

**VILNIAUS UNIVERSITETAS  
FIZIKOS FAKULTETAS  
PUSLAIDININKIŲ FIZIKOS KATEDRA**

Vakaris Rudokas

**SENĖJIMO EFEKTŲ ĮTAKA NANOSTRUKTŪRIZUOTŲ La-Sr-Mn-O SLUOKSNIŲ  
ELEKTRINIAM LAIDUMUI IR MAGNETOVARŽAI**

Magistratūros studijų baigiamasis darbas

(studijų programa - Medžiagotyra ir puslaidininkų fizika)

Studentas

Vakaris Rudokas

Darbo vadovas

Prof. Dr. Nerija Žurauskienė

Recenzentas

Prof. Dr. Vincas Tamošiūnas

Katedros vedėjas

Prof. Habil. Dr. Gintautas Tamulaitis

Vilnius 2016

## Turinys

Įvadas.....	3
1. Literatūros apžvalga .....	4
1.1. Mangano oksidų fizikinės savybės.....	4
1.1.1. Kristalografinė struktūra .....	4
1.1.2. Elektroninė struktūra .....	4
1.1.3. Fazinė diagrama .....	5
1.2. Krūvio pernašos mechanizmai mangano oksiduose.....	6
1.2.1. Polikristaliniai junginiai .....	6
1.2.2. Dviguba pamaininė sąveika .....	6
1.2.3. Mott'o šuolinio laidumo modelis .....	6
1.2.4. Poliaroninis pernašos mechanizmas.....	7
1.2.5. Tunelinė magnetovarža .....	8
1.2.6. Virsmas iš metalo į puslaidininkį ar izoliatorių .....	8
1.3. Magnetovarža .....	9
1.3.1. Magnetovarža silpname magnetiniame lauke .....	10
1.3.2. Magnetovarža stipriame magnetiniame lauke.....	11
1.4. Sluoksnių senėjimo procesas.....	14
2. Tyrimų metodika .....	16
2.1. Magnetovaržos matavimas silpname magnetiniame lauke .....	16
2.2. Varžos priklausomybės nuo temperatūros matavimas .....	18
2.3. Impulsinio magnetinio lauko generavimas.....	18
3. Bandinių charakterizavimas .....	20
3.1. Bandinių paruošimas .....	20
3.2. LSMO sluoksnių paviršiaus analizė AJM.....	22
3.3. Bandinių varžos priklausomybės nuo temperatūros.....	23
4. Rezultatai ir jų aptarimas.....	24
Išvados.....	33
Literatūros sąrašas .....	34
Santrauka .....	36
Summary.....	37

## Įvadas

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

Tokių jutiklių veikimas yra paremtas varžos sumažėjimu magnetiniame lauke. Tačiau tiek pradinė jutiklio varža, tiek ir jo jautris magnetiniam laukui (magnetovarža) priklauso nuo aplinkos temperatūros. Matuojant impulsinį magnetinį lauką, paprastai yra išmatuojama jutiklio varža iki magnetinio lauko impulso ir pagal ją nustatoma aplinkos temperatūra matavimo metu. Todėl tokių jutiklių kūrimui labai svarbu užtikrinti pagrindinių jų parametrų – varžos ir magnetovaržos stabilumą ilgą laiką jų naudojimo metu. Polikristalinių manganitų sluoksnių varžos ir magnetovaržos (MR) kitimui laike (taip vadinamam senėjimo procesui) didelę įtaką turi deguonies migracija tarpkristalitinėse srityse. Todėl yra naudojami pagreitinto sluoksnių sendinimo metodai [11,12], atkaitinant juos tam tikrą laiką temperatūrose, aukštesnėse nei jutiklio eksploatacijos temperatūra, bet žemesnėse, nei sluoksnių auginimo temperatūra.

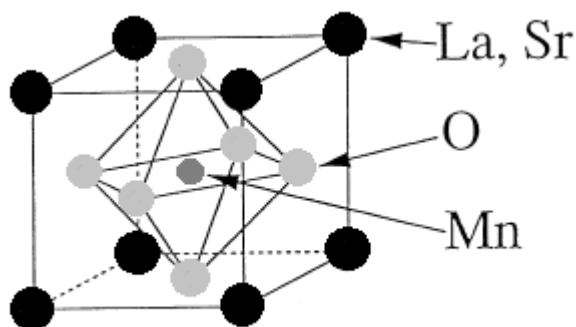
Šio tiriamojo darbo tikslas – ištirti nanostruktūrizuotų  $\text{La}_{x-1}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x \approx 0.17$ ) manganitų sluoksnių, skirtų magnetinio lauko jutiklių kūrimui, savitosios elektrinės varžos ir magnetovaržos kitimą, laikui bėgant, taikant įvairias pagreitinto sendinimo metodikas, ir nustatyti optimalias sąlygas, užtikrinančias jutiklių parametrų stabilumą.

# 1. Literatūros apžvalga

## 1.1. Mangano oksidų fizikinės savybės

### 1.1.1. Kristalografinė struktūra

Mangano oksidai yra priskiriami mangano junginių grupei, kuri aprašoma bendra formule  $Re_{1-x}A_xMnO_3$ , kur Re – retųjų žemių metalų elementas, A – legiravimo elementas. Šie elementai pasižymi perovskito struktūra [3]. Ji yra parodyta 1.1 paveikslėlyje.



1.1 pav.  $Re_{1-x}A_xMnO_3$  junginio perovskito struktūra.

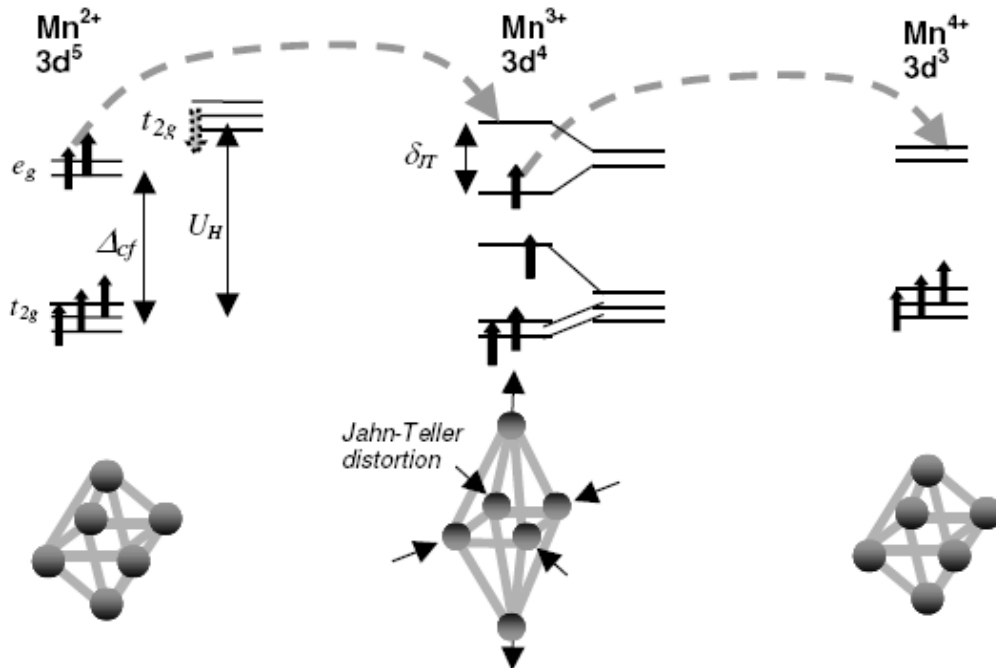
A ir Re jonai užima kubo kampus, mangano jonas yra kubo centre ir jis yra apsuptas deguonies atomų, kurie turi oktaedro struktūrą.

$Re_{1-x}A_xMnO_3$  junginys gaunamas iš  $ReMnO_3$ . Pastarasis junginys turi mangano jonus, kurių krūvis yra +4. Jei šį elementą legiruojame A jonais, pastarieji atlieka akceptorių funkciją, todėl dalis iš šių mangano jonų krūvį pakeis į +3 ir turėsime  $Mn^{+3}$  ir  $Mn^{+4}$  jonų mišinį.

### 1.1.2. Elektroninė struktūra

Manganas pasižymi penkiskart išsigimusia 3d orbitale [3]. Ši išsigimusi 3d orbitalė perovskito tipo gardelėje skyla į 2 aukštesnes energijos orbitales  $e_g$  ir į 3 mažesnes energijos orbitales  $t_{2g}$ . Tai atsitinka dėl kubo kristalo elektrostatinio lauko. Tada  $Mn^{+3}$  jono elektronų konfigūracija yra  $t_{2g}^3e_g^1$ , o  $Mn^{+4}$  jono elektronų konfigūracija –  $t_{2g}^3$ . Elektronai esantys  $t_{2g}$  orbitalėje yra stipriai lokalizuoti. Dėl šios priežasties jie laidume nedalyvauja. Tačiau elektronai esantys  $e_g$  orbitalėje yra lokalizuoti silpnai, todėl jie ir lemia šio junginio laidumą.

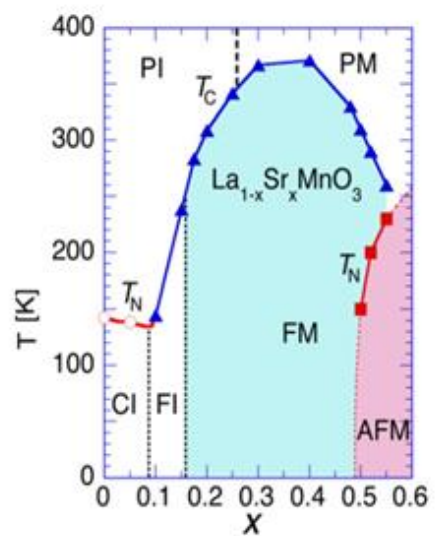
Taip pat dėl  $Mn^{3+}$  jonų yra sukiamas aplink joną esančių deguonies atomų oktaedro Jahn-Teller pobūdžio iškraipymas. Dėl šio reiškinio išnyksta visa kristalo simetrija, bei  $e_g$  orbitalių išsigimimas. To pasekoje jų elektronų energija tampa mažesnė, todėl krūvininkai yra lokalizuojami  $Mn^{3+}$  jonuose. Juostų schemas mangano jonams pavaizduotos 1.2 paveikslėlyje.



1.2 pav. Išorinės orbitalės struktūra mangano 2+,3+ ir 4+ jonams. [3]

### 1.1.3. Fazinė diagrama

1.3 pav. matome  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  junginio magnetinę ir elektrinę fazinę diagramą [13]. Šioje fazinėje diagramoje parodyta kaip priklauso Kiuri temperatūra nuo Sr legiravimo laipsnio  $x$ . Kaip pavyzdį galime paimti 0,17 legiravimo laipsnį, o tada Kiuri temperatūra bus apie 260 K. Kiuri temperatūra nusako temperatūrą, kurioje magnetinė medžiaga (pvz. Manganitai) virsta iš feromagnetinės į paramagnetinę būseną.



1.3 pav.  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  fazinė diagrama. [13]

## 1.2. Krūvio pernašos mechanizmai mangano oksiduose

### 1.2.1. Polikristaliniai junginiai

Polikristaliniai dariniai yra sudaryti iš dviejų sričių tipų. Pirmoji yra kristalitinė sritis, tai yra tvarkingos struktūros kristalitai (angl. grain), o antroji yra tarpkristalitinė sritis, kuri yra netvarkinga, defektuota (angl. grain boundary). Ji gali būti nuo kelių iki dešimties nanometrų pločio. Polikristalinių medžiagų savitoji elektrinė varža yra keletą eilių didesnė negu tokios pat sudėties kristalų ar epitaksinių sluoksnių. Iš to galime daryti išvadą, kad jų elektrines savybes nulemia šios netvarkingos tarpkristalitinės sritys.

### 1.2.2. Dviguba pamaininė sąveika

Zeneris pasiūlė dvigubos pamaininės sąveikos modelį aprašyti manganitų elektriniam laidumui žemose temperatūrose, žemiau fazinio virsmo (Kiuri) temperatūros  $T_C$ . Pagal šį modelį sąveiką nulemia vykstantys vienalaikiai elektrono perėjimai iš +3 mangano jono į deguonies -2 joną ir iš deguonies jono -2 į mangano +4 joną. Šio šuolio tikimybė yra priklausoma nuo kampo  $\theta$ , kuris yra tarp mangano +3 ir +4 jonų magnetinių momentų:

$$P = P_0 \cos^2(\theta/2) \quad (1.1)$$

Šuolio tikimybė  $P$  kinta nuo 1 iki 0, kai  $\theta$  kinta nuo 0 iki  $180^\circ$ . Šis sąryšis labai gerai iliustruoja magnetovaržos, stebimos dvigubos pamaininės sąveikos feromagnetuose, kilmę. T.y. jeigu magnetinis laukas tampa pakankamai stiprus, kad būtų suorientuoti magnetiniai momentai, varža stipriai sumažėja [3, 14].

### 1.2.3. Mott'o šuolinio laidumo modelis

Mott'o kintamo atstumo šuolinio laidumo modelis (angl. variable range hopping, VRH) dažniausiai taikomas manganitams, kuriuose krūvininkai lokalizuoti, ir laidumas gali būti aprašomas tik krūvininkų šuoliu tarp tam tikrų sričių, krūvininkams tuneliuojant į kitas sritys per potencinį barjerą arba jiems įgijus papildomos energijos. Tai dažniausiai tinka paramagnetinėje fazėje esantiems epitaksiniams manganitų sluoksniams arba monokristaliniams manganitams, taip pat polikristaliniams manganitams, kuriuose yra kristalitinės sritys yra atskirtos tarpkristalitinėmis sritimis, t.y. mažo laidumo sritimis.

Pagal Mott'o VRH modelį savitoji varža trijų dimensijų šuolinio laidumo atveju gali būti užrašyta taip [14]:

$$\rho = \rho_0 \exp(T_0/T)^{1/4}. \quad (1.2)$$

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

$$T_0 = \frac{18}{k_B N(E_F) a^3}. \quad (1.3)$$

čia  $k_B$  - bolcmano konstanta,  $N(E_F)$  – fermi būsenų tankis,  $a$  – lokalizacijos ilgis.

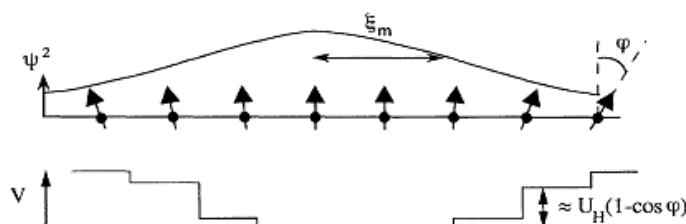
Šuolio ilgį,  $R_h(T)$ , ir šuolio energiją,  $E_h(T)$ , galima išreikšti ties tam tikra duota temperatūra taip:

$$R_h(T) = \left(\frac{3}{8}\right) a \left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4} \quad (1.4)$$

$$E_h(T) = \left(\frac{1}{4}\right) k_B T^{3/4} T_0^{1/4} \quad (1.5)$$

#### 1.2.4. Poliaroninis pernašos mechanizmas

Buvo nustatyta, kad esant aukštai temperatūrai mangano oksiduose dominuoja poliaroninis laidumas. Elektronams keliaujant tarp  $Mn^{4+}$  jonų yra sumažinamas jų krūvis iki +3. Dėl to padidėja kuloninis laukas ir to pasekoje Mn jonas iškraipo aplink jį esantį deguonies oktaedrą. Taip yra sukuriama defektinė būseną, kuri vadinama Jano-Telerio poliaronu. Tačiau šie elektronai nėra lokalizuoti tik viename Mn jone. Tai reiškia, kad jie išlieka judrūs ir kartu su savimi „nešasi“ minėtąjį gardelės iškraipymą. Taip pat šie krūvininkai, kurie yra silpnai lokalizuoti, feromagnetiškai veikia aplink save esančių dalelių sukinius. Dėl šio reiškinio yra suformuojama feromagnetinė sritis, į kurią patekusių dalelių potencinės energijos dalis priklausanti nuo sukinio sumažėja ir dėl to yra suformuojama potencinė duobė. Tai pavaizduota 1.4 pav [15]. Kai temperatūra yra mažinama ir magnetinis laukas didinamas, visų medžiagų atomų sukiniai yra orientuojami. Tai reiškia, kad minėtieji magnetiniai poliaronai nyksta, o medžiagos varža mažėja.

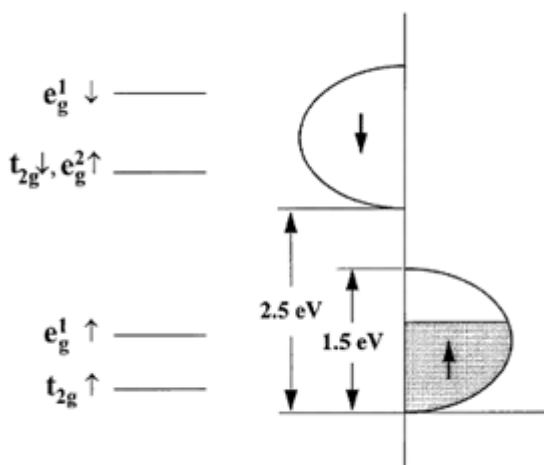


1.4 pav. Potencinės duobės susidarymas dėl krūvininkų sukinių fluktuacijų.[15]

### 1.2.5. Tunelinė magnetovarža

Tunelinės magnetovaržos modelis teigia, kad egzistuoja papildoma magnetinės sąveikos energija elektronui tuneliuojant tarp skirtingų kristalinių sričių, jei jų magnetiniai momentai nėra lygiagrečiai orientuoti. Tada juos suorientuoja pridėtas išorinis magnetinis laukas, o tai padidina elektronų tikimybę tuneliuoti. Pagal šį modelį būtent šis magnetinių momentų orientavimas nulemia silpno lauko magnetovaržą [8].

Tuneliavimas paprastai vyksta tiesiogiai, tačiau jis galimas ir per tarpines būsenas, t.y. per tarpkristalitinėje srityje esančias būsenas. Nuo sukinių priklausomas tuneliavimas irgi turi didelę reikšmę, nes mangano oksidai pasižymi krūvininkų poliarizacija, o tai reiškia, kad beveik visi elektronai turi tos pačios krypties sukinį. Taip atsitinka dėl to, kad skirtingų sukinių energijų juostos šiose medžiagose skiriasi 2,5 eV ir visiškai nepersikloja. Būtent todėl beveik visi krūvininkai ir yra mažesnę energiją atitinkančio sukinių laidumo juostoje. Diagrama vaizduojanti sukinių juostas pavaizduota 1.5 paveikslėlyje.



1.5 pav. Sukinių juostų diagrama.[8]

### 1.2.6. Virsmas iš metalo į puslaidininkį ar izoliatorių

Dauguma manganitų pasižymi virsmu iš feromagnetinės metalinės būsenos esant žemoms temperatūroms į paramagnetinę puslaidininkio ar izoliatoriaus būseną esant aukštomis temperatūroms. Šiuo atveju metalu vadinsime tokį junginį, kurio varža auga didėjant temperatūrai, o puslaidininkiu arba izoliatoriumi, jei varža mažėja.



Paramagnetinėje fazėje varža dažniausiai stipriai priklauso nuo temperatūros ir tam yra dažniausiai naudojami tokie dėsniai [16]: paprastas terminio aktyvavimo dėsnis  $\rho = \rho_{\infty} \exp\left(\frac{E_0}{kT}\right)$  su tipiška energijų tarpo verte 0,1 eV; adiabatinių poliaronų šuolinio laidumo modelis  $\rho \sim T \exp\left(\frac{E_0}{kT}\right)$ ; Mott'o šuolinio laidumo modelis  $\rho = \rho_{\infty} \exp(T_0/T)^{\frac{1}{4}}$ . Fizikinė kilmė, atitinkamai gali būti paaiškinta taip: pseudo-tarpo Fermi lygmenyje egzistavimas PM būsenoje, lokalus gardelės iškreipimas dėl judančio krūvio nešėjo, krūvio nešėjų lokalizacija dėl magnetinės netvarkos. Minėtame temperatūros interval yra beveik neįmanoma dėsnį atskirti. Tačiau žemose temperatūrose, t.y.  $T < T_C$ , vyksta savaiminis Mn sukinių susilygiavimas, kas nulemia  $e_g$  elektronų delokalizaciją, o tai veda prie mažos savitosios feromagnetinės fazės varžos, kuri kinta nuo temperatūros tokiu dėsniu:  $\rho \approx \rho_0 + \alpha T^2$  [16].

### 1.3. Magnetovarža

Magnetovarža – tai varžos sumažėjimo reiškinys dėl veikiamo magnetinio lauko. Magnetovarža apskaičiuojama šia formule:

$$MR = \frac{R(B) - R(0)}{R(0)} \times 100\% . \quad (1.6)$$

čia  $R(B)$  ir  $R(0)$  – atitinkamai varža magnetiniame lauke ir varža be magnetinio lauko. Manganitams yra naudojama milžiniškos (kolosalios) magnetovaržos (CMR) sąvoka, nes kitose medžiagose yra naudojama gigantiškos magnetovaržos (GMR) sąvoka. Pagrindinis skirtumas yra toks, kad CMR gali būti arti 100% vertės, o GMR vertės neviršija 20%.

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

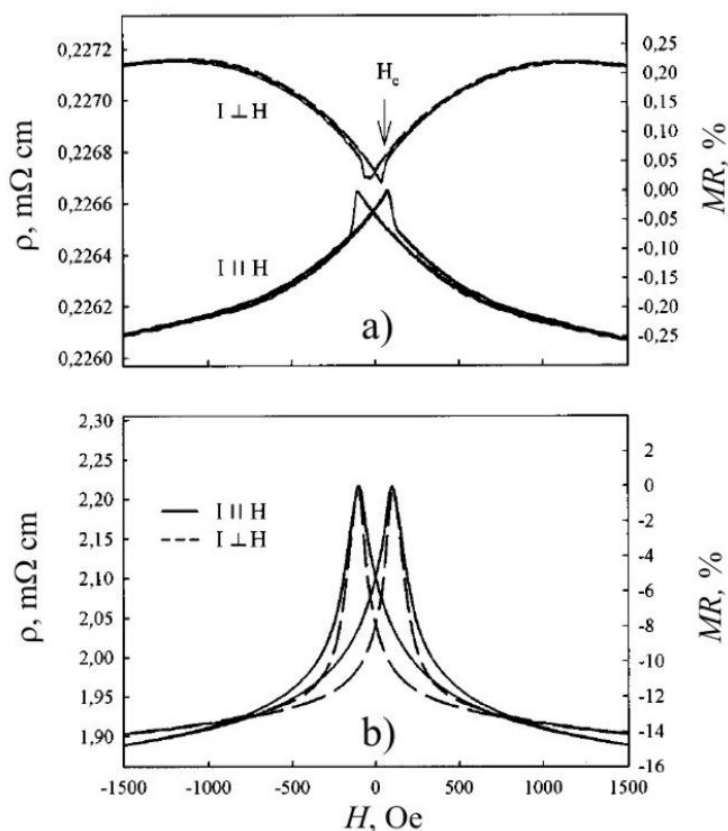
Kadangi mes tiriamo nanostruktūrizuotus polikristalinius sluoksnius aptarsime, kas yra būdinga magnetovaržos reiškiniai būtent šiuose sluoksniuose silpname ir stipriame magnetiniuose laukuose.

### 1.3.1. Magnetovarža silpname magnetiniame lauke

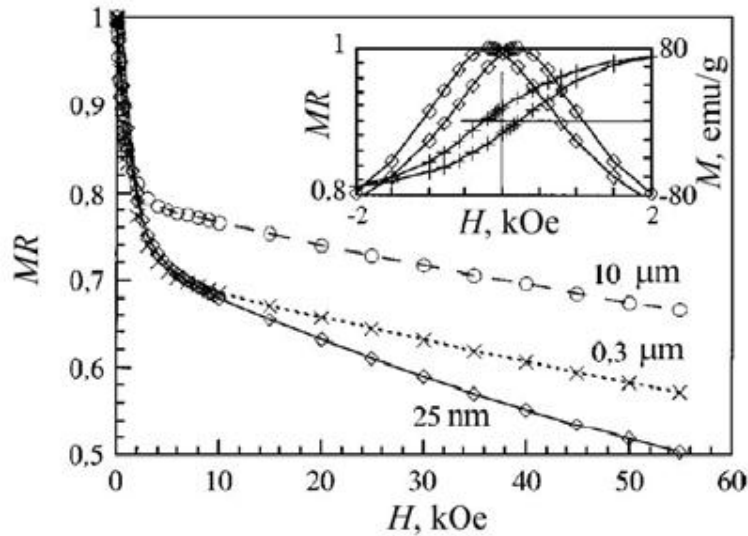
Paprastai silpnuose magnetiniuose laukuose magnetovarža (angl. *Low Field Magnetoresistance*, LFMR) pasireiškia tik polikristaliniuose manganitų sluoksniuose, bet tai gali pasireikšti ir epitaksiniuose sluoksniuose. To priežastis yra dėl tam tikrų priežasčių susidarę defektai. Tačiau LFMR pasireiškianti polikristaliniuose manganitų sluoksniuose yra daug kartų didesnė palyginus su epitaksiniuose sluoksniuose pasireiškiančia LFMR. Tai galime pamatyti 1.6 paveikslėlyje.

Tiriant LFMR buvo pastebėta, kad maksimali vertė yra  $|MR| \leq 33\%$  ir ji nepriklauso nuo sluoksnių cheminės sudėties t.y. nuo  $x$  parametro [17]. Taip pat buvo pastebėta, kad LFMR efektas yra stipresnis, kai kristalitų dydis yra mažesnis, tačiau MR vertė vis tiek neviršija jau minėtosios 33% vertės, kaip matome 1.7 paveikslėlyje.

Iš 1.7 paveikslėlio taip pat galime pastebėti, kad pakeitus kristalitų dydį 400 kartų, LFMR dalies maksimalus MR vertės pokytis sumažėja apie 10 %. O pakeitus vidutinį kristalitų dydį 12 kartų, maksimali MR vertė nepasikeičia ir keičiasi tik stiprių magnetinių laukų dalies polinkis.



**1.6pav.** Savitosios varžos ir magnetovaržos priklausomybės nuo magnetinio lauko stiprio epitaksinio (a) ir polikristalinio (b) sluoksnių.



**1.7 Pav.** Magnetovaržos priklausomybės nuo magnetinio lauko stiprio, kai parinkti skirtingi kristalintų dydžiai.[17]

Dažniausiai magnetovarža yra aprašoma dviem modeliais. Pirmasis yra tunelinės magnetovaržos modelis (TMR), o antrasis – poliarizuotų sukinių pernašos modelis. Juos minėjome prieš tai buvusiame poskyryje.

Minėtasis TMR modelis puikiai paaiškina LFMR [8]. Jeigu elektrono sukinių orientacija tuneliuojant yra išsaugoma, tada reikalinga papildoma magnetinio ryšio energija, kuri atsiranda dėl gretimų kristalintų magnetinių momentų nelygiagretumo. Įvertinus kaip priklauso ši energija nuo magnetinio lauko, magnetovarža galime užrašyti [8]:

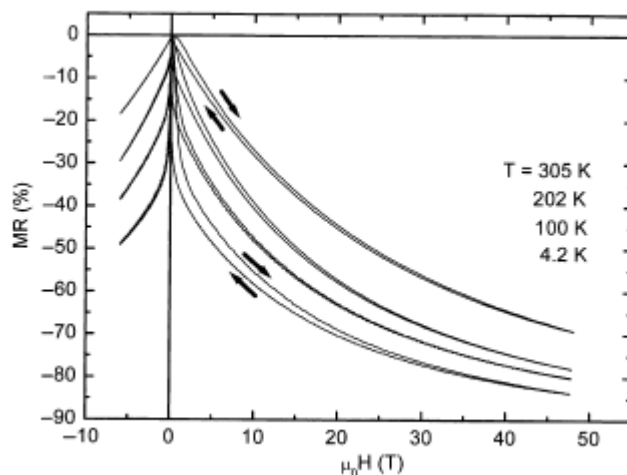
$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = -\frac{JP}{4k_B T} [m^2(H, T) - m^2(0, T)], \quad (1.7)$$

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

### 1.3.2. Magnetovarža stipriame magnetiniame lauke

Polikristalinių manganitų magnetovaržos priklausomybės nuo stipraus magnetinio lauko pavaizduotos 1.8 pav. Šiame paveikslėlyje galima išskirti dvi dalis. Pirmoji dalis, tai jau minėtoji silpno lauko magnetovarža (LFMR), kuomet varža staigiai sumažėja, didinant magnetinio srauto tankį. Tai vyksta iki ~ 0,1-0,5 T magnetiniame lauke. Antroji dalis, tai stipraus lauko magnetovaržos (angl. *High Field Magnetoresistance*, HFMR) sritis, kurioje

kaip matome varžos kitimas nuo magnetinio lauko sulėtėja. Kaip matome iš paveikslėlio HFMR sritis tęsiasi iki 50T ir dar vis neįsisotina. Tai reiškia, kad turint tokio



**1.8 pav.** magnetovaržos priklausomybė nuo magnetinio lauko. [19]

stiprumo magnetinį lauką jo nepakanka, kad būtų visiškai suorientuoti magnetiniai momentai tarpkristaliniuose srityse.

Norint paaiškinti šį magnetovaržos kitimą yra naudojamas išplėstinis Mott'o šuolinio laidumo modelis. Jame magnetovarža gali būti aprašyta Brijueno funkcija B feromagnetinėje fazėje arba jos kvadratu paramagnetinėje fazėje [18]. Tada  $MR$  galima apskaičiuoti atitinkamai feromagnetinėje ir paramagnetinėje fazėse taip:

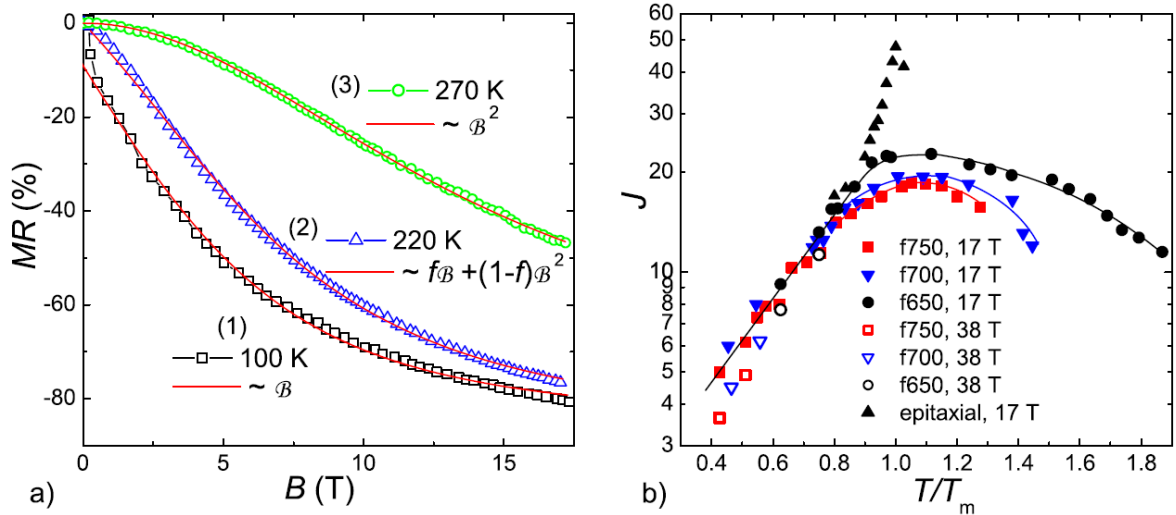
$$MR = \frac{\Delta\rho}{\rho} = A_{MR} B \left( \frac{gJ\mu_B}{k_B T} \right) + LFMR, \quad (1.8)$$

$$MR = \frac{\Delta\rho}{\rho} = A_{MR} B^2 \left( \frac{gJ\mu_B}{k_B T} \right), \quad (1.9)$$

Čia  $A_{MR}$  ir  $J$  yra modeliavimo parametrai ir atitinka galimą maksimalią  $MR$  vertę bei bendrąjį magnetinio poliarono momentą.

Toks polikristalinių sluoksnių  $MR$  aprašymas, panaudojant minėtąjį Mott'o šuolinio laidumo modelį, yra netikslus tarpiniame temperatūrų ruože tarp  $T_m$  ir  $T_C$ , t.y. aprašymo kreivės blogai sutampa su eksperimentiniais rezultatais. Tai aiškinama tuo, kad šioje temperatūrų srityje turime dviejų fazių - feromagnetinės ir paramagnetinės - mišinį. Todėl buvo pasiūlyta šiose temperatūrose magnetovaržą aprašyti abiejų fazių indėlių suma, įvedus feromagnetinės fazės dalies įnašą kaip modeliavimo parametras  $f$ . Tada paramagnetinės fazės dalis bus  $1-f$ :

$$MR = A_{MR} [fB + (1-f)B^2]. \quad (1.10)$$



**1.9 pav.**(a) Polikristalinio La-Sr-Mn-O sluoksniu, užaugintų esant 650 °C temperatūrai magnetovaržos priklausomybė nuo magnetinio srauto tankio (simboliai – eksperimentas, kreivės – aprašymas, panaudojant Mott'o šuolinio laidumo modelį. (b) Magnetinio poliarono  $J$ , nustatyto iš teorinio aprašymo, priklausomybė nuo santykinės temperatūros polikristaliniams sluoksniams, užaugintiems skirtingose temperatūrose (f750 – 750 °C, f700 – 700 °C, f650 – 650 °C) bei epitaksiniam sluoksniui [20].

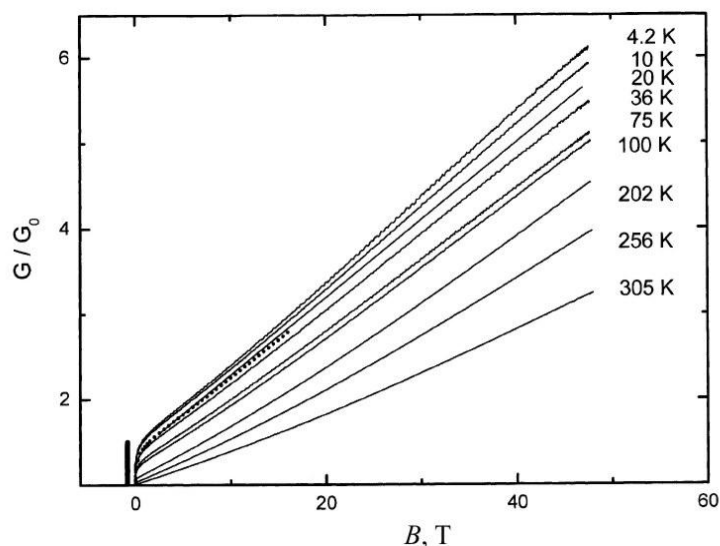
Kitas modelis, kuris taip pat naudojamas stipraus lauko magnetovaržos aprašymui, nagrinėja ne sluoksnių savitąją varžą, o laidumą, todėl ir yra įvedama magnetolaidumo (MC) sąvoka:

$$MC = \frac{G(H) - G(0)}{G(0)}, \quad (1.11)$$

Čia  $G(H)$  yra laidumas  $H$  stiprumo magnetiniame lauke,  $G(0)$  - be magnetinio lauko. Taip pat MC galima išreikšti per kristalitinės srities įmagnetėjimą  $M$  ir tarpkristalitinės srities magnetinį jautrį  $\chi_{GB}$  [7]:

$$MC = \frac{1}{3}M^2 + 2\chi_{GB}HM, \quad (1.12)$$

Nagrinėjant polikristalinių sluoksnių laidumo mechanizmus taip pat dažnai grafiškai atidedama laidumų santykio priklausomybė  $G/G(0)$  nuo magnetinio lauko stiprio, kaip parodyta 1.10 pav. [19].



**1.10 pav.** Polikristalinio sluoksnio laidumo priklausomybės nuo magnetinio lauko stiprio, esant skirtingoms temperatūroms.[19]

Matome, kad HFMR srityje visame matuotame temperatūrų ruože laidumas nuo magnetinio lauko stiprio kinta tiesiškai. Keičiasi tik polinkio kampas. LFMR dalis yra staigus laidumo pokytis silpnų magnetinių laukų srityje.

#### 1.4. Sluoksnių senėjimo procesas

Yra žinoma, kad sluoksnių senėjimo procesus dėl padidintos temperatūros poveikio lyginant su normaliomis naudojimo sąlygomis galima aprašyti bedro pobūdžio diferencialine lygtimi, kai senėjimą charakterizuojantis parametras didėja laikui bėgant.

$$\frac{d\eta}{dt} = \lambda(1 - \eta)\alpha t \beta, \quad (1.13)$$

kur  $\eta$  – senėjimą aprašantis parametras (šio darbo atveju varža);  $t$  – laikas;  $\lambda$  – proporcingumo koeficientas;  $\alpha$  ir  $\beta$  – polikristalinę medžiagą charakterizuojantys parametrai [11, 12].

Išanalizavus varžos kitimo dinamiką priklausomai nuo atkaitinimo temperatūros, buvo nustatyta, kad šį procesą geriausiai aprašo 1.13 lygties sprendinys, kai  $\alpha = 1$ , o  $-1 < \beta < 0$ . Tada tokiu atveju:

$$\frac{R_t - R_0}{R_0} = (R_\infty - R_0)/R_0 [1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)k\right]], \quad (1.14)$$

kur  $\tau = (1 + \beta)/\lambda$  (charakteringoji proceso trukmė),  $k = 1 + \beta$  (ištemptosios eksponentės rodiklis);  $R_t$  – varža tam tikru padidintos temperatūros poveikio metu  $t$ ;  $R_0$  –

pradinė (iki bandymų pradžios) varža;  $R_\infty$  - galutinė varža bandymų pabaigoje, kai  $t \rightarrow \infty$  [11].

Ši lygtis (1.14) dar vadinama ištemptosios eksponentės funkcija (angl. stretched exponent), kuri aprašo sudėtingų sistemų, tokių kaip polikristaliniai arba nanostruktūrizuoti sluoksniai, pagrindinių parametrų kaip varža arba įmagnetėjimas, kinetiką [11, 12].

## 2. Tyrimų metodika

Tirti sluoksnių varžos temperatūrinę priklausomybę ir priklausomybę nuo pastovaus silpno magnetinio lauko buvo naudojami du standai: 1-jį standą sudarė uždaro ciklo helio kriostatas (temperatūrų ruožas nuo 4,2 K iki 320 K) ir pastovus elektromagnetas (iki 0,8 T), maitinamas iš precizinio programuojamo maitinimo šaltinio Agilent Technologies N5769A; 2-jį standą sudarė temperatūros stabilizavimo įrenginys, paremtas Peltje efektu (temperatūrų ruožas nuo 270 K iki 350 K) ir pastovus elektromagnetas (iki 2,4 T), maitinamas iš precizinio programuojamo maitinimo šaltinio Delta Elektronika SM 120-50[22, 23].

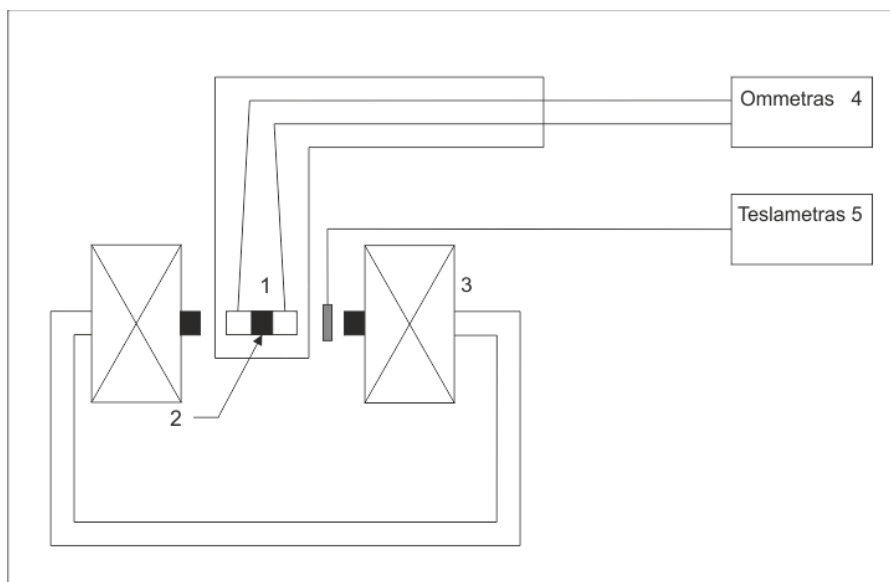
Matavimo procesas yra automatizuotas naudojant „LabView“ programos paketą. Šio tyrimo metu buvo naudotos dvi programos, t.y. viena, skirta automatizuotam bandinių varžos priklausomybės nuo temperatūros matavimui, ir kita, skirta matuoti bandinių varžos priklausomybės nuo magnetinio srauto tankio[22, 23].

Magnetovaržos tyrimams stipriame magnetiniame lauke buvo naudojamas stiprių impulsinių magnetinių laukų generatorius. Jo veikimo principas paremtas kondensatorių baterijos iškrovimu per ritę – specialiai pagamintą induktorių. Naudojant tokį induktorių galima generuoti iki 40 T, 0,5-1 ms trukmės pusės sinuso formos magnetinio lauko impulsus. Ritės aušinimui yra naudojamas skystas azotas. Tai leidžia atlikti eksperimentus temperatūrų intervale 80 K-320 K.

### 2.1. Magnetovaržos matavimas silpname pastoviam magnetiniame lauke

Principinė matavimo schema, naudojant pirmąjį standą, parodyta 2.1 paveiksle. Ją sudaro: kriostatas (1), bandinys (2), elektromagnetas (3), ommetas (4), magnetinio lauko matuoklis (teslametras)(5).





**2.1 pav.** Bandinių varžos ir magnetovaržos matavimo silpname pastoviam magnetiniame lauke principinė schema. [22, 23].

Elektromagnetu yra sukuriamas magnetinis laukas, sukuriant 0-10 A srovę per elektromagneto rites. Minėtasis maitinimo šaltinis Agilent Technologies N5769A (1,5 kW) buvo naudojamas kaip elektromagneto maitinimo šaltinis. Elektromagneto laikiklio konstrukcija leido keisti vienoje plokštumoje magnetinio lauko kryptį bandinio atžvilgiu. Todėl buvo galimybė iširti magnetovaržos priklausomybę nuo magnetinio lauko krypties. Mažiausias atstumas tarp elektromagneto polių buvo 2,5 cm, kas leidžia mums keisti magnetinio srauto tankį 0-1 T intervale, priklausomai nuo srovės dydžio. Patys bandiniai buvo priklijuojami prie laikiklio, kuris patalpinamas į kriostatą. Ant laikiklio galima vienu metu priklijuoti iki 4 bandinių. Temperatūra kriostate yra kontroliuojama programuojamu elektroniniu Lake Shore 340 temperatūros kontrolieriu. Bandinių varžos priklausomybės nuo magnetinio srauto tankio gali būti išmatuotos esant 5-293 K temperatūrai ir esant 0-0,8 T magnetiniam laukui. Varžos matavimui buvo naudojami TTi 1906 didelio tikslumo programuojami multimetrai (R 0,019 % + 3 sk., DCV 0,017 % + 3 sk.). Tai leido nustatyti magnetovaržą net esant labai mažiems varžos pokyčiams. Magnetinio srauto tankio vertė buvo matuojama naudojant Lake Shore 455 DSP didelio tikslumo teslametrą, kuris gali matuoti 0-3,5 T intervale.

Antrasis matavimų stendas, kuriuo galima matuoti elektrinės varžos priklausomybes nuo temperatūros 270-350 K ruože iki 2,4 T, sudarytas iš dviejų dalių. Viena dalis skirta temperatūros stabilizavimui ir bandinių varžos/srovės/įtampos matavimui magnetiniame lauke. Temperatūros stabilizavimas atliekamas naudojant Peltjė elementą. Temperatūra

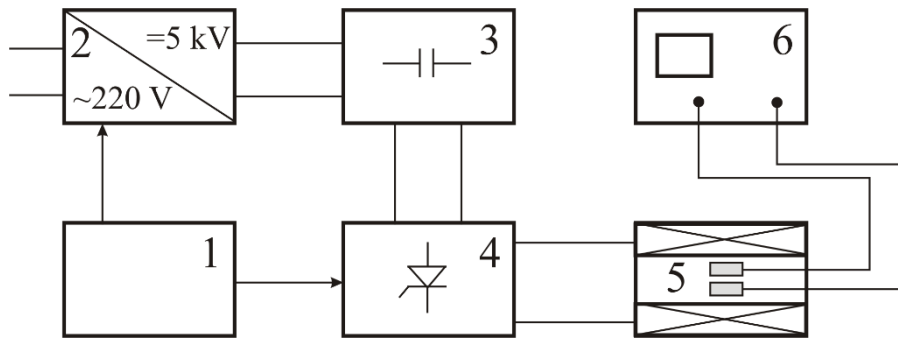
stabilizuojama 50 mK tikslumu. Antroji stendo dalis susideda iš nuolatinio elektromagneto (iki 2,4 T), programuojamo maitinimo šaltinio (Delta Elektronika SM 120-50), magnetinio lauko matuoklio, varžos matuoklio (Agilent 34411A) ir kompiuterio su valdymo programa. [22, 23]

## **2.2. Varžos priklausomybės nuo temperatūros matavimas**

Varžos priklausomybės nuo temperatūros matavimai yra atliekami uždaro ciklo helio dujų kriostate. Bandinys yra priklijuojamas prie varinio padėklo, kuris naudojamas kaip šilumos nuvedėjas, ir patalpinamas į kriostato šaldymo kamerą. Joje yra palaikomas vakuumas. Bandinių varžos yra matuojamos TTI 1906 didelio tikslumo programuojamais multimetrais, o temperatūra yra matuojama ir reguliuojama naudojant Lake Shore 340 temperatūros kontrolierį. Šiam matavimui taip pat yra parašyta programa asmeniniame kompiuteryje, todėl matavimo procesas yra visiškai automatizuotas. [22, 23]

## **2.3. Impulsinio magnetinio lauko generavimas**

Magnetovaržos tyrimams stipriame magnetiniame lauke buvo naudojamas stiprių impulsinių magnetinių laukų generatorius [21]. Jo veikimo principas paremtas kondensatorių baterijos iškrovimu per ritę – specialiai pagamintą induktorių. Principinė šio generatoriaus schema pavaizduota 2.2 paveiksle. Jis susideda iš: 1) paleidimo įrenginio, 2) kondensatorių užkrovimo įrenginio, 3) kondensatorių baterijos, 4) tiristorinio jungiklio, 5) ritės, 6) oscilografo (350 MHz realaus laiko oscilografas Tektronix DPO 4034). Magnetinis laukas generuojamas, iškraunant užkrautą kondensatorių bateriją (3) per ritę (5). Srovė buvo nutraukiama po sinuso pusperiodžio, panaudojant jungiklį (4), kurį aktyvuodavo paleidimo blokas (1). Paleidimo blokas taip pat sugeneruodavo sinchroimpulsą, kuris aktyvuodavo oscilografą (6). Sugeneruoto magnetinio lauko impulso amplitudę (iki 40 T) galima keisti, keičiant kondensatorių užkrovimo įtampą. Magnetinio lauko impulso trukmę (0,5–1) ms galima keisti, keičiant ritės parametrus. Magnetinio lauko stipris buvo matuojamas magnetinio lauko jutikliu, patalpintu ritės centre.



**2.2 pav.** Stipraus impulsinio magnetinio lauko generavimo principinė schema.

### 3. Bandinių charakterizavimas

Iš pradžių buvo charakterizuojami manganitų sluoksniai, kurių pagrindu kuriami magnetinio lauko jutikliai, tiriant jų paviršiaus morfologiją, savitosios varžos priklausomybės nuo temperatūros ir magnetinio srauto tankio, sluoksnių magnetovaržą.

#### 3.1. Bandinių paruošimas

Polikristaliniai (nanostruktūrizuoti)  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSMO) sluoksniai, kurių  $x \sim 0.17$ , buvo užauginti Fizinių ir technologijos mokslų centro (FTMC) Puslaidininkų fizikos institute metalo organinių junginių cheminio nusodinimo iš garų fazės būdu (MOCVD), naudojant polikristalinius polikoro padėklus (99,9%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 0,01%  $\text{MgO}$ ) esant  $750^\circ\text{C}$ . Gautų sluoksnių storis yra 420 nm.

Tyrimams reikalingi bandiniai iš polikristalinių LSMO sluoksnių buvo paruošti FTMC Didelės galios impulsų laboratorijoje. Elektrinių savybių tyrimams buvo suformuoti ominiai kontaktai. Visi elektriniai matavimai buvo atliekami, naudojant dviejų kontaktų metodą. Dėl šios priežasties kontaktų kokybei buvo skirtas ypatingas dėmesys. Pagal savo elektrinius parametrus kontaktai turi būti ominiai (jų voltamperinė charakteristika turi būti tiesinė ir simetrinė) ir turėti mažą kontaktinę varžą. Išaugintas sluoksnis su padėklu buvo supjaustomas į  $1 \times 0,5 \text{ mm}^2$  dydžio gabaliukus. Kontaktų formavimas buvo atliekamas, naudojant mechaninį trafaretą. Naudojamas trafaretas – tai  $50 \mu\text{m}$  metalinė juostelė uždengianti sluoksnio dalį. Ėsdinimas ir kontaktų nusodinimas buvo atliekamas, naudojant vakuuminį įrenginį VUP-5. Atlikus plazminį valymą, terminiu būdu buvo nusodinamas apie 10 nm storio chromo pasluoksnis, po to suformuojami sidabro kontaktai. Nusodinto sidabro storis buvo apie  $0,2 \mu\text{m}$ . Po kontaktų nusodinimo bandiniai buvo atkaitinami vieną valandą Ar atmosferoje, esant  $450^\circ\text{C}$  temperatūrai. Tokiu būdu pagaminti kontaktai turėjo gerą adheziją su sluoksniu ir mažą kontaktinę varžą. Ji buvo apie 1000 kartų mažesnė už bandinio varžą. Pagamintų kontaktų plotas buvo apie  $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$ , o atstumas tarp kontaktų  $50 \mu\text{m}$ .

Tada ant bandinių elektrodų buvo prilituojami sidabriniai laidai su indžiu norint išvengti didelių mechaninių įtempimų, matuojant bandinius žemuose temperatūrose. Laidų storis buvo apie  $100 \mu\text{m}$ .

Siekiant iš LSMO sluoksnių sukurti magnetinio lauko jutiklius, pasižyminčius stabiliomis laikui bėgant elektrinėmis ir magnetinėmis savybėmis, buvo atliekamas

pagreitinatas terminis bandinių iš šių sluoksnių sendinimas, atkaitinant juos tam tikrą laiką temperatūroje, aukštesnėje, nei darbinė jutiklio temperatūra (kuri yra ~20 °C), bet mažesnėje, nei sluoksnių auginimo temperatūra (kuri yra 750 °C). Šiame darbe buvo siekiama išsiaiškinti optimalias bandinių pagreitinto sendinimo sąlygas magnetinio lauko jutiklių kūrimui, todėl buvo tiriamos trys skirtingos bandinių grupės (žr. 3.1 lentelę):

I grupė: Bandiniai su atviru paviršiumi papildomai buvo atkaitinami ciklais po 1-8 h iki 8h, 12h arba 28h esant 100<sup>o</sup>C temperatūrai Ar atmosferoje.[22, 23]

II grupė: Bandinių paviršius padengiamas specialiu apsauginiu polimero sluoksniu ir po to jie papildomai atkaitinami ciklais po 1-2 h esant 100<sup>o</sup>C temperatūrai Ar atmosferoje iki 12 h.[23]

III grupė: Paruošti bandiniai su atviru paviršiumi atkaitinami 24 h, esant 100<sup>o</sup>C temperatūrai Ar atmosferoje, po to padengiami apsauginiu polimero sluoksniu ir papildomai atkaitinami iki 9 h.[23]

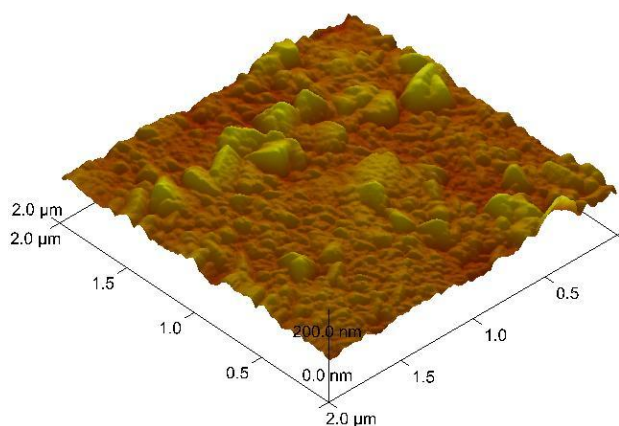
**3.1 Lentelė. Tirtų LSMO bandinių pagreitinto sendinimo metodikos suvestinė**

Bandinio numeris	Metodika
<b>I-1</b>	Bandinys su atviru paviršiumi atkaitinamas 8h, esant 100 <sup>o</sup> C temperatūrai Ar atmosferoje.
<b>I-2</b>	Bandinys su atviru paviršiumi atkaitinamas 12h, esant 100 <sup>o</sup> C temperatūrai Ar atmosferoje.
<b>I-3</b>	Bandinys su atviru paviršiumi atkaitinamas 28h, esant 100 <sup>o</sup> C temperatūrai Ar atmosferoje.
<b>I-4</b>	Bandinys su atviru paviršiumi atkaitinamas 1h, 2h, 4h, 8h, 16h, 24h, esant 100 <sup>o</sup> C temperatūrai Ar atmosferoje. Skirtas magnetovaržos tyrimams impulsiniame magnetiniame lauke iki 20 T.
<b>II-1</b>	Bandinys padengiamas polimero sluoksniu ir atkaitinamas 12h, esant 100 <sup>o</sup> C temperatūrai Ar atmosferoje.
<b>II-2</b>	Bandinys padengiamas polimero sluoksniu ir atkaitinamas 12h, esant 100 <sup>o</sup> C temperatūrai Ar atmosferoje.
<b>III-1</b>	Bandinys su atviru paviršiumi atkaitinamas 24 h esant 100 <sup>o</sup> C temperatūrai Ar atmosferoje. Vėliau padengiamas polimero sluoksniu ir atkaitinamas papildomai 9h.
<b>III-2</b>	Bandinys su atviru paviršiumi atkaitinamas 24 h esant 100 <sup>o</sup> C temperatūrai Ar atmosferoje. Vėliau padengiamas polimero sluoksniu ir atkaitinamas papildomai 9h.

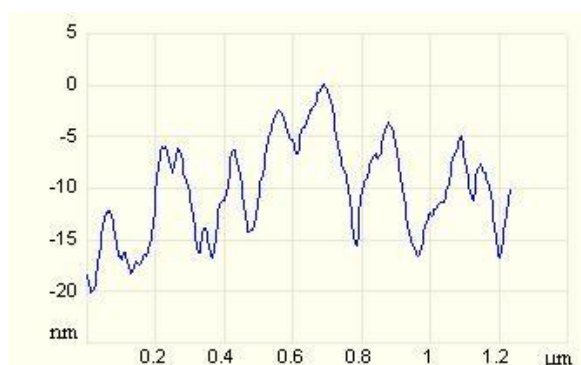
Taip pat buvo atliekamai ilgalaikio bandinių senėjimo tyrimai, po atkaitinimo matuojant jų varžą kambario temperatūroje (20 °C) penkių mėnesių laikotarpyje. [23]

### 3.2. LSMO sluoksnių paviršiaus analizė AJM

Manganitų sluoksnių morfologija buvo ištirta atominės jėgos mikroskopu[22, 23]. 3.1 paveikslėlyje matome LSMO sluoksnio paviršiaus vaizdą, kuris gautas pasinaudojus atominių jėgų mikroskopu. Taip pat buvo atvaizduotas šio sluoksnio paviršiaus skerspjūvis. 3.2 pav. parodytas šis skerspjūvis.



**3.1 pav.** Tirta LSMO sluoksnio paviršiaus vaizdas ( $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ ) gautas atominės jėgos mikroskopu.



**3.2 pav.** Tirta LSMO sluoksnio paviršiaus skerspjūvis.

Polikristalinis sluoksnis yra sudarytas iš mažų kristalitų, kurie susijungia į didesnius kristalitų klasterius. Mūsų tirta sluoksnio vidutinis kristalitų klasterių dydis yra maždaug apie 160 nm.

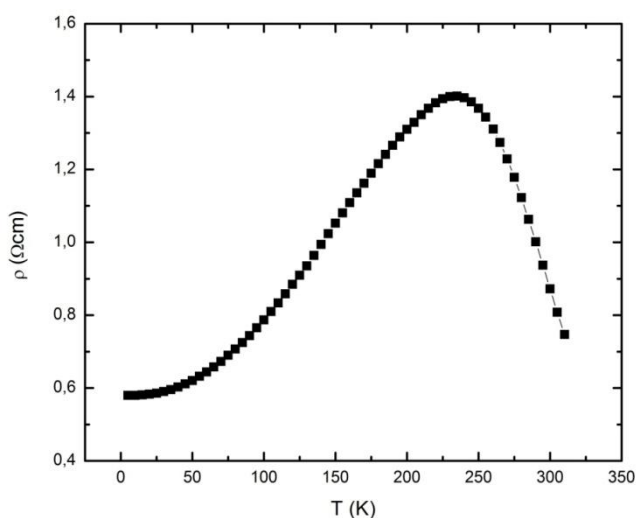
### 3.3. Bandinių varžos priklausomybės nuo temperatūros

Tiriant skirtingų bandinių grupių elektrinių charakteristikų kitimą, keičiant pagreitinto sendinimo metodiką ir kaitinimo laiką, visais atvejais buvo matuojamos šių bandinių varžos temperatūrinės charakteristikos. Vėliau norint eliminuoti geometrinių dydžių įtaką, naudojant (3.1) formulę varža buvo perskaičiuojama į savitąją varžą.

$$\rho = R \times d \times l/w \quad (3.1)$$

čia  $R$  – varža,  $d$  – sluoksnio storis,  $l$  – sluoksnio ilgis,  $w$  – sluoksnio plotis (tarpas tarp elektrodų).

3.3 pav. yra pateikiama vieno iš bandinių savitosios varžos priklausomybė nuo temperatūros.



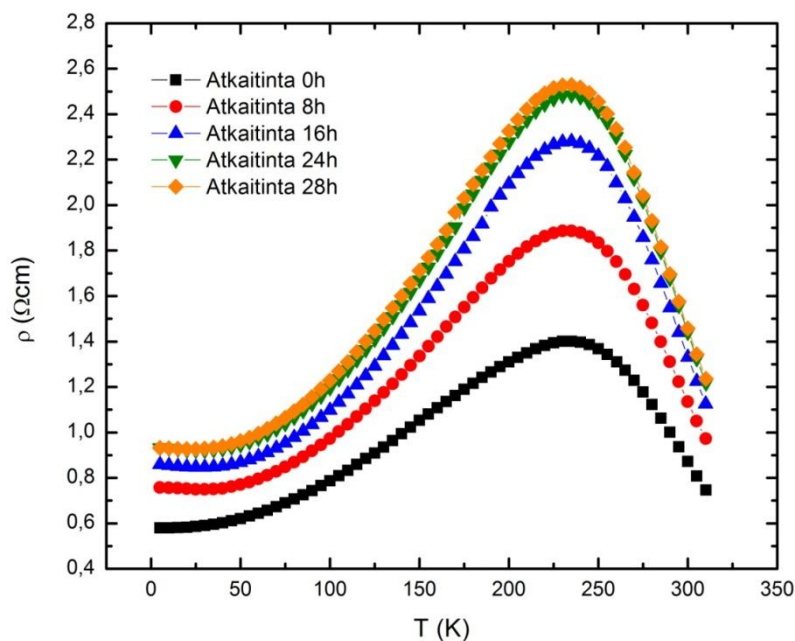
**3.3pav.** Tipiška bandinio savitosios varžos priklausomybė nuo temperatūros.

Iš 3.3 pav. matome, kad LSMO sluoksnio varžos nuo temperatūros priklausomybė pasižymi manganitams būdingu faziniu virsmu iš paramagnetinės į feromagnetinę fazę, arba iš puslaidininkinės į metalinę būseną, o varžos maksimumo temperatūra yra apie 230 K. [22, 23]

## 4. Rezultatai ir jų aptarimas

Pirmiausiai buvo atlikti I bandinių grupės pagreitinto sendinimo tyrimai. Šioje grupėje bandiniai buvo kaitinami skirtingą laiką Ar atmosferoje esant  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Bendras kaitinimo laikas buvo 8, 12 ir 28 valandos. Kaitinimo ciklai buvo atliekami po 1, 4 ir 8 valandas. Po kiekvieno ciklo buvo atliekamas bandinių savitosios varžos matavimas. 4.1 pav. yra pateikta I-3 bandinio, iš viso kaitinto 28 val., savitosios varžos priklausomybės nuo temperatūros, esant skirtingiems kaitinimo laikams.

Kaip matome iš paveikslėlio, bandinio savitoji varža esant 24h atkaitinimui mažai skiriasi nuo savitosios varžos esant 28h atkaitinimui. Iš to galime spręsti, kad varžos vertė yra arti soties vertės, todėl galime sakyti, kad 24h atkaitinimo Ar atmosferoje prie  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  užtenka, kad stabilizuotųsi varžos vertės. [23]

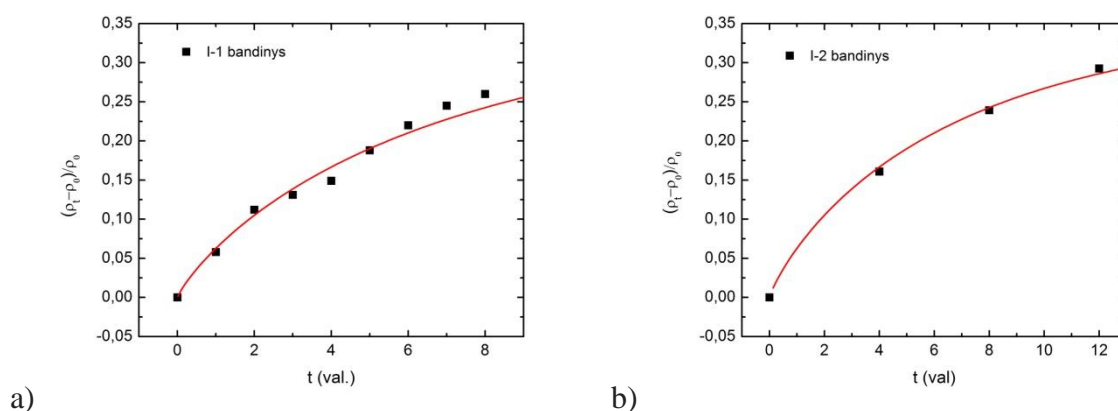


**4.1 pav.** I grupės bandinio I-3 savitosios varžos priklausomybė nuo temperatūros, esant skirtingiems atkaitinimo laikams.

4.2 paveikslėlyje yra pateikiama I grupės I-1 ir I-2 bandinių santykinės savitosios varžos pokyčio priklausomybės nuo atkaitinimo laiko. Čia  $\rho_0$  – pradinė savitosios varžos reikšmė,  $\rho_t$  – savitosios varžos reikšmė po tam tikro atkaitinimo laiko  $t$ . Kaip galime matyti iš paveikslų, tiek 8 val., tiek 12 val. kaitintų bandinių atveju savitosios varžos pokytis artėja link soties



vertės ilginant atkaitinimo laiką, tačiau, kaip matėme iš 4.1 pav., bandinius reikėtų pakaitinti bent iki 24 h.



**4.2 pav.** I grupės bandinių I-1 ir I-2 santykinės savitosios varžos pokyčio priklausomybės nuo atkaitinimo laiko. Taškai – eksperimentas, ištisinės linijos – aproksimacija.

1.4 skyriuje buvo minėta, kad viena iš dažniausiai naudojamų funkcijų tai ištemptosios eksponentės funkcija, kuri aprašo sudėtingų sistemų, tokių kaip polikristaliniai arba nanostruktūrizuoti sluoksniai, pagrindinių parametru kaip varža arba įmagnetėjimas, kinetiką:

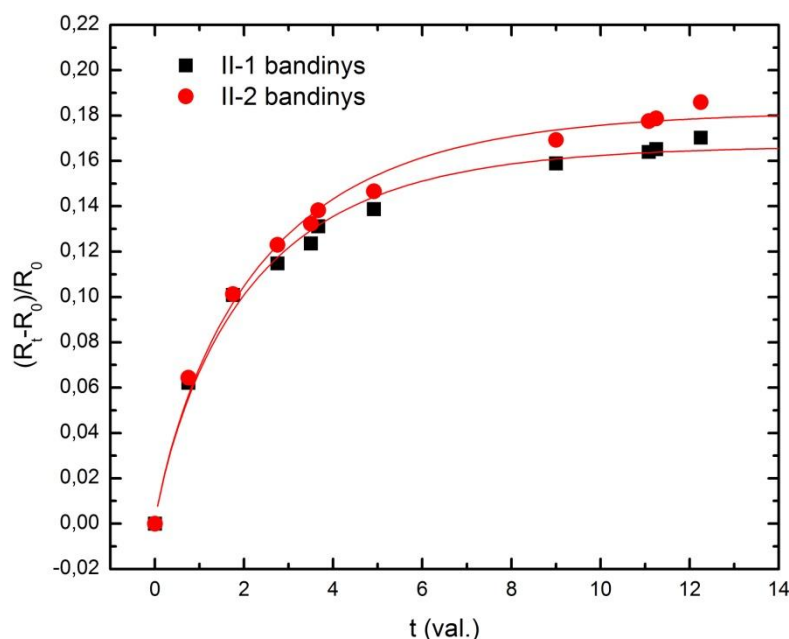
$$(\rho_t - \rho_0)/\rho_0 = [(\rho_\infty - \rho_0)/\rho_0] \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau} \right)^k \right] \right\}, \quad (4.1)$$

Pasinaudojus šia išraiška buvo aproksimuojami eksperimentiniai rezultatai, naudojant tris derinimo parametrus:  $(\rho_\infty - \rho_0)/\rho_0$ ;  $\tau$ ,  $k$  (žr. ištisines kreives 4.2pav.).

Buvo gautos tokios charakteringosios trukmės ir eksponentės rodiklio vertės:  $\tau \approx 7$  h,  $k \approx 0,85$ . Eksponentės rodiklis  $k < 1$  rodo, kad relaksacijos dinamika yra sudėtingas hierarchinio tipo procesas, kai keli jį nulemiantys mechanizmai vyksta vienas po kito: deguonies jonų išėjimas iš mazgo ir tolimesnis jonų difundavimas per vakansijas [11,12]. Mes nanostruktūrizuotų LSMO sluoksnių varžos didėjimą pagreitinto termino sendinimo metu aiškiname deguonies jonų, silpnesniais ryšiais nei kristalinėje gardelėje prisijungusių defektinėse tarpkristalitinėse srityse difundavimu ir migracija iš sluoksnio. Yra žinoma, kad netvarkiose tarpkristalitinėse srityse deguonies jonų difuzijos koeficientas gali būti eile didesnis lyginant su tvarkinga kristaline struktūra pasižyminčiais kristalitais.

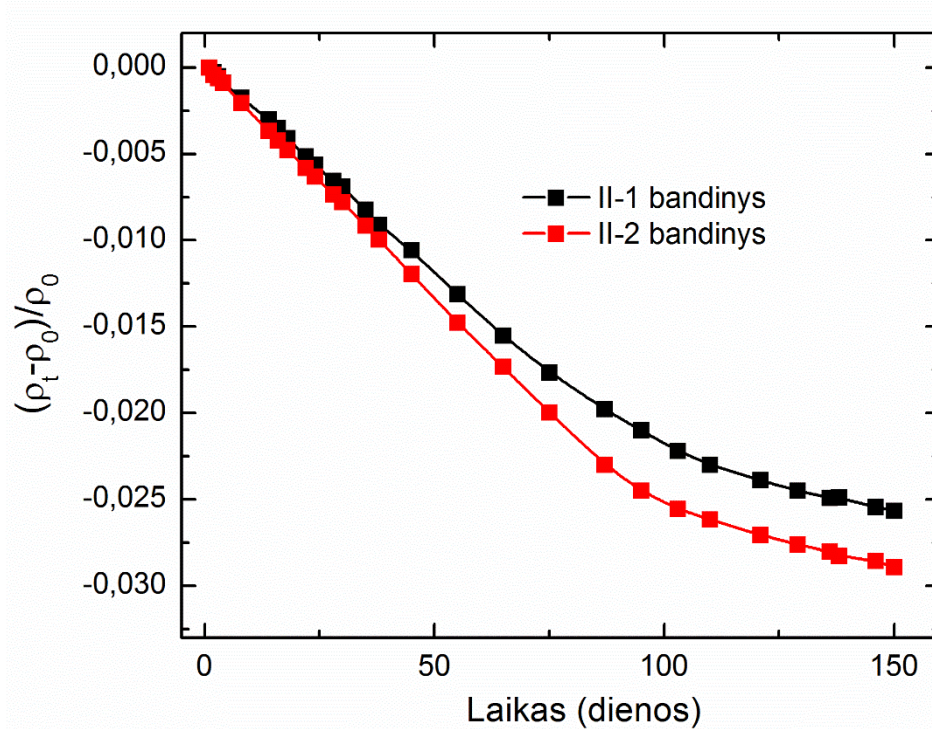
Antros grupės bandiniai buvo padengti pasyvuojančiu polimeriniu sluoksniu ir tada atkaitinti Ar atmosferoje prie 100 °C iki 12h, o po to palikti ilgalaikiam senėjimui. Buvo gautos santykinės varžos kitimo laike dinamikos, kaitinant bandinius 100 °C temperatūroje,

kurios parodytos 4.3 paveikslėlyje. Pasinaudojus ištemptosios eksponentės išraiška buvo atlikta eksperimentinių taškų aproksimacija. Visų II grupės bandinių atveju  $\tau$  vertės buvo labai panašios, t.y.  $\tau \approx 2,4$  h. Beveik tris kartus mažesnė  $\tau$  vertė lyginant su I grupės bandiniais rodo, kad pasyvuojantis polimero sluoksnis atlieka buferio funkciją. Jis neleidžia deguoniui išeiti iš sluoksnio, taip sudarydamas pusiausvyrines sąlygas, kurios nusistovi per trumpesnį laiką. [23]



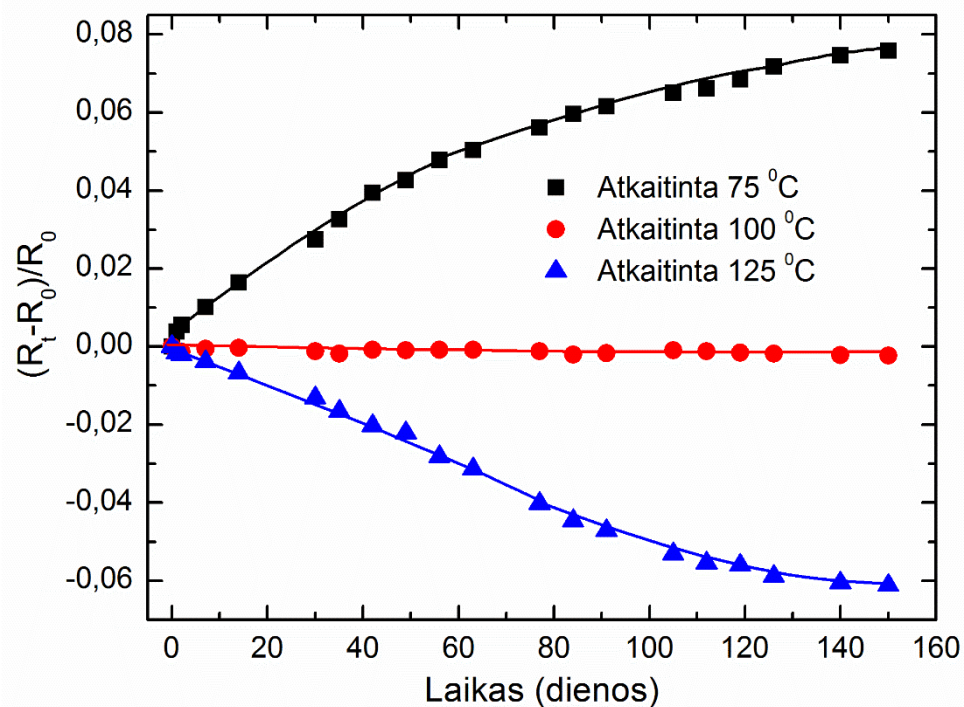
**4.3 pav.** II grupės bandinių varžos pokyčio kitimo laike dinamika, kaitinant bandinius 100 °C temperatūroje Ar aplinkoje. Taškai – eksperimentas, ištisinės linijos – aproksimacija naudojant (4.4) lygtį.

4.4 pav. matome II grupės bandinių varžos pokyčio kitimo laike dinamiką po atkaitinimo t.y. esant ilgalaikiui bandinių senėjimui. Varžos pokytis 30 dienų laikotarpyje sudaro apie 0,6-0,7 %. Taip pat galime pamatyti, kad iš pradžių senėjimo procesas yra greitesnis, o ties ~100 dienų pradeda lėtėti.



**4.4 pav.** II grupės bandinių varžos pokyčio kitimo laike dinamika, esant ilgalaikiui bandinių senėjimui su pasyvuojančiu polimeriniu sluoksniu po 12h atkaitinimo. Laiko momentu  $t=0$  kaitinimas nutrauktas ir varža matuota kambario temperatūroje ( $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

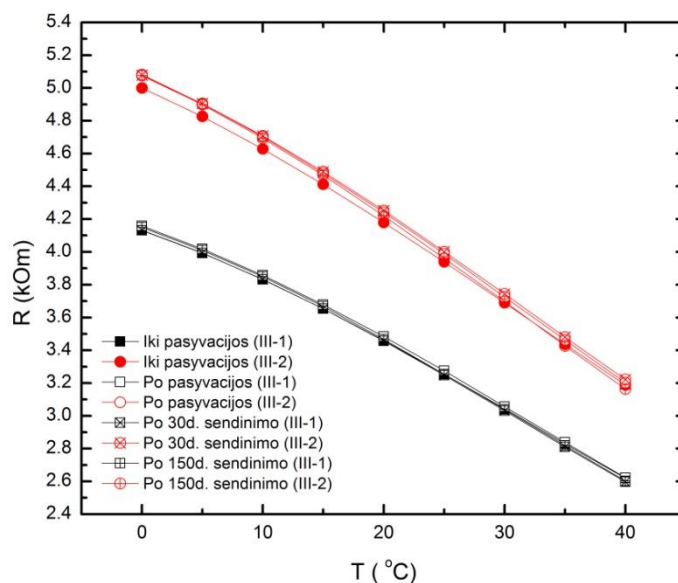
Taip pat buvo patikrinta kokią įtaką turi atkaitinimo temperatūra bandinių varžos pokyčio kitimo laike dinamikai. Rezultatai, kai bandiniai buvo kaitinami  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  ir  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūrose, pateikti 4.5 paveikslėlyje. Duomenys pateikti po atkaitinimo iki 12 h, matuojant kambario temperatūroje ( $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Iš grafiko matyti, kad optimaliausia atkaitinimo temperatūra yra  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Kaitinant aukštesnėje temperatūroje ( $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) matyt dalis deguonies jonų patenka į sluoksnį iš apsauginio polimero sluoksnio, nes atkaitinimo temperatūra yra artima polimero kietėjimo temperatūrai ( $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), todėl pusiausvyra tarp deguonies išėjimo iš sluoksnio per netvarkias tarpkristalines sritis ir atėjimo į sluoksnį iš apsauginio polimero ilgai nenusistovi. Tuo tarpu  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūra matyt yra per maža deguonies jonų ryšių tarpkristaliniuose srityse nutraukimui ir difuzijai į sluoksnio paviršių. [23]



**4.5pav.** Bandinių varžos pokyčio kitimo laike dinamika, esant ilgalaikiui bandinių senėjimui po bandinių su pasyvuojančiu polimeriniu sluoksniu atkaitinimo prie skirtingų temperatūrų.

Trečioji bandinių grupė buvo paruošta kombinuojant prieš tai buvusius atvejus. Bandiniai buvo atkaitinami Ar atmosferoje 100 °C temperatūroje 24h, tada uždedamas pasyvuojantis polimerinis sluoksnis ir atkaitinama dar 9h, po šių procesų bandiniai buvo palikti ilgalaikiam senėjimui.

Gautosios santykinės varžos pokyčio kitimo laike dinamikos po 24h atkaitinimo pasižymėjo tokio pat pobūdžio eiga kaip ir pirmosios grupės bandiniai (žr. 4.2 pav.). Gautos  $\tau$  vertės buvo taip pat panašios, t.y.  $\tau \approx 7$  h. [23]



**4.6 pav.** III grupės bandinių III-1 ir III-2 varžos priklausomybės nuo temperatūros esant skirtingiems sendinimo etapams.

Po to uždengus sluoksnius polimeru (atlikus sluoksnio apsauginę pasyvaciją) ir toliau kaitinant, varžos kitimas buvo žymiai mažesnis, nei II grupės bandiniams.

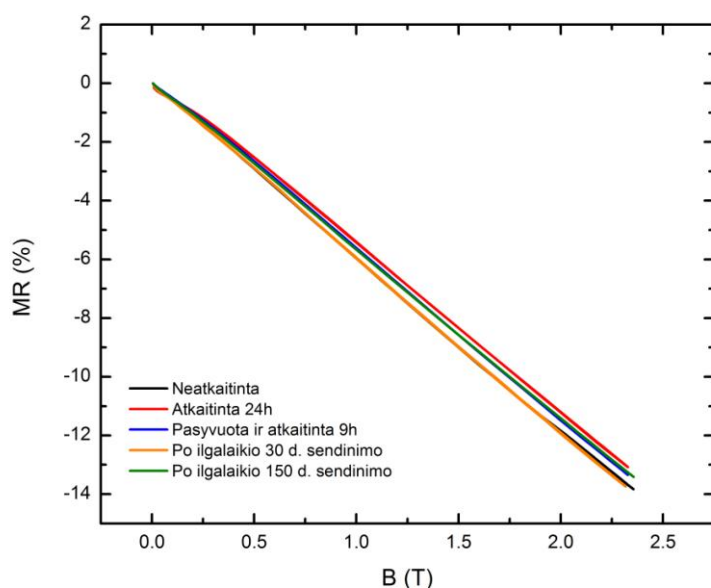
4.6 pav. pateikiama III bandinių grupės varžos priklausomybės nuo temperatūros esant skirtingiems sendinimo etapams, padengus juos pasyvuojančiu polimeriniu sluoksniu). Galime pastebėti, kad varžos pokytis esant 20 °C temperatūrai praėjus 30 dienų po pasyvacijos sudaro 0,25% (III-1) bei 0,5% (III-2), o toliau stebint pokytį po dar 120 dienų varža praktiškai nebekito (0,05%).

Palyginus II ir III grupių savitosios varžos pokyčio vertes po 30 d. ilgalaikio sendinimo procedūrų (žr. 4.4 pav. ir 4.6 pav.), galime daryti prielaidą, kad siekiant stabilizuoti magnetinio lauko jutiklių parametrus, geriau yra naudoti III grupės bandinių pasyvacijos bei pagreitinto sendinimo metodiką. Tai lemia geresnį sluoksnių stabilumą (mažesnę varžos pokytį [0,6-0,7% II grupės bandiniams ir atitinkamai 0,25%-0,5% III grupės]) laikui bėgant.

Palyginus savitosios varžos pokytį po 150 d. ilgalaikio sendinimo procedūros, gauti pokyčiai II grupės bandiniams yra 2,56 - 2,89 % (žr. 4.4 pav.), o III grupės bandiniams 0,3 - 0,55% (žr. 4.6 pav.). Kaip matome po 150 d. sendinimo proceso, laikant bandinius eksikatoriuje kambario temperatūroje, III grupės bandinių varžos pokyčiai išliko labai panašūs, o II grupės bandinių varžos pokyčiai buvo didesni. Tai tik patvirtina, kad III grupės

bandiniams naudotos pasyvacijos ir sendinimo metodikomis mes galime pasiekti mažesnę sluoksnių varžos pokytį laikui bėgant, kas lemia geresnę sluoksnio parametrų stabilumą.

Taip pat atliekant pagreitinto ir ilgalaikio sendinimo įtaką elektrinėms LSMO sluoksnių charakteristikoms buvo patikrintai šių metodikų įtaka sluoksnių milžiniškos magnetovaržos efektui. Atliktieji tyrimai parodė, kad magnetovaržos dydis matuotame magnetinio lauko intervale (iki 2,4 T) praktiškai nesikeisdavo, arba keisdavosi nežymiai (1% ribose, tai lėmė matavimų paklaidos) nepriklausomai nuo naudojamos pasyvacijos metodikos ar jos etapo. 4.7 paveikslėlyje yra pateikta trečios grupės bandinių MR priklausomybės nuo magnetinio lauko indukcijos, esant skirtingiems sendinimo etapams.

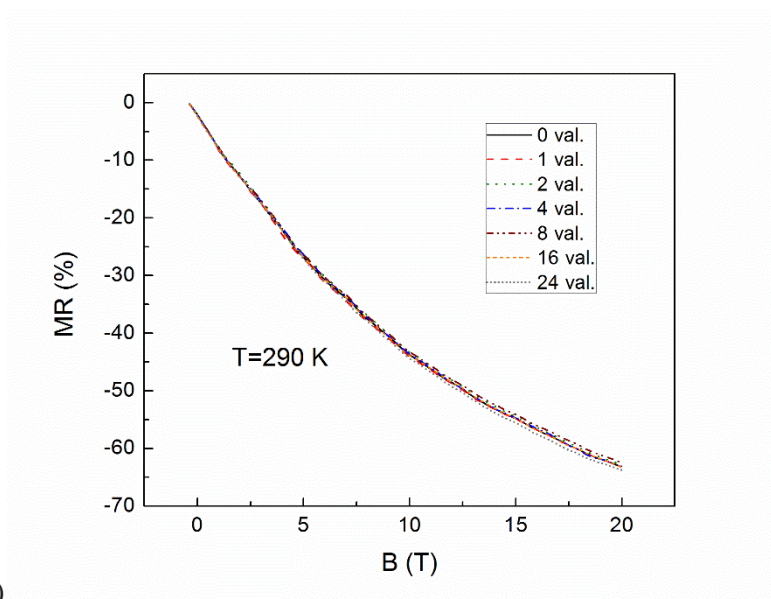


**4.7 pav.** III-1 bandinio magnetovaržos priklausomybės nuo magnetinės indukcijos esant skirtingiems sendinimo etapams.

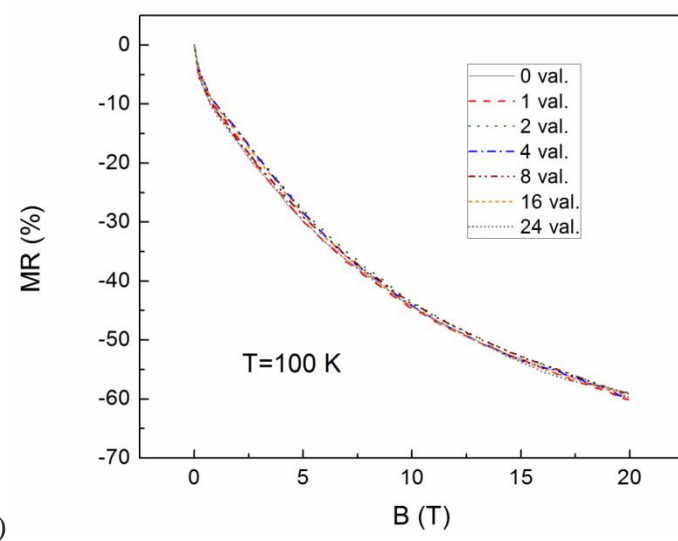
Galime pastebėti, kad magnetovaržos vertės pokytis beveik nepriklauso nuo naudojamo pasyvacijos metodo. Tai galima būtų paaiškinti, atsižvelgiant į nanostruktūrizuotą manganitų sluoksnių struktūrą. Šie sluoksniai, kaip jau buvo minėta 3.2 skyrelyje, sudaryti iš tvarkingos struktūros kristalitų ir netvarkingų tarpkristalitinių sričių. Milžiniškos magnetovaržos efektą silpnuose ir vidutiniuose magnetiniuose laukuose (iki 2,5 T) daugiausiai apsprendžia tvarkingos struktūros kristalitiniai, tuo tarpu sluoksnių senėjimo efektams pagrindinę įtaką daro deguonies migravimas netvarkingose tarpkristalitinėse srityse. Todėl sendinimo procedūra nedaro didelės įtakos sluoksnių magnetovaržai, o tuo pačiu ir sukurtų magnetinio lauko jutiklių jautriui.



Reikia pažymėti, kad šie manganitų sluoksniai yra naudojami stipraus magnetinio lauko jutiklių kūrimui, todėl yra svarbu ištirti, kaip sluoksnių sendinimo procedūros daro įtaką jų magnetovaržai stipriame impulsiniame magnetiniame lauke. Tyrimams buvo pasirinkti bandiniai (I grupės) atviru paviršiumi, kurių varža, naudojant sendinimo procedūrą – kaitinant iki 24 h 100 °C temperatūroje – daugiausia pasikeitė (žr. 4.1 pav.). **4.8 pav.** parodyta tokio bandinio magnetovaržos priklausomybė nuo magnetinės indukcijos dviem atvejais: a) kai bandinys yra paramagnetinėje fazėje (290 K temperatūroje) ir b) feromagnetinėje fazėje (100 K).



(a)



(b)

**4.8 pav.** I-4 bandinio magnetovaržos priklausomybės nuo magnetinės indukcijos esant skirtingiems sendinimo etapams: a) paramagnetinėje fazėje (290 K), b) feromagnetinėje fazėje (100 K).

Matome, kad magnetovarža termiškai pasendinus bandinį nesikeičia (matavimo paklaidų ribose), matuojant iki 20 T. Tai galima paaiškinti tuo, kad pakaitinus sluoksnį vyksta deguonies jonų, silpnesniais ryšiais nei kristalinėje gardelėje prisijungusių tarpkristalitinėse srityse difuzija ir migracija iš sluoksnio. Tuo būdu sumažėja krūvio nešėjų, dalyvaujančių šuoliniame laidume tarp  $Mn^{+3}$  ir  $Mn^{+4}$  per deguonies joną, koncentracija. Magnetinis laukas suorientuoja magnetinius momentus ir padidina šuolio tikimybę, tačiau nekeičia krūvininkų koncentracijos. Todėl kiek kartų sumažėja krūvio nešėjų koncentracija, kai nėra magnetinio lauko (kuri apsprendžia  $\rho_0$  vertę), praktiškai tiek pat kartų sumažėja ir tų krūvio nešėjų koncentracija, kurie dalyvauja šuoliniame laidume, kai bandinys patalpintas magnetiniame lauke. Todėl magnetovarža  $MR=(\rho_B/\rho_0-1)\times 100\%$  po sendinimo procedūros beveik nepakinta. Šie rezultatai yra svarbūs magnetinio lauko jutiklio kūrimui, nes sluoksnių parametrų stabilizavimo procedūra, juos termiškai atkaitinant, nekeičia jų jautrumo magnetiniam laukui (magnetovaržos).



## Išvados

1. Nanostruktūrizuotų La-Sr-Mn-O (LSMO) manganitų sluoksnių su suformuotais elektrodais ir atviru paviršiumi (I grupės bandiniai) atkaitinimas argono aplinkoje 100 °C temperatūroje iki 24 valandų pagreitina sluoksnių ilgalaikio savaiminio „senėjimo“ procesą ir stabilizuoja jų elektrines savybes. Varžos didėjimo dinamiką gerai aprašo „ištemptosios“ (angl. *stretched*) eksponentės kitimo laikui bėgant dėsnis su charakteringąja trukme  $\tau \approx 7$  h ir eksponentės rodikliu  $k \approx 0,85$ . Tai rodo, kad relaksacijos dinamika manganitų sluoksniuose yra sudėtingas hierarchinio tipo procesas.
2. LSMO sluoksnių, padengtų pasyvuojančiu polimero sluoksniu (II grupės bandiniai), atkaitinimas argono aplinkoje 100 °C temperatūroje iki 12 valandų pagreitina sluoksnių terminio sendinimo procesą. Varžos didėjimo dinamiką aprašius „ištemptosios“ eksponentės kitimo laikui bėgant dėsniu su eksponentės rodikliu  $k \approx 0,85$ , charakteringoji proceso trukmė sumažėja iki  $\tau = 2,4$  h, lyginant su I grupės bandiniais, kas rodo, kad pasyvuojantis polimero sluoksniu atlieka buferio funkciją, neleisdamas deguoniui išeiti iš sluoksnio, taip sudarydamas pusiausvyrines sąlygas, kurios nusistovi per trumpesnę laiką.
3. Nustatyta, kad optimalus LSMO sluoksnių, skirtų magnetinio lauko jutiklių kūrimui, pagreitinto terminio sendinimo procesas yra bandinių su suformuotais elektrodais ir atviru paviršiumi atkaitinimas argono aplinkoje 100 °C temperatūroje iki 24 valandų ir po to, padengus sluoksnio paviršių pasyvuojančiu polimero sluoksniu, atkaitinimas iki 9 valandų. Šiuo būdu suformuotų LSMO bandinių varžos pokyčio sumažėjimą (per 150 dienų kambario temperatūroje pasikeitė tik apie 0,5%) galima paaiškinti taip: atviro sluoksnio terminis atkaitinimas padeda pašalinti iš jo silpnai prisirišusį tarpkristalitinėse srityse deguonį, o tolesnis atkaitinimas su pasyvuojančiu polimero sluoksniu padeda greičiau sudaryti pusiausvyrines sąlygas deguonies migravimui tarp sluoksnio tūrio ir paviršiaus.
4. LSMO sluoksnių pagreitintas sendinimas, atkaitinant juos argono aplinkoje 100 °C temperatūroje silpnai įtakoja sluoksnių magnetovaržą. Mažą poveikį (<1%) magnetiniuose laukuose iki 2,4 T sąlygoja tai, jog magnetovarža susijusi su išorinio magnetinio lauko indukuotu sluoksnio įmagnetėjimu, kuris yra didžiausias tvarkinguose kristalituose, tuo tarpu atkaitinimas daro didžiausią įtaką netvarkingų tarpkristalitinių sričių, kurių sotes įmagnetėjimas daug mažesnis, savybėms. Stipriame magnetiniame lauke (20 T) magnetovarža nepakinta, nes deguonies jonų migravimas tarp sluoksnio tūrio ir paviršiaus tarpkristalitinėse srityse pakeičia krūvio nešėjų koncentraciją, kas lemia savitosios varžos pokytį, bet nedaro įtakos varžos kitimui nuo magnetinio lauko.

## Literatūros sąrašas

- [1] C. Israel, M. J. Calderón, and N. D. Mathur, The current spin on manganites, *Materials Today* **10**, 24-32 (2007).
- [2] M. Ziese, Extrinsic magnetotransport phenomena in ferromagnetic oxides, *Rep. Prog. Phys.* **65**, 143–249 (2002).
- [3] K. Dörr, Ferromagnetic manganites: spin-polarized conduction versus competing interactions, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, R125–R150 (2006).
- [4] T. Stankevič, L. Medišauskas, V. Stankevič, S. Balevicius, N. Žurauskienė, O. Liebfried, and M. Schneider, Pulsed magnetic field measurement system based on colossal magnetoresistance-B-scalar sensors for railgun investigation, *Rev. Sci. Instrum.* **85**, 044704 (2014).
- [5] M. Schneider, O. Liebfried, V. Stankevič, S. Balevičius, N. Žurauskienė, Magnetic diffusion in railguns: Measurements using CMR – based sensors, *IEEE Trans. Magnetics*, **45**(1), 430-435 (2009).
- [6] S. Balevičius, N. Žurauskienė, V. Stankevič, T. Herrmannsdörfer, S. Zherlitsyn, Y. Skourski, F. Wolff-Fabris, J. Wosnitza, CMR-B-Scalar Sensor Application for High Magnetic Field Measurement in Nondestructive Pulsed Magnets, *IEEE Trans. Magnetics*, **49**(11), 5480-5484 (2013).
- [7] S. Lee, H. Y. Hwang, B. I. Shraiman, W. D. Ratcliff II, and S-W. Cheong, Intergrain Magnetoresistance via Second-Order Tunneling in Perovskite Manganites, *Phys. Review Letters*, **82**(22), 4508-4511 (1999).
- [8] H. Y. Hwang, S-W. Cheong, N. P. Ong, and B. Batlogg, Spin-Polarized Intergrain Tunneling in  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ , *Phys. Review Letters*, **77**(10), 2041-2044 (1996).
- [9] K. Dörr, K. H. Müller, N. Kozlova, P. Reutler, R. Klingeler, B. Büchner, L. Schultz, Field dependence of colossal magnetoresistance in magnetic field up to 50 T, *J. Magnetism and Magnetic Materials* **290-291**, 416–419 (2005).
- [10] S. Balevičius, N. Žurauskienė, V. Stankevič, S. Keršulis, V. Plaušnaitienė, A. Abrutis, S. Zherlitsyn, T. Herrmannsdörfer, J. Wosnitza, F. Wolff-Fabris, Nanostructured Thin Manganite Films in Megagauss Magnetic Field, *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 092407 (2012).
- [11] V.O. Balitska, B. Butkievich, O.I. Shpotyuk, M.M. Vakiv, On the analytical description of ageing kinetics in ceramic-based manganite NTC thermistors, *Microelectronics Reliability*, **42** 2003-2007 (2002).

- [12] M.M.Vakiv, O.I.Shpotyuk, V.O.Balitska. B.Butkiewicz, L.I.Shpotyuk, Ageing behavior of electrical resistance in manganite NTC ceramics, *J. European Ceramics Society*, **24** 1243-1246 (2004).
- [13] Y. Tokura, Critical features of colossal magnetoresistive manganites, *Rep. Prog. Phys.* **69**, 797–851 (2006).
- [14] H. Ahmed, S. Khan, W. Khan, R. Nongjai, I. Khan, Adiabatic to non adiabatic change in conduction mechanism of Zn doped  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  perovskite, *Journal of Alloys and Compounds* **563**, 12-17 (2013).
- [15] Coey, J. M. D.; Viret, M.; Ranno, L.; Ounadjela, K. Electron localization in mixed-valance manganites, *Physical Review Letters* **75**(21) 3910-3913 (1995).
- [16] A. M. Haghiri-Gosnet and J. P. Renard, CMR manganites: physics, thin films and devices, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, R127–R150 (2003).
- [17] Li. Balcells, B. Martinez, F. Sandiumenge, J. Fontcuberta, Magnetotransport properties of nanometric  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  granular perovskites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **211**, 193-199 (2000).
- [18] P. Wagner, I. Gordon, L. Trappeniers, J. Vanacken, F. Herlach, V. V. Moshchalkov, and Y. Bruynseraede, Spin Dependant Hopping and Colossal Negative Magnetoresistance in Epitaxial  $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_3$  Films in Fields up to 50 T, *Physical Review Letters* **81**(18) 1998.
- [19] N. Kozlova, K. Dörr, D. Eckert, T. Walter, K.-H. Müller, Intergrain magnetoresistance of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  in pulsed magnetic fields up to 50 T, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **261** (2003) 48-55.
- [20] N. Žurauskienė, S. Balevičius, P. Cimpmperman, V. Stankevič, S. Keršulis, J. Novickij, A. Abrutis, V. Plaušnaitienė, Colossal Magnetoresistance Properties of  $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$  Thin Films Grown by MOCVD on Lucalox Substrate, *J Low Temp Phys* **159** 64-67(2010).
- [21] A. Grainys, J. Novickij, T. Stankevič, V. Stankevič, V. Novickij, N. Žurauskienė, Single pulse calibration of magnetic field sensors using mobile 43 kJ facility, *Measurement Science Review* **15** 244-247 (2015).
- [22] V. Rudokas, Senėjimo efektų tyrimas nanostruktūrizuotuose La-Sr-Mn-O sluoksniuose, mokslinis tiriamasis darbas, Vilnius, 2015.
- [23] V. Rudokas, Magnetinio lauko jutiklių, sukurtų La-Sr-Mn-O sluoksnių pagrindu, parametrų stabilumo tyrimas, Mokslinė tiriamoji praktika, Vilnius, 2016.

## Santrauka

Vakaris Rudokas

### SENĖJIMO EFEKTŲ ĮTAKA NANOSTRUKTŪRIZUOTŲ La-Sr-Mn-O SLUOKSNIŲ ELEKTRINIAM LAIDUMUI IR MAGNETOVARŽAI

Šio darbo metu buvo ištirtas magnetinio lauko jutiklių, sukurtų iš nanostruktūrizuotų  $\text{La}_{x-1}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSMO) ( $x \approx 0.17$ ) manganitų sluoksnių, savitosios elektrinės varžos ir magnetovaržos kitimas, laikui bėgant, taikant tris pagreitinto terminio sendinimo metodikas. Sluoksniai buvo užauginti MOCVD metodu, naudojant polikristalinius polikoro padėklus (99,9%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 0,01% MgO) esant 750 °C padėklo temperatūrai. Sluoksnių storis - 420 nm.

Buvo parodyta, kad LSMO sluoksnių su suformuotais elektrodais ir atviru paviršiumi (I grupės bandiniai) atkaitinimas argono aplinkoje 100 °C temperatūroje iki 24 valandų pagreitina sluoksnių ilgalaikio savaiminio „senėjimo“ procesą ir stabilizuoja jų elektrines savybes. Varžos didėjimo dinamiką gerai aprašo „ištemptosios“ (angl. *stretched*) eksponentės kitimo laikui bėgant dėsnis su charakteringąja trukme  $\tau \approx 7$  h ir eksponentės rodikliu  $k \approx 0,85$ . Tai rodo, kad relaksacijos dinamika manganitų sluoksniuose yra sudėtingas hierarchinio tipo procesas. Buvo nustatyta, kad II grupės bandinių, po kontaktų suformavimo padengtų pasyvuojančiu polimero sluoksniu, atkaitinimas argono aplinkoje 100 °C temperatūroje iki 12 valandų pagreitina sluoksnių terminio sendinimo procesą. Varžos didėjimo dinamiką aprašius „ištemptosios“ eksponentės kitimo laikui bėgant dėsniu, charakteringoji proceso trukmė sumažėja iki  $\tau = 2,4$  h, lyginant su I grupės bandiniais. Buvo parodyta, kad optimalus LSMO sluoksnių, skirtų magnetinio lauko jutiklių kūrimui, pagreitinto terminio sendinimo procesas yra III-sis: bandinių su suformuotais elektrodais ir atviru paviršiumi atkaitinimas Ar aplinkoje 100 °C temperatūroje iki 24 h ir po to, padengus sluoksniu paviršių pasyvuojančiu polimero sluoksniu, atkaitinimas iki 9 h. Šiuo būdu suformuotų LSMO bandinių varžos pokyčio sumažėjimą (per 150 dienų kambario temperatūroje pasikeitė tik apie 0.3-0.55%) galima paaiškinti taip: atviro sluoksniu terminis atkaitinimas padeda pašalinti iš jo silpnai prisirišusį tarpkristalitinėse srityse deguonį, o tolesnis atkaitinimas su pasyvuojančiu polimero sluoksniu padeda greičiau sudaryti pusiausvyrines sąlygas deguonies migravimui tarp sluoksniu tūrio ir paviršiaus. Taip pat parodyta, kad sluoksnių sendinimo procedūra nedaro didelės įtakos (<1%) sluoksnių magnetovaržai, o tuo pačiu ir sukurtų magnetinio lauko jutiklių jautriui, tiek silpname (iki 2,5 T) tiek ir stipriame (iki 20 T) magnetiniame lauke.

## Summary

Vakaris Rudokas

### INFLUENCE OF AGEING EFFECTS ON ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND MAGNETORESISTANCE OF NANOSTRUCTURED La-Sr-Mn-O FILMS

The influence of accelerated ageing on the electrical resistivity and magnetoresistance of magnetic field sensors based on nanostructured  $\text{La}_{x-1}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSMO) ( $x \approx 0.17$ ) films was investigated by using three thermal ageing methods. The films were deposited by MOCVD technique at a temperature of 750 °C on a lucalox (99,9%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 0,01% MgO) substrate. Thickness of the films was 420 nm.

It was found that additional annealing of the prepared LSMO samples with open surface (I group) in Ar atmosphere at 100 °C for 24 h stabilizes their electrical properties. The approximation of dynamics of the resistivity change by using stretched exponent with characteristic time  $\tau \approx 7$  h and exponent parameter  $k \approx 0,85$  shows that mechanisms of relaxation processes in nanostructured manganite films are related to hierarchically limited relaxation dynamics.

It was obtained that the second method of ageing (samples of II group) when at first the film's surface is covered by a special polymer and after that annealed in Ar atmosphere at 100 °C for 12 h accelerates the ageing procedure: the obtained characteristic time becomes much smaller:  $\tau \approx 2,4$  h.

It was concluded that the third method of ageing is optimal for magnetic field sensors (samples of III group): after ageing of samples with open surface for 24 h, they were covered with polymer and additionally annealed for 9 h. The measured resistivity of so aged samples showed the smallest changes after 150 days in comparison with other groups: only 0.3-0.55%. The main reason of small changes could be explained as follows: during annealing of the sample with open surface, the oxygen is depleted from grain boundaries, diffuses to the surface and leaves the sample, therefore, after the cover with polymer, the equilibrium of oxygen migration is reached quicker inside the sample.

It was demonstrated that thermal treatment of LSMO samples has insignificant influence (<1%) on magnetoresistance as well as sensitivity of magnetic field sensors at low (up to 2.4 T) and high (up to 20 T) magnetic fields.