двойного обмена*, Физика твердого тела, т.40(10), 1861, 1998.
- [28] J. M. D. Coey, M. Viret, S. Von Molnar, *Mixed Valence manganites*, Advances in Physics, Vol.48, No.2, p.167 – 193, 1999.
- [29] A. P. Ramirez, *Colossal magnetoresistance*, J. Phys.: Condens. Matter, Vol. 9, 8171, 1997.

- [30] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kidoa, and Y. Tokura. *Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* . Physical Review B, 51(20), 14103, 1995.
- [31] C. Mitra, Z. Hu, P. Raychaudhuri, S. Wirth, S.I. Csiszar, H.H. Hsieh, H.-J. Lin, C.T. Chen, L.H. Tjeng, Direct observation of electron doping $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ using x-ray absorption spectroscopy, Phys Rev. 67, 092404, 2003.
- [32] J. Zhang, H. Tanaka, T. Kanki, J.-H. Choi, T. Kawai, *Strain effect and the phase diagram of $La_{1-x}Ba_xMnO_3$ thin films*, Phys. Rev. B, Vol. 64, 184404, 2001.
- [33] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, S.-W. Cheong, *Low temperature magnetoresistance and the magnetic phase diagram of $La_{1-x}Ca_xMnO_3$* , Phys. Rev. Lett., Vol. 75, 3336, 1995.
- [34] M. F. Hundley, M. Hawley, R. H. Heffner, Q. X. Jia, J. J. Neumeier, J. Tesmer, J. D. Thompson, X. D. Wu, *Transport magnetism correlation in the ferromagnetic oxide $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$* , Appl. Phys. Lett., Vol. 67 (6), 860, 1995.
- [35] K. Kubo and N. Ohata, *A quantum theory of double exchange*, Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 33(1), 21, 1972.
- [36] J. H. Van Santen and G. H. Jonker. *Electrical conductivity of ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure*. Physica, Vol.16(7-8), 599, 1950.
- [37] N-C. Yeh, R. P. Vasquez, D. A. Beam, C-C. Fu, J. Huynh, and G. Beach, *Effects of lattice distortion and Jahn-Teller coupling on the magnetoresistance of $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ and $La_{0.5}Ca_{0.5}CoO_3$ epitaxial films*, Journal of Physics Condensed Matter, Vol.9, 3713, 1997.
- [38] G. Jakob, W. Westerburg, F. Martin, and H. Adrian. *Small-polaron transport in $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ thin films*. Phys. Rev. B, Vol. 58(22), 14966, 1998.

- [39] N. F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*. Taylor and Francis, London, 1974.
- [40] J. M. D. Coey, M. Viret, L. Ranno, and K. Ounadjela, *Electron localization in mixed - valency manganites*. Phys. Rev. Lett., Vol. 75 (21), 3910, 1995.
- [41] G. J. Snyder, R. Hiskes, S. DiCarolis, M. R. Beasley, and T. H. Geballe. *Intrinsic electrical transport and magnetic properties of $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ and $La_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ MOCVD thin films and bulk material*. Physical Review B, 53(21), 14434, 1996.
- [42] E. L. Nagaev, *Lanthanum manganites and other giant-magnetoresistance magnetic conductors*, Usp. Fiz. Nauk, Vol. 166, 833-858, 1996.
- [43] M. Ziese, G. Heydon, R. Hohne, P. Esquinazi, J. Dienelt, *Step-edge magnetoresistance in $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ films*, Appl. Phys. Lett., Vol.74(10), 1481, 1999.
- [44] K. Khanezi, Y. X. Jia, Li Lu, V. H. Crespi, M. L. Cohen, A. Zettl, *Effect of pressure on the magnetoresistance of single crystal $Nd_{0.5}Sr_{0.36}Pb_{0.14}MnO_{3-\delta}$* , Phys. Rev. Lett. Vol.76(2), 295, 1996.
- [45] P. LeClair, J.K. Ha, H.J.M Swagten, J.T. Kohlhepp, C.H. van de Vin, W.J.M. de Jonge, *Large magnetoresistance using hybrid spin filter devices*, Appl. Phys. Lett. 80, 625, 2002.
- [46] J. Gao, S. Q. Shen, T. K. Li, and J. R. Sun, *Current-induced effect on the resistivity of epitaxial thin films of $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ and $La_{0.85}Ba_{0.15}MnO_3$* , Appl. Phys. Lett. Vol. 82 (26), 4732, 2003.
- [47] N. Nakagawa, M. Asai, Y. Mukunoki, T. Susaki, H.I. Hwang, *Magnetocapacitance and exponential magnetoresistance in manganite-titanate heterojunctions*, Appl. Phys. Lett. Vol. 86, 082504, 2005.
- [48] Y. W. Xie, D. J. Wang, Y. Z. Chen, S. Liang, W. M. Lu, B. G. Shen, J. R. Sun, *Electronic transport and magnetoresistance of a heterojunction*

- composed of $La_{0.7}Ce_{0.3}MnO_3$ and 1 wt% Nb-doped $SrTiO_3$* , Solid State Communication Vol. 143, 131, 2007.
- [49] Č. Pavasaris, *Puslaidininkiniai įtaisai: veikimo ir taikymo pagrindai*, VU, Vilnius, 2009.
- [50] В. А. Гуртов, *Твердотельная электроника: Учебное пособие. - 2-е изд.*, Москва, Техносфера, 2005.
- [51] M. Sugiura, K. Uragou, M. Noda, M. Tachiki, and T. Kobayashi, *First Demonstration of Rectifying Property of P-I-N Heterojunctions Fabricated by Tri Layered Semiconducting Oxides*, J. Appl. Phys., Part 1, Vol. 38, 2675, 1999.
- [52] C. Mitra, P. Raychaudhuri, K. Dorr, K. H. Muller, L. Schultz, P. M. Oppeneer, S. Wirth, *Observation of Minority Spin Character of the New Electron Doped Manganite $La_{0.7}Ce_{0.3}MnO_3$ from Tunneling Magnetoresistance*, Phys. Rev. Lett. Vol.90, 017202, 2003.
- [53] C. Mitra, P. Raychaudhuri, G. Köbernik, K. Dörr, K.-H. Müller, L. Schultz, R. Pinto, *p-n diode with hole- and electron- doped lanthanum manganites*, Appl. Phys. Lett., Vol.79, 2408, 2001.
- [54] H. Chou, Z. Y. Hong, S. J. Sun, J. Y. Juang, W. J. Chang, *Strong anisotropic magnetoresistance and magnetic interaction in $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3/La_{0.7}Ce_{0.3}MnO_3$ p-n junction*, J. Appl. Phys. Vol.97, 10A308, 2005.
- [55] H. Tanaka, J. Zhang, and T. Kawai, *Giant Electric Field Modulation of Double Exchange Ferromagnetism at Room Temperature in the Perovskite Manganite/Titanate p-n Junction*, Phys. Rev. Lett. Vol.88, 027204, 2002.
- [56] J. Zhang, H. Tanaka, and T. Kawai, *Rectifying characteristic in all-perovskite oxide film p-n junction with room temperature ferromagnetism*, Appl. Phys. Lett. Vol.80, 4378, 2002.

- [57] H. Katsu, H. Tanaka, and T. Kawai, *Photocarrier injection effect on double exchange ferromagnetism in (La, Sr)MnO₃/SrTiO₃ heterostructure*, Appl. Phys. Lett., Vol. 76, 3245, 2000.
- [58] Z. Luo and J. Gao, *Rectifying characteristics and photovoltaic effect in heterojunctions of La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃/Nb-doped SrTiO₃*, J. Appl. Phys. Vol.100, 056104, 2006.
- [59] Z. G. Sheng, B. C. Zhao, W. H. Song, Y. P. Sun, J. R. Sun, B. G. Shen, *Change in photovoltage due to an external magnetic field in a manganite-based heterojunction*, J. Appl. Phys., Vol. 87, 242501, 2005.
- [60] J. R. Sun, B. G. Shen, H. F. Tian, J. Q. Li, and Y. X. Weng, *Interfacial potential and photoelectronic properties of manganite heterojunction La_{0.7}Ce_{0.3}MnO₃/SrTiO₃:Nb*, Appl. Phys. Lett. 87, 202502, 2005.
- [61] Y. W. Xie, D. J. Wang, B. G. Shen, J. R. Sun, *Rotation of ferromagnetic clusters induced magnetoresistance in the junction composed of La_{0.9}Ca_{0.1}MnO₃ and 1 wt % Nb-doped SrTiO₃*, Chinese Physics, Vol 16 (10), 3120, 2007.
- [62] W. M. Lü, J. R. Sun, D. J. Wang, Y. W. Xie, S. Liang, Y. Z. Chen, B. G. Shen, *Interfacial potential in La_{1-x}Ca_xMnO₃/SrTiO₃:Nb junctions with different Ca contents*, Appl. Phys. Lett. Vol. 92, 062503, 2008.
- [63] J. R. Sun, C. M. Xiong, T. Y. Zhao, S. Y. Zhang, Y. F. Chen, B. G. Shen, *Effects of magnetic field on the manganite-based bilayer junction*, Appl. Phys. Lett. 84, 1528, 2004.
- [64] D. J. Wang, J.R. Sun, Y. W. Xie, W. M. Lu, S. Liang, T.Y. Zhao, B. G. Shen, *Magnetic field effects on the manganite junction with different electronic processes*, Appl. Phys. Lett. Vol. 91, 062503, 2007.
- [65] P. L. Lang, Y. G. Zhao, B. Yang, X. L. Zhang, J. Li, P. Wang, D. N. Zheng, *Magnetotransport and rectifying properties in La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃/yttrium-stabilized zirconia / Si heterojunction*, Appl. Phys. Lett. Vol. 87, 53502, 2005.

- [66] H. B. Lu, K.J. Jin, Y. H. Huang, M. He, K. Zhao, B. L. Cheng, Z. H. Chen, Y. L. Zhou, S. Y. Dai, G. Z. Yang, *Picosecond photoelectric characteristic in $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/Si$ p-n junctions*, Appl. Phys. Lett. Vol. 86, 241915, 2005.
- [67] K. Lord, D. Hunter, T. M. Williams, A. K. Pradhan, *Photocarrier injection effect and p - n junction characteristics of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3/ZnO$ and Si heterostructures*, Appl. Phys. Lett. Vol. 89, 052116, 2006.
- [68] P. L. Lang, Y. G. Zhao, C. M. Xiong, P. Wang, J. Li, D. N. Zheng, *The rectifying property and magnetoresistance of $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3/SiO_2/Si$ Heterojunction*, J. Appl. Phys. Vol. 100, 053909, 2006.
- [69] N.A. Hill, *Why are there so few magnetic ferroelectrics?*, J.Phys. Chem B, Vol.104, 6694, 2000.
- [70] M.Fiebig, *Revival of the magnetoelectric effect*, J. Phys. D. Appl. Phys. Vol.38, R123, 2005.
- [71] C. Binek and B. Doudin, *Magnetolectronics with magnetoelectrics*, J. Phys.: Condens. Matter, Vol.17, L39, 2005.
- [72] T. Zhao, A. Scholl, F. Zavaliche, K. Lee, M. Barry, A. Doran, M.P. Cruz, Y.H. Chu, C. Ederer, N.A.Spaldin, R.R. Das, D.M. Kim, S.H. Baek, C.B. Eom and R. Ramesh, *Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic $BiFeO_3$ films at room temperature*, Nat. Materials 5, 823, 2006.
- [73] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, R. Ramesh, *Epitaxial $BiFeO_3$ Multiferroic Thin Film Heterostructures*, Science, Vol. 299. (5613), 1719, 2003.
- [74] G. A. Smolenskii, I. E. Chupis, *Ferroelectromagnets*, Sov. Phys. Usp. Vol. 25, 475, 1982.
- [75] G. W. Pabst, L. W. Martin, Y-H. Chu, and R. Ramesh. Appl. Phys. Lett. Vol. 90, 072902, 2007.

- [76] S. K. Singh, K. Maruyama, H. Ishiwara, Reduced leakage current in La and Ni codoped BiFeO₃ thin films, Appl. Phys. Lett., Vol.91, 112913, 2007.
- [77] K. Takahashi, M. Tonouchi, *Influence of Mn Doping on Ferroelectric-Antiferromagnet BiFeO₃ Thin Films Grown on (LaAlO₃)_{0.3}(Sr₂AlTaO₆)_{0.7} Substates*, Jpn. J. Appl. Phys. 45, Vol.29 (2), L755, 2006.
- [78] G. L. Yuan, S. W. Or, H. Lai, W. Chan, *Structural transformation and ferroelectric–paraelectric phase transition in Bi_{1-x}La_xFeO₃ (x = 0 – 0.25) multiferroic ceramics*, J. Phys D: Appl. Phys. Vol.40, 1196, 2007.
- [79] A. Maneikis, *Daugiakomponenčių mangano oksidų plonieji sluoksniai: technologija ir fizinės savybės*, VGTU, Vilnius, 2000.
- [80] D. B. Chrisey and G. K. Hubler, Pulsed laser deposition, New York: John & Sons Inc., 167, 1994.
- [82] B. Vengalis, *Multilayers of magnetic materials and their application in spintronics*, Lithuanian J. Phys. Vol.44 (5), 321, 2004.
- [83] I. Žutić, J. Fabian, and S. D. Sarma, *Spintronics: Fundamentals and Applications*, Rev. Mod. Phys. Vol.76, 323, 2004.
- [84] P. Raychaudhuri, S. Mukherjee, A. K. Nigam, J. John, U. D. Vaisnav, R. Pinto, P. Mandal, *Transport and magnetic properties of laser ablated La_{0.7}Ce_{0.3}MnO₃ filmson LaAlO₃: Effect of oxygen pressure, sample thickness and co-doping with Ca*, J. Appl. Phys., Vol. 86(10), 5718, 1999.
- [85] B. Vengalis, A. Maneikis, F. Anisimovas, R. Butkutė, L. Dapkus, A. Kinduris, *Effect of strains on electrical and optical properties of thin La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃*, J. of Magnetism and Magnetic Materials, Vol.211, 35, 2000.
- [86] L. J. V. Van Ruyven, *Phenomena at Heterojunctions*, Annual Review of Materials Science Vol. 2, 501, 1972.

- [87] T. Yanagida, T. Kanki, B. Vilquin, H. Tanaka, T. Kawai, *Metal-insulator transition and ferromagnetism phenomena in $La_{0.7}Ce_{0.3}MnO_3$ thin films: Formation of Ce-rich nanoclusters*, Phys. Rev. B Vol.70, 184437, 2004.
- [88] Y. M. Cui, L. W. Zhang, C. C. Wang, G. L. Xie, C. P. Chen, B. S. Cao, *Strain-assisted tunneling current through $TbMnO_3$ / Nb - 1 wt % - doped $SrTiO_3$ p - n junctions*, Appl. Phys.Lett. Vol.86, 203501, 2005.
- [89] Z. Luo, J. Gao, *Rectifying characteristics and magnetoresistance in $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ / Nb-doped $SrTiO_3$ heterojunctions*, Materials Science and Engineering B 144, 109, 2007.
- [90] Y. Hikita, M. Nishikawa, T. Yajima, H. Y. Hwang, *Termination control of the interface dipole in $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ / Nb: $SrTiO_3$ (001) Schottky junctions*, Phys. Rev. B 79, 073101, 2009.
- [91] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd ed., Wiley, New York, 1981.
- [92] L. M. Wang, C. C. Liu, H. C. Yang, H. E. Horng, *Room-temperature tunneling magnetoresistance in $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ step-edge junctions*, J. Appl. Phys. Vol. 95 (9), 4928, 2004.
- [93] T. Tomio, H. Miki, H. Tabata, T. Kawai, S. Kawai, *Control of electrical conductivity in laser deposited $SrTiO_3$ thin films with Nb-doping*, J. Appl. Phys., Vol. 76 (10), 5886, 1994.
- [94] Z. Sroubek, *Electron Tunneling and Band Structure of $SrTiO_3$ and $KTaO_3$* , Phys. Rev. B, Vol. 2, 3170, 1970.
- [95] A.R. Riben, D.L. Feucht, *n-Ge-pGaAs heterojunctions*, Solid-State Electron Vol.9, 1055, 1966.
- [96] K X Jin, S G Zhao, X Y Tan, C L Chen, *Voltage-modulated negative and positive magnetoresistance in $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ / Si heterostructure*, J. Phys. D: Appl. Phys. Vol.41, 135003, 2008

- [97] N. V. Volkov, E. V. Eremin, V. S. Tsikalov, G. S. Patrin, P. D. Kim, Yu Seong-Cho, Dong-Hyun Kim, Nguyen Chau, *Current-driven channel switching and colossal positive magnetoresistance in the manganite-based structure*, J. Phys. D: Appl. Phys. Vol. 42, 065005, 2009.
- [98] J. R. Sun, C. M. Li, H. K. Wong, *Strong magnetic field effects in weak manganite-based heterojunction*, Appl. Phys. Lett., Vol. 84, 4804, 2004.
- [99] Y. Tokura, *Colossal Magnetoresistive Oxides*, Gordon & Breach, London, 1999.
- [100] H. Nishikawa, S. Hontsu, M. Nakamori, H. Tabata, T. Kawai, *Preparation of perovskite type manganite on Al_2O_3 substrate as an excellent buffer layer for $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ growth*, Applied Superconductivity Vol.13(2), 2725, 2003.
- [101] T. Kanki, H. Tanaka, and T. Kawai, *Enhancement of magnetoresistance at room temperature in $La_{0.8}Ba_{0.2}MnO_3$ epitaxial thin film*, Solid State Commun. Vol. 114, 267, 2000.
- [102] V. R. Palker, J. John, and R. Pinto, *Observation of Saturated Polarization and Dielectric Anomaly in Magnetoelectric $BiFeO_3$ Thin Films*, Appl. Phys. Lett. Vol.80, 1628, 2002.
- [103] K. Y. Yun, M. Noda, M. Okuyama, H. Saeki, H. Tabata and K. Saito, *Structural and multiferroic properties of $BiFeO_3$ thin films at room temperature*, J. Appl. Phys. Vol. 96, 3399, 2004.
- [104] Y. H. Chu, L. W. Martin, Q. Zhan, P. L. Yang, M. P. Cruz, K. Lee, M. Barry, S. Y. Yang, R. Ramesh, *Epitaxial Multiferroic $BiFeO_3$ Thin Films: Progress and Future Directions*, Ferroelectrics, Vol. 354(1), 1563, 2007.
- [105] J. Thery, *Ph.D. Dissertation Elaboration par MOCVD a Injection Pulsee d'oxydes de Fer et de $BiFeO_3$* , L'Université de Grenoble, 2006.

- [106] F. Huang, X. Lu, W. Lin, X. Wu, Y. Kan, J. Zhu, *Effect of Nd dopant on magnetic and electric properties of BiFeO₃ thin films prepared by metal organic deposition method*, Appl. Phys. Lett. Vol.89(24), 242914, 2006.
- [107] H. Uchida, R. Ueno, H. Funakubo, S. Koda, *Crystal structure and ferroelectric properties of rare-earth substituted BiFeO₃ thin film*, J. Appl. Phys. Vol.100(1), 014106, 2006.
- [108] Takeshi Kawae, Hisashi Tsuda, Hiroshi Naganuma, Satoru Yamada, Minoru Kumeda, Soichiro Okamura, and Akiharu Morimoto, *Composition Dependence in BiFeO₃ Film Capacitor with Suppressed Leakage Current by Nd and Mn Co-Substitution and Their Ferroelectric Properties*, Jap. J. Appl. Phys., Vol.47(9), 7586, 2008.

MOKSLINIŲ DARBŲ SĄRAŠAS

Svarbiausi disertacinio darbo rezultatai atspausdinti šiuose moksliniuose žurnaluose ir pristatyti tarptautinėse bei nacionalinėse konferencijose:

1*. B. Vengalis, J. Devenson, A.K. Oginskis, V. Lissauskas, L. Dapkus, A. Maneikis, Preparation and Electrical Properties of the $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ / SrTiO_3 : Nb Heterojunctions, *Ferroelectrics*, Vol. 379 (1), 136-143, 2009.

2*. F. Anisimovas, R. Butkutė, J. Devenson, A. Maneikis, V. Stankevič, V. Pyragas B. Vengalis, Growth and Investigation of *p* - $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ / *n* - Si Heterostructures, *Acta Physica Polonica (A)* Vol.113 (3), 997-1000, 2008.

3*. B. Vengalis, J. Devenson, A.K.Oginskis, R. Butkutė, A. Maneikis, A. Steikūnienė, L. Dapkus, J. Banys, M. Kinka, Growth and Investigation of Heterostructures Based on Multiferroic BiFeO_3 , *Acta Physica Polonica (A)* Vol.113 (3), 1095-1098, 2008.

4*. R. Butkutė, F. Anisimovas, A.K. Oginskis, A. Steikūnienė, J. Devenson, B. Vengalis, Synthesis and electrical properties of La-Pr-Mn-O thin films and heterostructures, *Acta Phys. Polon. A*, 111(1), 111-115, 2007.

5*. R. Butkutė, J. Devenson, M. A. Rosa, M. Godinho, A. K. Oginskis, F. Anisimovas, A. Vailionis, B. Vengalis, Growth and investigation of $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{MnO}_3$ (*R* - Ba, Ca, Ce) thin films, *Lithuanian J. Phys.* Vol.46 (1), 89-93, 2006.

6*. B. Vengalis, J. Devenson, K. Šliužienė, R. Butkutė, M.A. Rosa, V. Lissauskas, M. Godinho, A.K. Oginskis, F. Anisimovas, Formation and investigation of p-n diode structures based on lanthanum manganites and Nb-doped SrTiO_3 , *Thin Solid Films* 515, 599-602, 2006.

7*. B. Vengalis, A. M. Rosa, J. Devenson, K. Šliužienė, V. Lissauskas, A. K. Oginskis, F. Anisimovas, V. Pyragas, Investigation of heterostructure formed from hole- and electron-doped lanthanum manganites, *Acta Phys. Polonica (A)* Vol. 107 (2), 290-293, 2005.

KONFERENCIJŲ PRANEŠIMAI:

1**. *Electrical and Magnetic Properties of p-n Junctions Formed Between Manganites and n-Si*, B. Vengalis, J. Devenson, A. K. Oginskis, F. Anisimovas, R. Butkutė, Stockholm, Sweden 2007.

2**. *Plonųjų BiFeO₃ sluoksnių bei jų p-n darinių auginimas ir tyrimas*, J. Devenson, B. Vengalis, Antanas K. Oginskis, R. Butkutė, A. Steikūnienė, A. Maneikis, L. Dapkus, 37-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, Vilnius 2007.

3**. *Growth and Investigation of Heterostructures Based on Multiferroic BiFeO₃*, B. Vengalis, J. Devenson, A. K. Oginskis, R. Butkutė, A. Maneikis, A. Steikūnienė, L. Dapkus, J. Banys, M. Kinka, 13-th International Symposium on Ultrafast Phenomena in Semiconductors (13-UFPS), Vilnius 2007.

4**. *Electrical and magnetic properties of p-n diode structures based on lanthanum manganites*, B. Vengalis, R. Butkute, F. Anisimovas, A. K. Oginskis, J. Devenson, Stockholm, Sweden 2006.

5**. *Synthesis and electrical properties of La-Pr-Mn-O thin films and heterostructures*; R. Butkute, F. Anisimovas, A. K. Oginskis, A. Steikūnienė, J. Devenson, B. Vengalis; E-MRS Fall Meeting, Warsaw, Poland 2006.

6**. *Electrical and magnetic properties of p-n diode structures based on lanthanum manganites and Nb-doped SrTiO₃*; B. Vengalis, R. Butkute, F. Anisimovas, A. K. Oginskis, J. Devenson, V. Pyragas; poster at E-MRS Fall Meeting, Warsaw, Poland 2006.

7**. *Electrical and magnetic properties of lanthanum manganite thin films and related p-n structures*, J. Devenson, M. Karaliūnas, V. Plauškaitienė, F. Anisimovas, A. K. Oginskis, B. Vengalis, Kaunas 2006.

8.** *Plonųjų LaRMnO (R – Ba, Ca, Ce) sluoksnių auginimas ir jų savybės*, R. Butkutė, J. Devenson, A.M. Rosa, A.-K. Oginskis, F. Anisimovas, B. Vengalis, 36-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, Vilnius 2005.

9.** *Study and Investigation of p-n Junctions Based on Lanthanum Manganites*, R. Butkutė, J. Devenson, F. Anisimovas, B. Vengalis, XXXIV International School on the Physics of Semiconducting Compounds, Jaszowiec 2005.

10.** *Formation and Investigation of p-n Diode Structures Based on Lanthanum Manganites and Nb-Doped SrTiO₃*, B. Vengalis, J. Devenson, K. Šliužienė, R. Butkutė, M. A. Rosa, V. Lissauskas, A. Oginskis, F. Anisimovas, Stockholm, Sweden 2005.

11.** *Study of Heterostructures Based on Lanthanum Manganites and SrTiO₃:Nb* J. Devenson, R. Butkutė, F. Anisimovas, B. Vengalis, Advanced Materials and Technologies Conference-School, Palanga 2005.

12.** *Study of p-n junctions based on lanthanum manganites*, R. Butkutė, B. Vengalis, J. Devenson, F. Anisimovas, A. Oginskis, A. M. Rosa, poster at E-MRS Fall Meeting, Warsaw, Poland 2005.

13.** *Fazių atsiskyrimas paviršiniame La_{2/3}(Sr,Ca)_{1/3}O₃ sluoksnyje*, B. Vengalis, J. Devenson, V. Plaušinitienė, A. K. Oginskis, F. Anisimovas, N. Šiktorov, 35-oji jubiliejinė Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, Vilnius 2004.

14.** *Investigation of Heterostructure Formed from Hole- and Electron-Doped Lanthanum Manganites*, B. Vengalis, A.M. Rosa, J. Devenson, K. Šliužienė, V. Lissauskas, A. Oginskis, F. Anisimovas and V. Pyragas, 12th International Symposium on Ultrafast Phenomena in Semiconductors (12-UFPS), Vilnius 2004.

15.** *Tarpfazinių ribų magnetovaržos tyrimas daugiasluoksniuose manganitų dariniuose*, J. Devenson, B. Vengalis, A. Oginskis, Lietuvos VII-oji jaunųjų mokslininkų konferencija “Lietuva be mokslo – Lietuva be ateities”, Vilnius 2004.

SUMMARY

In this dissertation application of the lanthanum manganite films and their heterostructures for fabrication of new spintronic devices is discussed. The main subjects of this work are the junctions between lanthanum manganite oxide thin films doped by divalent (Ca, Ba, Sr) and tetravalent (Ce) ions as well heterojunctions formed between lanthanum manganites and *n*-type SrTiO₃<Nb> (STON) or *n* - Si substrates.

The influence of doping and substrate influence on crystalline quality of manganite film structures, interface roughness as well as their electrical and magnetic properties has been estimated in this dissertation. After performing complex investigations it has been determined that tetravalent Ce-ion doped lanthanum manganite films have not the electron but hole-type conductivity on the contrary to that has been reported earlier.

Forming of magnetic field dependent “manganite / (STON, *n* - Si)“ diode structures has been described, comparative studies of electrical and magnetic properties have been presented, and major electro-physical parameters have been estimated in this work. Possible reasons of the origin of positive and negative magnetoresistance have been pointed out.

In addition, structural stabilization problems of BiFeO₃ compound, exhibiting at the same time magnetic as well as ferroelectric properties and possibilities of application of its unique properties in various lanthanum manganite structures for the development of new magnetic and electrical field sensitive device structures have been considered.