

**VILNIAUS UNIVERSITETAS**  
**FIZIKOS FAKULTETAS**  
**PUSLAIDININKIŲ FIZIKOS KATEDRA**

Martynas Vilkaitis

NANOSTRUKTŪRIZUOTŲ  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1+y}\text{O}_{3+\delta}$  SLUOKSNIŲ SU MANGANO PERTEKLIUMI  
ELEKTRINIO LAIDUMO IR MAGNETOVARŽOS TYRIMAS

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Medžiagotyros ir puslaidininkų fizikos  
studijų programa

Studentas

Darbo vadovas

Recenzentas

Katedros vedėjas

Martynas Vilkaitis

prof. Nerija Žurauskienė

dr. Algirdas Mekys

prof. Gintautas Tamulaitis

Vilnius 2017

# Turinys

Įvadas .....	3
1. Literatūros apžvalga .....	5
1.1. Fizikinės mangano oksidų savybės .....	5
1.1.1. Kristalografinė struktūra .....	5
1.1.2. Elektroninė struktūra .....	6
1.1.3. Magnetinės ir elektroninės fazinės diagramos .....	7
1.1.4. Perovskitinių manganitų valentingumo analizė .....	8
1.2. Krūvio pernašos mechanizmai .....	9
1.2.1. Sukiniu poliarizuotas elektroninis laidumas .....	9
1.2.2. Dviguba pamaininė sąveika .....	10
1.2.3. Jahn-Teller poliaronas .....	11
1.2.4. Mott'o šuolinio laidumo modelis .....	11
1.2.5. Tiesioginis tuneliavimas .....	12
1.2.6. Netiesioginis tuneliavimas per lokalizuotas sritis .....	12
1.3. Kolosali magnetovarža (CMR) polikristaliniuose sluoksniuose .....	12
1.4. Magnetovaržos anizotropija .....	15
1.5. Išplėstinis Mott'o šuolinio laidumo modelis .....	16
1.6. Mangano perteklius polikristaliniuose sluoksniuose .....	17
2. Tyrimų metodikos ir bandinių gamyba .....	19
2.1 Tyrimų metodikos .....	19
2.2. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1+y}\text{O}_{3+\delta}$ sluoksnių auginimas, naudojant impulsinį-injekcinį MOCVD metodą .....	22
2.3. LSMO bandinių gamyba .....	24
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas .....	26
3.1. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1+y}\text{O}_{3+\delta}$ sluoksnių temperatūrinės charakteristikos .....	26
3.2. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1+y}\text{O}_{3+\delta}$ sluoksnių magnetovarža silpname magnetiniame lauke .....	28
3.3. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1+y}\text{O}_{3+\delta}$ sluoksnių magnetovarža stipriame magnetiniame lauke .....	34
Išvados .....	43
Literatūra .....	44
Santrauka .....	46
Summary .....	47
Padėka .....	48

## Ivadas

Perovskitinės struktūros manganitai yra perspektyvi medžiaga kuriant modernius spintronikos prietaisus, tokius kaip magnetinės atminties elementus, sukinių sklendes, magnetinio lauko jutiklius bei sparčiuosius apsaugos nuo elektromagnetinio lauko įtaisus. Tyrimai su šiais retųjų žemių mangano oksidų ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ir kt.) polikristaliniais sluoksniais, kurie pasižymi milžiniškos magnetovaržos (CMR) reiškiniu, atskleidė jų potencialų panaudojimą kuriant B-skaliarinius magnetinio lauko matuoklius [1, 2]. Šios medžiagos pasižymi ypač didele elektrinio laidumo priklausomybe nuo išorinio magnetinio lauko. Juose esančios tarpkristalitinės sritys (angl. *Grain boundaries*) pilnai magnetiškai nesuorientuojamos net esant labai žemoms temperatūroms bei labai stipriems magnetiniams laukams (iki 50 T). Taip pat jie pasižymi silpno lauko magnetovaržos efektu (angl. *Low Field Magnetoresistance*) – staigiu varžos pokyčiu 0-200 mT magnetinės indukcijos ruože. Tokios savybės ypač svarbios kuriant didelio jautrio magnetinio lauko jutiklius. Kolosalios magnetovaržos tyrimai epitaksinuose ir polikristaliniuose sluoksniuose, pasižyminčiuose didelio dydžio kristalitais ( $>1 \mu\text{m}$ ), parodė, kad magnetovarža pradeda įsisotinti esant 10 – 20 T magnetiniams laukams dėl visiško įmagnetėjimo įsisotinimo kristale. Šiuo atveju pranašumą turi nanostruktūrizuoti manganitai, kuriuose nemažą tūrį užimančios tarpkristalitinės sritys visiškai magnetiškai nesuorientuojamos net esant labai stipriems magnetiniams laukams (iki 50 T) ir esant labai žemomis temperatūromis. Taip pat, esant stipriems magnetiniams laukams (2-50 T), tokių sluoksnių, pasižyminčių polikristaline struktūra, magnetovarža gali priklausyti tik nuo absoliutinės magnetinio lauko vertės, t.y. nepriklausyti nuo jo krypties. Tokius sluoksnius perspektyvu auginti MOCVD būdu ant polikristalinio aliuminio oksido bei polikoro padėklų, turinčių mažą dielektrinę skvarbą ir sudarytų iš didelio kiekio išorientuotų mažų kristalitų. Tokia technologija leidžia valdyti sluoksnio storį ir kristalitų dydį, tuo pačiu valdant magnetovaržos ir jos anizotropijos efektų dydį.

Dėl sudėtingos retųjų žemių mangano oksidų sandaros ir daugialypės fazinės charakteristikos yra labai sunku modeliuoti krūvio pernašos mechanizmus tokiuose dariniuose. Skirtingais technologiniais metodais išaugintuose nanostruktūrizuotuose polikristaliniuose sluoksniuose magnetovarža gali smarkiai skirtis priklausomai nuo kristalitų dydžio, sluoksnio storio, auginimo temperatūros ar legiravimo laipsnio. Yra pasiūlyta visa eilė modelių, tačiau jie visi gerai aprašo laidumą tik esant tam tikroms temperatūroms, magnetinio lauko ruožams ar skirtingoms cheminėms sudėtims. Taip pat įvairūs teoriniai krūvio pernašos mechanizmai gali turėti skirtingą indėlį aiškinant įvairiais technologiniais metodais suformuotus nanonstruktūrizuotus polikristalinius sluoksnius. Todėl yra aktualu tirti įvairiomis sąlygomis išaugintus polikristalinius manganitus.

Naujas praktinio panaudojimo perspektyvas iškelia nestecheometriniai dariniai. Dėl savo magnetinių savybių manganas yra esminis šių medžiagų elementas. Stecheometriniuose manganituose keičiant legiravimo laipsnį  $x$  kinta  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  santykis, nuo kurio priklauso manganitų laidumas bei fazinio virsmo temperatūra. Todėl paties mangano dalies medžiagoje pokytis gali būti ekvivalentus legiravimo laipsnio keitimui ir drastiškai pakeisti elektrinį laidumą bei fazinio virsmo temperatūrą. Taip keičiant mangano kiekį polikristaliniuose manganituose gali būti valdomos jo elektrinės bei magnetinės savybės. Todėl yra aktualu ištirti mangano pertekliaus sąlygojamas savybes silpname ir stipriame magnetiniame lauke  $La_{1-x}Sr_xMn_{1+y}O_{3+\delta}$  sluoksniuose, užaugintuose ant polikristalinio  $Al_2O_3$  padėklo.

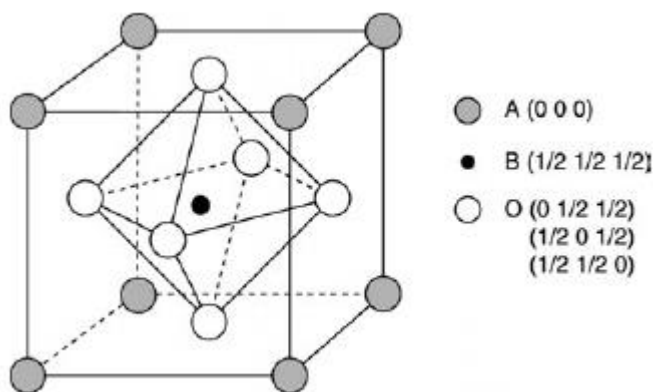
Šio **darbo tikslas** – ištirti nanostruktūrizuotų  $La_{1-x}Sr_xMn_{1+y}O_{3+\delta}$  sluoksnių su mangano pertekliumi elektrinio laidumo ir magnetovaržos priklausomybę nuo magnetinio lauko stiprio, temperatūros, legiravimo stronciu laipsnio ir mangano kiekio.

# 1. Literatūros apžvalga

## 1.1. Fizikinės mangano oksidų savybės

### 1.1.1. Kristalografinė struktūra

Mangano oksidai yra aprašomi formule  $RE_{1-x}A_xMnO_3$  (RE – retųjų žemių metalų elementai, A – Ca, Sr, Ba, Pb). Jų struktūra yra panaši į kubinio perovskito (1 pav.) [3]. Kubo kampuose išsidėsto trivalenčiai retųjų žemių metalų elementai ir divalenčiai legiravimo elementai, o deguonies jonai, turintys oktaedro struktūrą, supa centre esantį mangano joną.

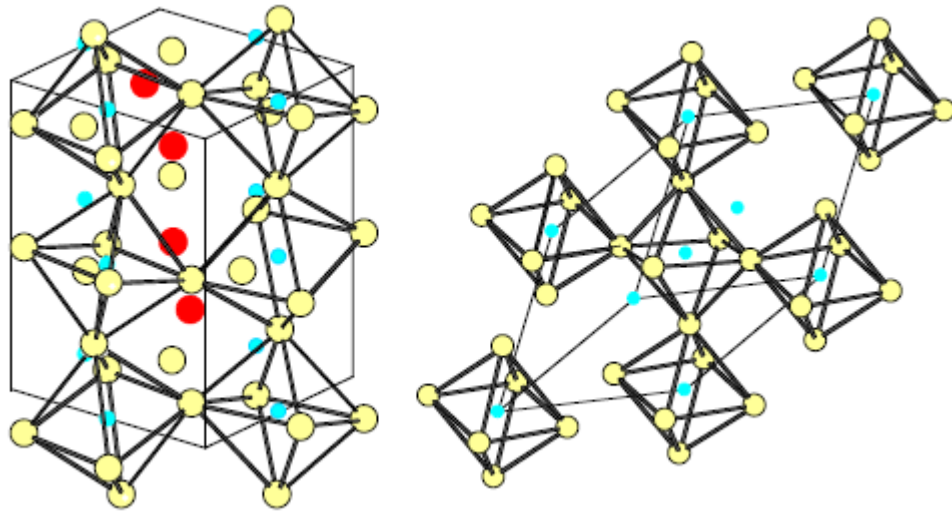


1 pav. Kubinio perovskito struktūros schematinis vaizdas [3].

Idealus kubinis perovskitas yra izoliatorius, nes stiprūs joniniai ryšiai laiko atomus ir elektronus vienoje vietoje, taip nesudarydami galimybės elektronui judėti per kristalą. Paprastai mangano oksidai turi iškreiptą kubinę struktūrą: ortorombinę arba romboedrinę (2 pav.). Perovskito struktūros stabilumas aprašomas tolerancijos faktoriumi  $t$  [3]:

$$t = \frac{r(A)+r(O)}{\sqrt{2}(r(B)+r(O))} \quad 1.1.1$$

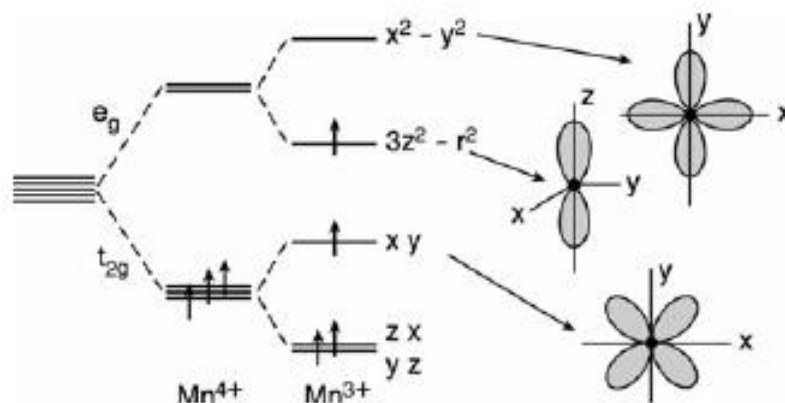
Čia  $r(RE)$ ,  $r(A)$  ir  $r(O)$  retųjų žemių, legiravimo ir deguonies elementų jonų radiusai. Kai  $t=1$ , tai turime kubinę struktūrą. Perovskito struktūrą turinčių manganitų atveju:  $0,89 < t < 1,02$ . Daugelio mangano oksidų atveju  $t < 1$ . Tolerancijos faktorius paprastai yra keičiamas, keičiant cheminę sudėtį  $x$ . Jeigu pvz. RE elemento radiusas bus per mažas, lyginant su A, deguonies oktaedras smarkiai persikreips ir persisuks, taip sumažindamas simetriją. Dėl to pasikeis šios sistemos elektrinės, optinės, magnetinės ir visos kitos fizinės savybės. Rezultatas gali būtų medžiagos, turinčios puslaidininkų, metalų arba netgi superlaidininkų savybių.



2 pav. Deformuotų manganitų perovskitų struktūros: ortorombinė (kairėje) ir romboedrinė (dešinėje) [4].

### 1.1.2. Elektroninė struktūra

Daugelis elektrinių, magnetinių ir struktūrinių manganitų savybių priklauso nuo Mn jonų  $3d$  lygmens valentinių elektronų konfigūracijos [5]. Pagrindinį vaidmenį vaidina  $Mn^{3+}$  (turi 4 elektronus  $3d$  lygmenyje) ir  $Mn^{4+}$  (turi 3 elektronus  $3d$  lygmenyje) jonai, kurių santykį  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  lemia cheminė sudėtis  $x$ , sąlygota įvestais divalenčiais elementais. Dėl kubo kristalo elektrostatinio lauko Mn jonų  $3d$  lygmenys išsigimsta į 2 lygmenų  $e_g$  sistemą ir 3 lygmenų  $t_{2g}$  sistemą. Perovskitų atveju kristalinis laukas turi mažesnę simetriją negu kubinio kristalo atveju, todėl išsigimimas tik dar labiau išplinta.  $Mn^{4+}$  jonų atveju energija nepakinta.  $Mn^{3+}$  atveju energija sumažėja.  $Mn^{3+}$  jonai linkę sukurti kristalinio lauko iškraipymą, dar vadinamą Jahn-Teller iškraipymu. Todėl didžiausia  $Mn^{3+}$  įtaka pasireiškia lengvai legiruotuose mangano oksiduose ir silpnėja, didinant  $x$ .



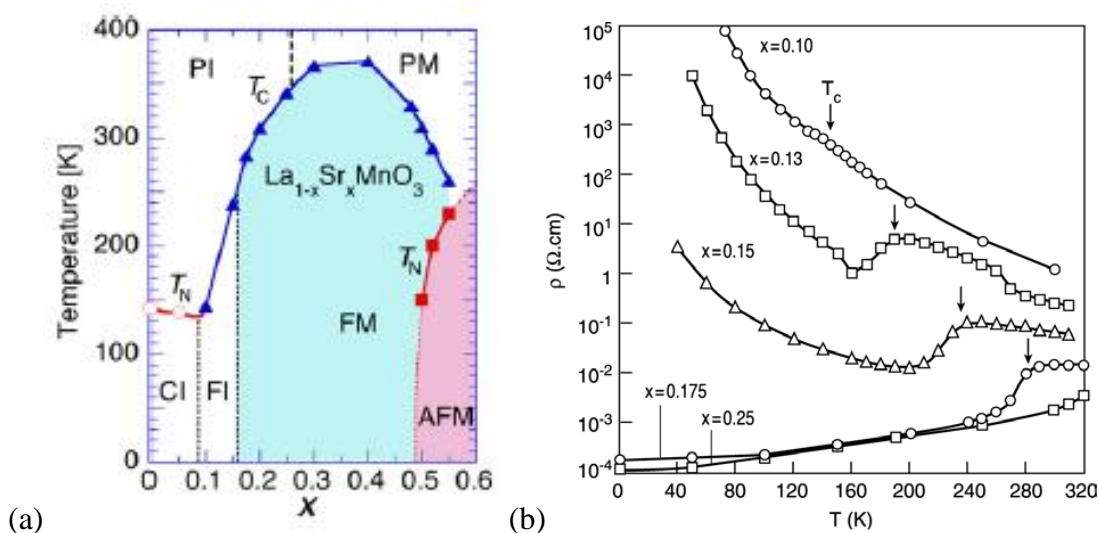
3 pav. Manganio jonų  $Mn^{3+}$  ir  $Mn^{4+}$  energijos lygmenys ir orbitalės perovskitiniuose manganituose [6].

### 1.1.3. Magnetinės ir elektroninės fazinės diagramos

Manganitai yra magnetinės medžiagos, pasižyminčios faziniu virsmu iš feromagnetinės (*FM*) į paramagnetinę (*PM*) būseną. Perėjimo temperatūra iš magnetiškai netvarkingos į magnetiškai tvarkingą priklauso nuo legiravimo laipsnio RE elementu [4]. Virsmo temperatūra iš paramagnetinės į feromagnetinę yra vadinama *Curie* temperatūra ( $T_C$ ), o virsmo temperatūra iš paramagnetinės į antiferomagnetinę – *Neel* temperatūra ( $T_N$ ).  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  manganitų fazinės diagramos pateiktos 4 pav. [4,6].

Matyti, kad kai  $T$  didesnė už  $T_C$  arba  $T_N$ , tai visame  $x$  intervale *LSMO* junginys yra paramagnetikas-izoliatorius (*PI*), arba paramagnetikas-metalas (*PM*). „Metalas“ ar „izoliatorius“ šiuo atveju reiškia tik varžos priklausomybės nuo temperatūros pobūdį. „Metalo“ atveju  $dR/dT$  yra teigiama, „izoliatoriaus“ atveju – neigiama. Kai  $T$  yra žemesnė negu fazinio virsmo, tai magnetinių būsenų galimas skaičius yra didesnis: pasvirusių sukinių izoliatoriaus (*CI*) ( $0 < x < 0,08$ ), feromagnetinė–izoliacinė (*FI*) ( $0,08 < x < 0,16$ ), feromagnetinė–metalinė (*FM*) ( $0,16 < x < 0,48$ ), antiferomagnetinė–metalinė (*AFM*) ( $x < 0,48$ ) būsenos.

Taip pat iš šios fazinės diagramos matome, kad keičiant cheminę sudėtį  $x$ , keičiama  $T_C$  arba  $T_N$  vertė. Didžiausią  $T_C$  turi junginiai, kurių  $x \approx 0,3$ :  $T_C \approx 370$  K. Esant kitoms sudėties  $x$  vertėms (tolstant nuo 0,3),  $T_C$  vertė mažėja. Esant dideliems  $x$  ( $0,48 < x < 0,55$ ), galimos kelios magnetinės būsenos, o kurioje bus junginys, priklausys tik nuo aplinkos temperatūros.

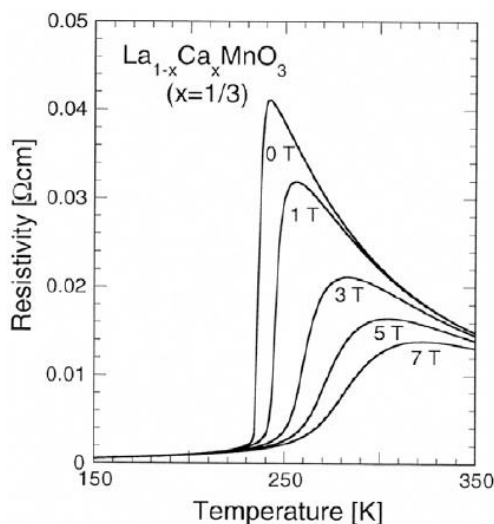


4 pav.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  manganitų fazinė diagrama (a) [4] ir savitosios varžos priklausomybė (b) [6] nuo  $x$ .

Manganitai su stipria dviguba pamainine sąveika (žr. 1.2.2.), tokie kaip  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$  ( $x \approx \frac{1}{3}$ ), pasižymi faziniu virsmu iš aukštatemperatūros paramagnetinės puslaidininkio arba izoliatoriaus fazės į žematemperatūrę feromagnetinę metalinę fazę (5 pav.). Paramagnetinėje ir feromagnetinėje

fazėse laidumas turi stiprią temperatūrinę priklausomybę. Skirtingi dėsniai, aiškinantys šią priklausomybę, pateikti tolimesniuose skyriuose.

Netoli  $T_C$  savitoji varža  $\rho$  stipriai išauga ir turi piką ties metalo-puslaidininkio virsmu. Temperatūrų ruože aplink  $T_C$ ,  $\rho$  žymiai nukrenta pridėjus kelių teslų magnetinį lauką. Šis neigiamos magnetovaržos efektas buvo pavadintas kolosalia magnetovarža (ang. colossal magnetoresistance, CMR) [7].

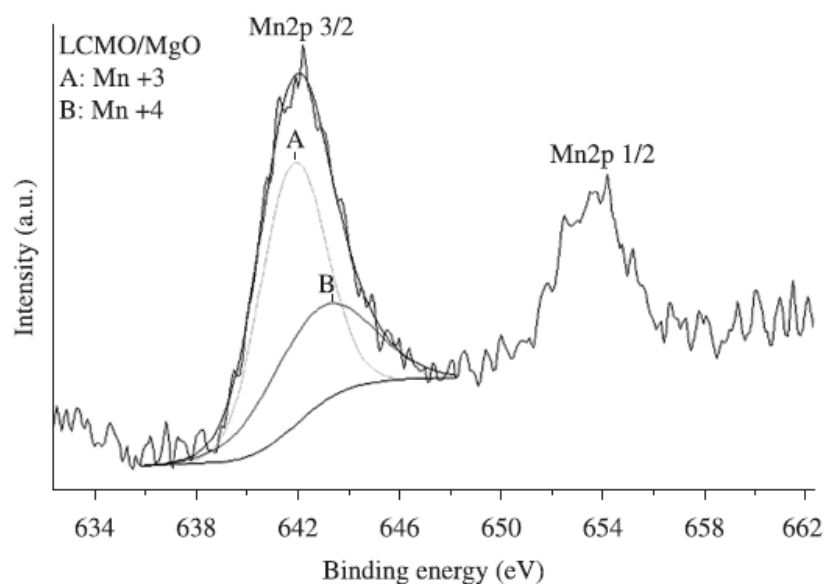


5 pav.  $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$  savitosios varžos temperatūrinė priklausomybė esant skirtingai magnetinei indukcijai [4].

#### 1.1.4. Perovskitinių manganitų valentingumo analizė

Tiriamuose manganituose  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  santykis labai priklauso nuo sintezės proceso. Rentgeno fotoelektronų spektroskopijos (ang. X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) būdu yra tiriamos medžiagų paviršiaus cheminės ir elektroninės sandaros. Perovskitinių manganitų atveju, dėl savo didelio jautrio, XPS tinka  $\text{Mn}^{3+}$  ir  $\text{Mn}^{4+}$  valentinių būsenų analizei. Manganitų oksidacinių būsenų nustatymo XPS analize pavyzdys yra pateiktas 6 pav. [8]. Spektre pavaizduotas Mn2p ryšio energijos ruožas  $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$  epitaksiniam sluoksnyje. Matome kaip panaudojus skaitinę spektrų analizę atskirtos A ir B smailės, atitinkančios  $\text{Mn}^{3+}$  ir  $\text{Mn}^{4+}$  valentines būsenas.





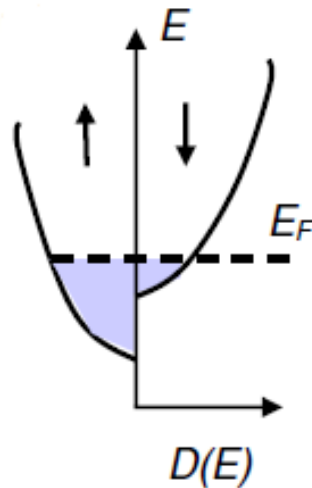
6 pav. LCMO, užauginto ant MgO padėklo, XPS analizė. Mn2p spektras [8].

## 1.2. Krūvio pernašos mechanizmai

### 1.2.1. Sukiniu poliarizuotas elektroninis laidumas

Feromagnetiniuose metaluose laisvieji elektronai yra aprašomi dvikanaliu laidumo modeliu, kuriame elektronų sukiniai gali būti dviejų krypčių: lygiagretūs nukreipti „aukštyn“ (spin-up) arba lygiagretūs, nukreipti „žemyn“ (spin-down) [7]. Elektroninis būsenų tankis yra padalintas į spin-up ir spin-down pajuostes, kuriose spin-down pajuostė yra pasislinkusi link aukštesnės energijos. Šis būsenų tankio skirtumas Fermi lygmenyje sukuria laisvųjų elektronų sukinio poliarizaciją,  $P = (n_{\downarrow} - n_{\uparrow}) / (n_{\downarrow} + n_{\uparrow})$ .

Kai kurios magnetinės medžiagos neturi Fermi lygmens būsenų vienoje iš pajuosčių, t.y. srovę kuriantys elektronai turi tik vienos krypties sukinį. Šios medžiagos yra ypač aktualios spintronikai kaip visiškai sukiniu poliarizuotų elektronų šaltinis.



7 pav. Laidaus feromagnetiko būsenų tankio ir energijos priklausomybė.  $E_F$ - Fermi lygmuo [7].

Tik labai maža dalis feromagnetinių laidininkų pasižymi didele sukinio poliarizacija. Nors grynas Mn yra antiferomagnetinis metalas, kai kurie jo junginiai priklauso didelės sukinio poliarizacijos medžiagoms: NiMnSb,  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ ,  $\text{Ti}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ , Mn legiruoti puslaidininkiai (pvz. GaMnAs).

### 1.2.2. Dviguba pamaininė sąveika

Manganitų elektriniam laidumui žemiau Kiuri temperatūros  $T_C$ , aprašyti yra naudojamas dvigubos pamaininės sąveikos modelis [9]. Šiame modelyje lokalizuotų  $d$  sluoksnio magnetinių momentų feromagnetinė sąveika atsiranda dėl sukinio poliarizuotų  $d$  sluoksnio elektronų šuolių ir stiprios vidinių Mn atomo momentų sąveikos. Ši sąveika gali būti aprašyta elektrono peršokimo tikimybe tarp  $\text{Mn}^{3+}$  ir  $\text{Mn}^{4+}$  jonų per deguonies joną  $\text{O}^{2-}$ . Šio proceso metu vyksta viena laikis elektrono, kuris priklauso  $\text{Mn}^{3+}$  jonui, peršokimas iš  $e_g$  lygmens į  $\text{O}^{2-}$  jono 2p orbitą ir elektrono iš  $\text{O}^{2-}$  jono peršokimas į  $\text{Mn}^{4+}$  jono  $e_g$  lygmenį. Šio proceso galutinė ir pradinė būsenos yra išsigimusios ir susieja feromagnetiškai dviejų Mn jonų vidinius magnetinius momentus. Elektrono šuolio tikimybė  $P$  yra lygi:

$$P = P_0 \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad 1.2.1$$

Ji priklauso tik nuo kampo  $\theta$  tarp magnetinių mangano jonų momentų. Didinant arba mažinant kampą galima keisti laidumą. Tikimybė  $P=0$  kai  $\theta=0^\circ$  ir  $P=1$ , kai  $\theta=180^\circ$ . Šiame modelyje yra laikoma, kad elektronas šokinėja tarp skirtingų feromagnetinių sričių (vienetinių Mn jonų arba skirtingų klasterių, sudarytų iš Mn jonų). Elektrono šuolio tikimybė iliustruoja

milžiniškos magnetovaržos reiškinių, stebimą feromagnetinėse medžiagose, pasižyminčiose dviguba pamainine sąveika: jei išorinis magnetinis laukas yra pakankamai stiprus sulygiuoti Mn magnetinius momentus, medžiagos varža sumažės daug kartų.

Realiai kampas tarp mangano ir deguonies jonų Mn-O-Mn yra mažesnis nei 180 °. Dėl įvedamų į gardelę mažesnio radiuso jonų šis kampas sumažėja iki 160 °, kas sumažina laidumo juostos plotį.

### 1.2.3. Jahn-Teller poliaronas

Manganituose pasireiškia stiprus Mn<sup>3+</sup> jonų Jahn-Teller (*JT*) efektas [10], kuris yra svarbus mangano oksidų fizikoje. Šį efektą sąlygoja elektronų-fononinė sąveika. Jo esmė yra ta, kad Mn<sup>3+</sup> jonai iškraipo juos supantį deguonies oktaedrą, dėl to nuimamas  $e_g$  elektroninio lygmens išsigimimas bei sumažėja elektroninio lygmens energija (taip pat visos sistemos energija).

Deguonies oktaedro ištempimas sąlygoja  $e_g 3z^2 - r^2$  orbitalės užpildymą, tuo tarpu suspaudimas –  $e_g x^2 - y^2$  orbitalės užpildymą. *JT* suskilimo energija yra apie 1 – 1,5 eV. Dėl šio efekto judantis  $e_g$  elektronas gali sudaryti *JT* poliaroną, t.y. elektronas gali būti lokalizuotas *JT* efekto iškraipytos gardelės dalyje. *JT* poliaronas taip pat naudojamas krūvio pernašos mechanizmų aprašymui aukštose temperatūrose, aukštesnėse negu  $T_C$ . Buvo parodyta, kad poliaroninis mechanizmas ir yra dominuojantis krūvininkų pernašos mechanizmas aukštų temperatūrų atveju. Lokalizuotiems  $e_g$  elektronams *JT* deguonies oktaedro, supančio Mn<sup>3+</sup> joną, iškraipymas yra statinis. Tačiau metalinių manganitų atveju  $e_g$  elektronas yra laisvas. Dėl  $e_g$  elektronų judėjimo šis iškraipymas ir tampa dinaminis.

### 1.2.4. Mott'o šuolinio laidumo modelis

Mott'o kintamo atstumo šuolinio laidumo modelis (angl. *variable range hopping, VRH*) [6] paprastai taikomas manganitams, kuriuose krūvininkai yra lokalizuoti ir laidumą galima aprašyti tik krūvininkų šuoliu tarp tam tikrų sričių. Paprastai tai taikoma paramagnetinėje fazėje esantiems epitaksiniams manganitams, taip pat sluoksniams, kuriuose dėl kokių nors priežasčių, pvz., įtempimų dėl padėklo ir sluoksnio gardelių konstantų skirtumo, atsirado defektų, arba polikristaliniams manganitams, kuriuose didelio laidumo sritys yra atskirtos mažo laidumo tarpkristalitinėmis sritimis.

Savitoji varža  $\rho$  ir magnetinis momentas  $M$  Mott'o modelyje yra susieti šiuo sąryšiu [6]:

$$\ln\left(\frac{\rho}{\rho_\infty}\right) = \left[\frac{T_0}{T} \left(1 - \left(\frac{M}{M_{stat}}\right)^2\right)\right]^{\frac{1}{4}} \quad 1.2.2$$

$M_{sat}$  – soties įmagnetėjimas. Šioje išraiškoje savitoji varža priklauso nuo sumažinto įmagnetėjimo  $M/M_{sat}$  (angl. *reduced magnetization*), kuris gerai aprašo savitosios varžos priklausomybes nuo temperatūros ir magnetinio lauko tiek virš  $T_C$ , tiek ir žemiau.

### 1.2.5. Tiesioginis tuneliavimas

Nagrinėjant granuliuotus sluoksnius tam tikrais atvejais galima taikyti tiesioginio tuneliavimo mechanizmo modelį [11]. Tai paprastai daroma, nagrinėjant kolosalios magnetovaržos reiškinių. Šiuo atveju varžos arba laidumo pokytis yra suskaičiuojamas iš sukinio poliarizacijos  $P$  ir įmagnetėjimo  $m=M/M_{//}$ , kur  $M_{//}$  – įmagnetėjimas lygiagreto sukinio atveju.

$$\frac{R(0)-R(H)}{R(H)} = P^2 m^2 \leq 1 \quad 1.2.3$$

Jeigu kristalitų įmagnetėjimo vektorius yra chaotiškai orientuotas, kai magnetinio lauko stipris  $H=0$ , tai maksimalus varžos  $R$  sumažėjimas bus 50 %, kai  $P=1$ . Žemose temperatūrose arba esant mažam kristalitų dydžiui, tuneliavimas gali susilpnėti dėl kuloninės blokados efekto. Kadangi tuneliavime dalyvauja iškart ne 1, o 2 elektronai (vienas tuneluoja iš kristalito, kitas į kristalitą), varžos pokytis gali padidėti.

### 1.2.6. Netiesioginis tuneliavimas per lokalizuotas sritis

Šiame modelyje krūvio nešėjas tuneluoja ne tiesiai per barjerą, bet per lokalizuotas būsenas barjere [12]. Tuneliavimo tikimybė tokiu atveju yra proporcinga  $(1+s_l \cdot s_b)(1+s_b \cdot s_2)$ . Čia  $s_l$  – sukinio vertė prieš tuneliavimą,  $s_b$  – barjero sukinys,  $s_2$  – sukinio vertė po tuneliavimo. Silpnuose magnetiniuose laukuose tarpkristalitinių sričių sukiniai  $s_b=0$  ( $M_{gb}=0$ ). Šiuo atveju įgyjamas varžos arba laidumo pokytis ties įmagnetėjimo įsistotinio lauku  $H_s$  yra lygus [12]:

$$\frac{R(0)-R(H_s)}{R(H_s)} = \frac{G(H_s)-G(0)}{G(0)} = 1 + \frac{1}{3^n} m_s^2 \quad 1.2.4$$

Čia  $n$  – lokalizuotų būsenų skaičius ( $n \geq 1$ ),  $m_s$  – bandinio įmagnetėjimo soties vertė. Įvedus normuotą tarpkristalitinės srities įmagnetėjimą, gauname, kad laidumas yra proporcingas

$$G \propto 1 + \frac{1}{3} m_s^2 + 2m_s m_{gb}(H) + \frac{2}{3} m_s^2 m_{gb}^2(H) \quad (n = 1) \quad 1.2.5$$

## 1.3. Kolosali magnetovarža (CMR) polikristaliniuose sluoksniuose

Dėl tokių krūvio pernašos mechanizmų, tokių kaip dviguba pamaininė saveika ir JT poliaroninio laidumo, daugumoje manganitų yra stebimas kolosalios magnetovaržos efektas.

Išoriniame magnetiniame lauke šių medžiagų varža sumažėja daug kartų.  $MR$  paprastai apibrėžiama, kaip varžos pokytis magnetiniame lauke  $B$  [13]:

$$MR = \frac{R(B) - R(0)}{R(0)} \cdot 100\% \quad 1.3.1$$

Čia  $R(B)$  ir  $R(0)$  – varžos atitinkamai magnetiniame lauke ir be lauko. Kolosalios magnetovaržos sąvoka manganitams buvo panaudota, kad galima būtų atskirti nuo kitose magnetinėse medžiagose egzistuojančios gigantinės magnetovaržos ( $GMR$ ).  $CMR$  vertė gali būti artima 100 %, kai tuo tarpu  $GMR$  vertės neviršija 20 %.

Siekiant sukurti magnetovaržos efektu paremtus prietaisus, efektyvu naudoti mangano oksidų sluoksnius. Pasirodė, kad epitaksinių sluoksnių magnetovarža didelė tik siaurame temperatūrų ruože – arti fazinio virsmo temperatūros  $T_C$ . Žemose temperatūrose ( $T < T_C$ ), kuriose įmagnetėjimas artimas soties įmagnetėjimui,  $MR$  labai maža, siekia tik kelis procentus, taip pat ir paramagnetinėje fazėje ji yra nežymi. Dėl tokio didelio temperatūrinio jautrio magnetovaržos efektą sunku pritaikyti prietaisų kūrimui. Be to, epitaksinių sluoksnių magnetovarža įsisotina esant 10–15 T magnetiniam laukui, todėl juos sunku pritaikyti stipraus magnetinio lauko jutiklių kūrimui. Tuo tarpu buvo nustatyta, kad polikristalinių sluoksnių magnetovarža, nors savo dydžiu ir mažesnė, negu epitaksinių, tačiau išlieka pakankamai didelė plačiame temperatūrų ruože. Be to, ji neįsisotina iki 40–50 T.

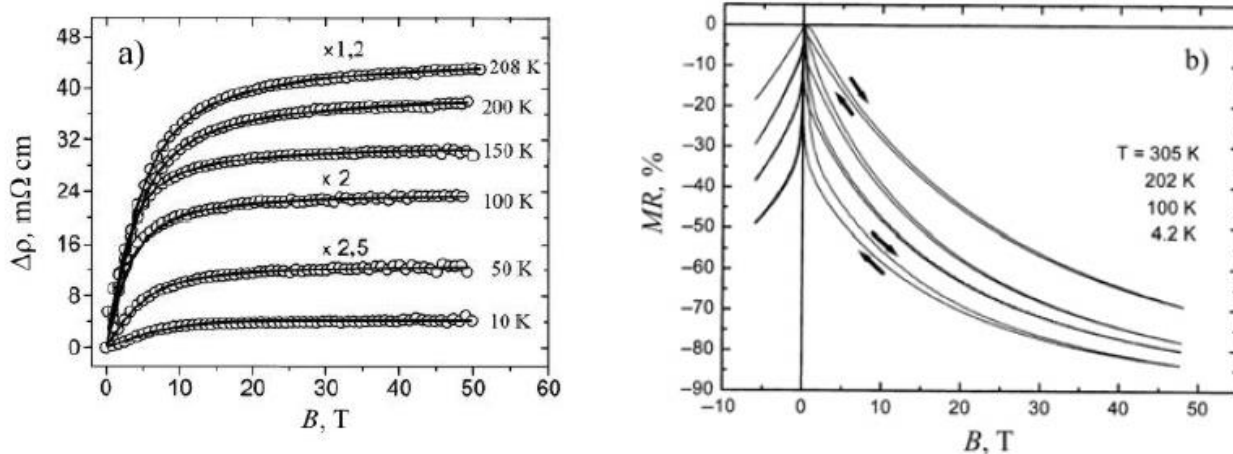
Polikristaliniams sluoksniams būdingą magnetovaržą galima išskirti į silpno magnetinio lauko (LFMR) ir stipraus magnetinio lauko (HFMR) magnetovaržą [14].

LFMR pasireiškia tik polikristaliniuose sluoksniuose, kuriuose ji siekia iki 33%. Šiam efektui aprašyti dažniausiai naudojami du modeliai. Pirmasis yra tunelinės magnetovaržos modelis (TMR). Jo metu tuneliavimas vyksta tarp kristalitų, atskirtų tarpkristalitinėmis sritimis, kurių įmagnetėjimas skiriasi nuo kristalitų įmagnetėjimo. Antrasis, dažniausiai naudojamas, tai poliarizuotų sukinių pernašos modelis. Jo metu nagrinėjamas elektronų, turinčių poliarizuotus sukinius, tuneliavimas tarp magnetinių metalinių kristalitų.  $MR$  išraiška yra [15]:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = -\frac{JP}{4k_B T} [m^2(H, T) - m^2(0, T)] \quad 1.3.2$$

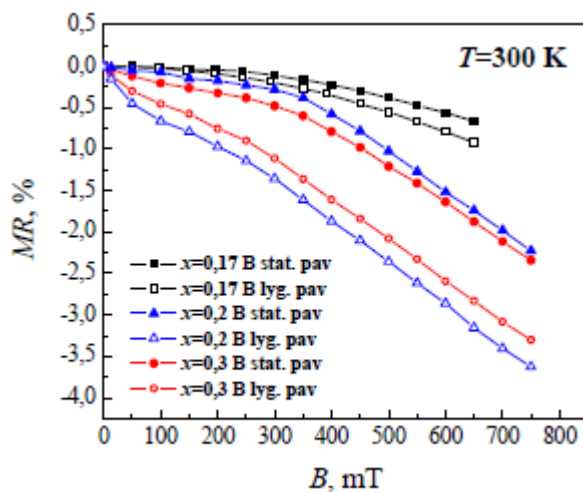
Čia:  $J$  – tarpkristalitinės pamainos konstanta (bendrasis sukinių momentas),  $P$  – elektrono poliarizacija,  $m$  – įmagnetėjimas, sunormuotas į soties vertę.

HFMR atveju epitaksinių ir polikristalinių sluoksnių magnetovaržos eigos labai skiriasi. Laukui esant virš 10 T epitaksiniuose sluoksniuose magnetovarža įsisotina, o polikristaliniuose sluoksniuose jos pokytis sulėtėja, tačiau nepasiekia maksimalios vertės net iki 50 T (8 pav.). Iš to daroma išvada, kad net ir tokio stiprumo magnetinio lauko nepakanka visiškai suorientuoti magnetinius momentus tarpkristalitinėse srityse.



8 pav. Epitaksinio sluoksnio (a) savitosios varžos pokyčio bei polikristalinio sluoksnio (b) magnetovaržos priklausomybės nuo magnetinio lauko stiprio [14].

Magnetovaržos eigą tiek epitaksinuose, tiek polikristaliniuose manganituose gali smarkiai pakeisti jų cheminė sudėtis. Didelę įtaką laidumo mechanizmui daro didesnis ar mažesnis Sr įvedimas į mangano oksido junginį, todėl yra tiriami sluoksniai, turintys skirtingą cheminę sudėtį  $x$ .  $MR$  pavyzdys yra pateiktas 9 pav.  $MR$  yra mažesnė, kai  $B$  statmenas paviršiui ir didesnė, kai  $B$  lygiagretus.



9 pav.  $MR$  priklausomybės nuo  $B$  esant skirtingoms cheminėms sudėtims  $x$  bei magnetinio lauko kryptims [13].

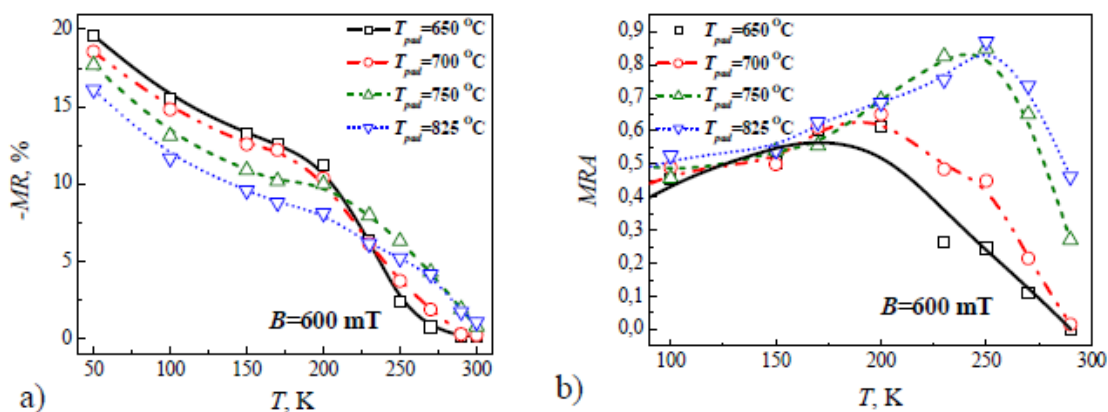
## 1.4. Magnetovaržos anizotropija

Norint panaudoti sluoksnius praktiniuose pritaikymuose, reikia atsižvelgti į kitą labai svarbią charakteristiką - magnetovaržos anizotropiją. Ji apibrėžiama taip [13]:

$$MRA = \frac{MR_{//} - MR_{\perp}}{MR_{//}}. \quad 1.4.1$$

Čia  $MR_{//}$  ir  $MR_{\perp}$  atitinkamai magnetovaržos, kai magnetinis laukas lygiagretus ir statmenas sluoksnio paviršiaus plokštumai. Formos (demagnetizacijos) anizotropija pasireiškia, kai sluoksnio storis ir plotis bei ilgis stipriai skiriasi. Tiriamų sluoksnių atveju lengvesnė įmagnetėjimo kryptis yra lygiagreti sluoksnio paviršiaus plokštumai. Todėl didinant magnetinį lauką iš pradžių reikia nugalėti vidinį magnetinį lauką ir perorientuoti feromagnetinius domenų. Taip pat anizotropija gali priklausyti ir nuo kristalitų dydžių, kurie keičiasi priklausomai nuo auginimo temperatūros. Kuo kristalitai yra mažesni ir kuo jų yra daugiau, tuo daugiau ir tarpkristalitinių sričių. Tačiau dėl mažesnio skersmens kristalitai greičiau pereina į paramagnetinę fazę, ko pasekoje aukštesnėse temperatūrose jautrumas magnetiniam laukui tampa mažesnis.

Yra žinoma, kad epitaksinių sluoksnių magnetovaržos anizotropija yra proporcinga magnetovaržos vertei ir maksimali ties varžos maksimumo  $T_m$  temperatūra. Šiuo atveju polikristalinių sluoksnių  $MRA$  tendencija tokia pati:  $MRA$  didžiausia arti jų varžos maksimumo temperatūros, o jos vertė didesnė sluoksniams, kurių  $MR$  yra didesnė.



10 pav. Skirtingų sluoksnių magnetovaržos (a) ir magnetovaržos anizotropijos (b) priklausomybės nuo temperatūros [13]

## 1.5. Išplėstinis Mott'o šuolinio laidumo modelis

Epitaksinių sluoksnių manganitų magnetovaržos priklausomybė nuo stipraus magnetinio lauko (8 pav. kairėje) aprašoma naudojant išplėstinį Mott'o šuolinio laidumo modelį. Pagal šį modelį magnetovarža feromagnetinėje (FM) srityje priklauso tiesiškai nuo Briliueno funkcijos  $\mathcal{B}$ , o paramagnetinėje (PM) srityje – nuo  $\mathcal{B}^2$  [14]:

$$MR = A \times \mathcal{B} [g \times \mu_B \times J \times B/k_B T], \text{ kai } T < T_C, \quad 1.5.3$$

$$MR = A \times \mathcal{B}^2 [g \times \mu_B \times J \times B/k_B T], \text{ kai } T > T_C. \quad 1.5.4$$

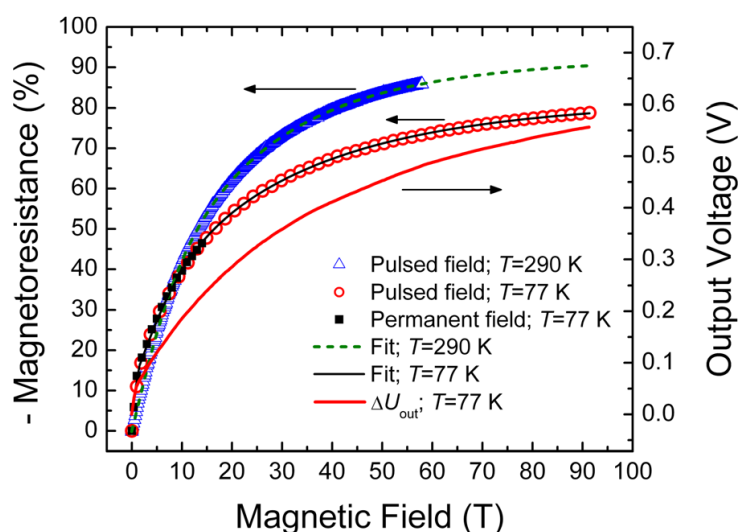
Čia  $A$  – neigiamos magnetovaržos amplitudė,  $J$  – sukinio momentas. Briliueno funkciją  $\mathcal{B}[x]$  galima aprašyti

$$\mathcal{B}[x] = \frac{1}{j} \left[ \left( j + \frac{1}{2} \right) \coth \left( \left( j + \frac{1}{2} \right) x \right) - \frac{1}{2} \coth \left( \frac{1}{2} x \right) \right]. \quad 1.5.5$$

Polikristalinių sluoksnių magnetovaržą galima aprašyti, įskaitant tiek kristalitų, tiek tarpkristalitinių sričių indėlius, o temperatūrų ruože tarp  $T_m$  ir  $T_c$ , reikia įskaityti ir dviejų fazių – feromagnetinės ir paramagnetinės – indėlius. Tai galima paaiškinti tuo, kad šiame ruože yra feromagnetinės ir paramagnetinės fazių mišinys. Todėl modeliuojant magnetovaržą yra aprašoma šių dviejų fazių indėlių suma, įvedus feromagnetinės fazės dalies įnašą kaip modeliavimo parametą  $f$ . Tada paramagnetinės fazės dalis bus  $1-f$ :

$$MR = A \times [f \times \mathcal{B} + (1 - f) \times \mathcal{B}^2] \times [g \times \mu_B \times J \times B/k_B T] \quad 1.5.6$$

11 pav. parodyta eksperimentiškai išmatuota magnetovarža iki 91,4 T (simboliai) ir jos aprašymas Briulijeno funkcija, įskaitančia kristalitų ir tarpkristalitinių sričių indėlius (ištininė ir punktyrinė kreivės).

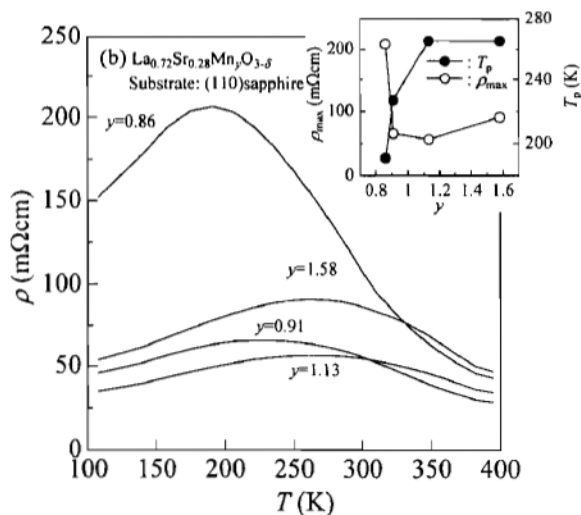


11 pav. Magnetovaržos priklausomybė nuo ypač stipraus magnetinio lauko  $\text{La}_{0.83}\text{Sr}_{0.17}\text{MnO}_3$  sluoksnyje [1].



## 1.6. Mangano perteklius polikristaliniuose sluoksniuose

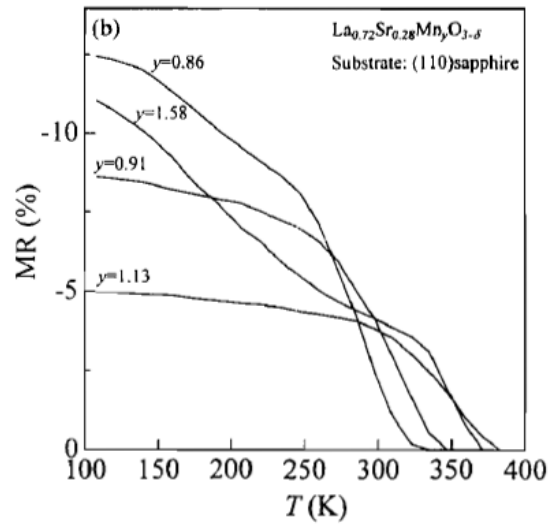
Mangano perteklius arba trūkumas gali žymiai pakeisti La-Sr-Mn-O sluoksnių elektrines ir magnetines savybes [17]. Kaip parodė ankstesni tyrimai, krūvininkų pernašos mechanizmai gali būti valdomi manganituose tam tikrais santykiais keičiant mangano kiekį.



12 pav. Savitosios varžos priklausomybės nuo temperatūros  $\text{La}_{0,72}\text{Sr}_{0,28}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$  polikristaliniame sluoksnyje, keičiant  $y$ . Intarpe pavaizduota  $T_m$  priklausomybė nuo  $y$  [17].

Keičiant mangano kiekį nuo jo trūkumo iki pertekliaus, savitoji bandinio varža  $\rho$  mažėja y kintant nuo 0,86 iki 1,13, kol maksimalios varžos temperatūra  $T_m$  didėja. Šis efektas aiškinamas tuo, kad kol yra Mn trūkumas, sukurtos vakansijos lokalizuoja krūvininkus, padidindamos  $\rho$ , o kai yra Mn perteklius, padidėja šuolinis laidumas tarp  $\text{Mn}^{3+}$  ir  $\text{Mn}^{4+}$ .

Lyginant su epitaksiniais sluoksniais, polikristaliniai sluoksniai pasižymi stipria magnetovarža labai plačiame temperatūrų intervale. Šis temperatūrinis stabilumas turi daug privalumų praktiniuose pritaikymuose. Magnetovaržos priklausomybė nuo Mn kiekio pavaizduota 12 pav. [17]. Magnetovaržos dydis mažėja keičiant  $y$  nuo 0,86 iki 1,13, o paskui ima vėl didėti.



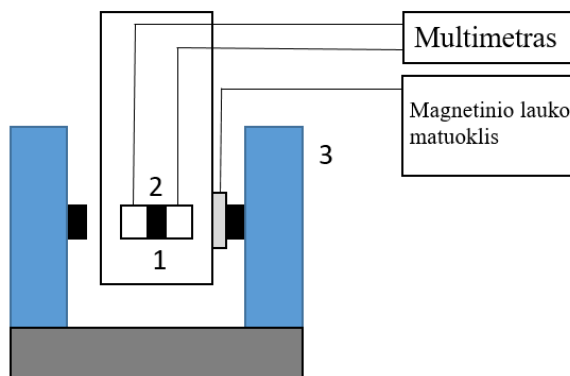
13 pav. Magnetovaržos priklausomybės nuo temperatūros ( $H=8\text{kOe}$ )  $\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.28}\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$  polikristaliniame sluoksnyje, keičiant  $y$  [17].

## 2. Tyrimų metodikos ir bandinių gamyba

### 2.1 Tyrimų metodikos

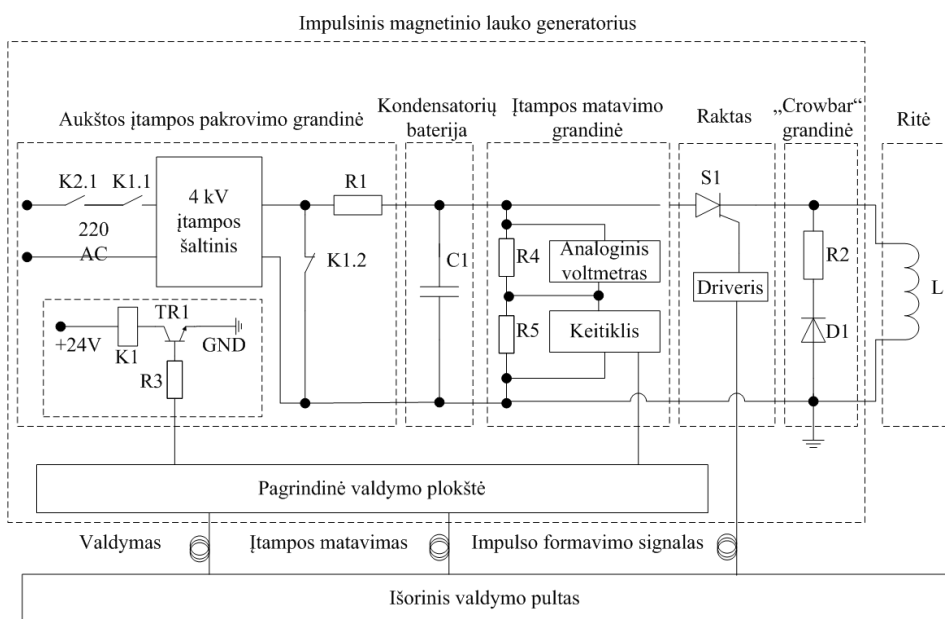
Buvo naudojamos trys tyrimų metodikos. Pirmoji metodika skirta automatizuotam bandinių varžos priklausomybės nuo temperatūros matavimui. Bandinys buvo talpinamas į uždaro ciklo helio kriostatą. Temperatūra buvo keičiama nuo 5 K iki 310 K, ~5 K intervalais. Antroji metodika skirta bandinių magnetovaržos tyrimams. Buvo matuojamos bandinių varžos priklausomybės nuo magnetinio lauko indukcijos ir jo krypties skirtingose temperatūrose. Magnetinis laukas buvo keičiamas nuo 0 iki 800 mT, matuojant statmenai ir lygiagrečiai bandinio paviršiaus plokštumai. Trečioji metodika skirta bandinių magnetovaržos tyrimams impulsiniame magnetiniame lauke iki 20 T. Buvo matuojamos bandinių varžos priklausomybės nuo magnetinės indukcijos skirtingose temperatūrose.

14 pav. parodyta principinė matavimų schema magnetovaržos tyrimams iki 0,7 T. Magnetinis laukas buvo sukuriamas elektromagnetu. Kaip maitinimo šaltinis elektromagnetui buvo naudojamas 0,1 mA tikslumo Agilent Technologies N5769A, 1,5 kW galios šaltinis. Elektromagneto laikiklio konstrukcija leido vienoje plokštumoje keisti magnetinio lauko kryptį bandinio atžvilgiu 0–360 °, sudarant galimybę tirti *MR* priklausomybę nuo magnetinio lauko krypties. Bandiniai buvo klijuojami ant laikiklio, kuris buvo talpinamas į kriostatą. Laikiklio konstrukcija leido vienu metu patalpinti bei tirti 3 bandinius. Temperatūra kriostate matavimo metu buvo keičiama 5–310 K ruože temperatūros kontroleriu Lake Shore 340. Bandinių varžai matuoti buvo naudojami TTI 1906 didelio tikslumo 6,5 skaitmenų programuojami multimetrai. Magnetinis laukas buvo matuojamas Lake Shore 455 DSP magnetinio lauko matuokliu. Matavimo procesas yra automatizuotas naudojant „LabView“ programos paketą ir valdomas personaliniu kompiuteriu.



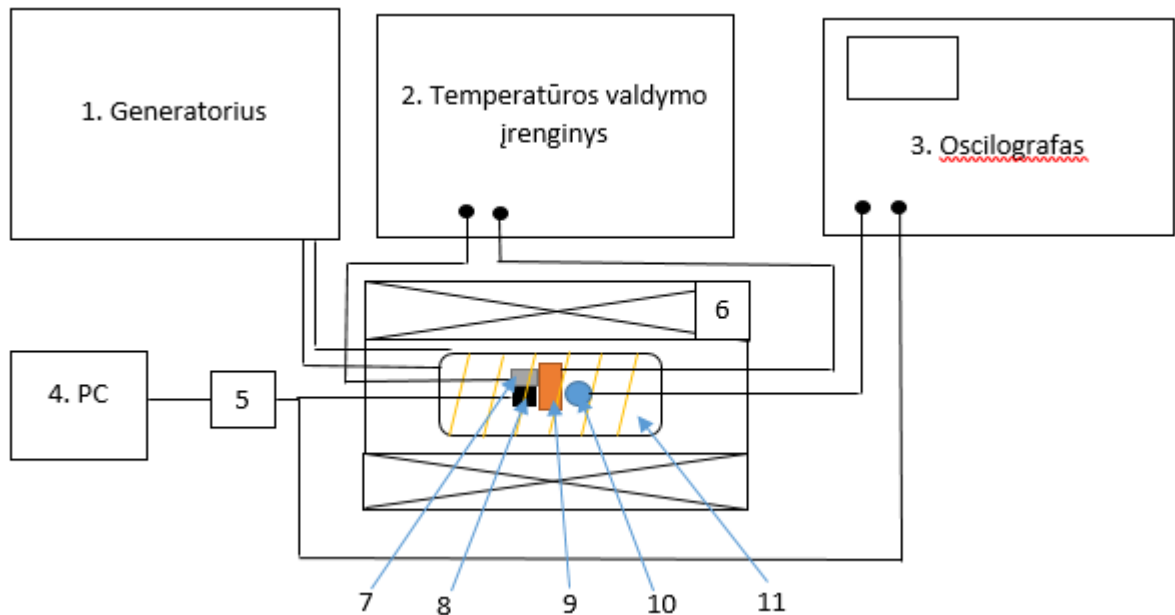
14 pav. Eksperimento schema. 1- kriostatas, 2- padėklas su bandiniais, 3- elektromagnetas

Atliekant sluoksnių tyrimus stipriame impulsiniame magnetiniame lauke, buvo naudojamas impulsinių magnetinių laukų generatorius. Šis generatorius gali generuoti iki 40 T amplitudės magnetinio lauko impulsus. Jo veikimo principas – iškrauti didelės talpos, ypač greitas ir mažą induktyvumą turinčias kondensatorių baterijas per induktyviąją apkrovą. Atliekant tyrimus iki 20 T magnetinio lauko amplitudės, generatoriaus kondensatorių baterijos buvo pakraunamos iki 1420 V ir vėliau iškraunamos per specialų induktorių. Šio induktoriaus apvijos yra atskirtos viena nuo kitos Kapton'u®, o kiekvienas sluoksnis sutvirtintas Zylon'u® su epoksidine derva. Tokiu metodu pagamintas induktorius leidžia generuoti iki 40 T amplitudės magnetinio lauko impulsus. Šiuose tyrimuose buvo naudojamas induktorius generuojantis 1 ms trukmės pusės sinuso formos magnetinio lauko impulsą. Ritės parametrai užtikrino homogeninį magnetinį lauką (5 % tikslumu) 1 cm atstumu išilgai ritės ašies nuo jos centro.



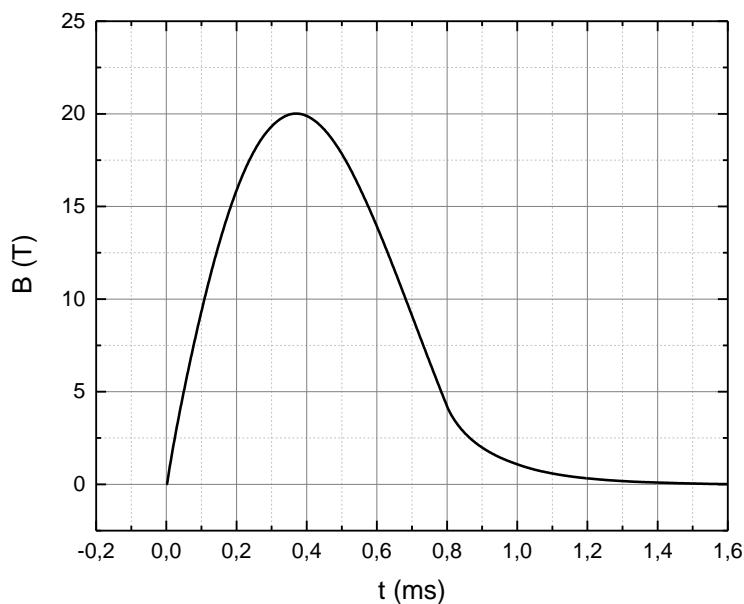
15 pav. Didelės galios impulsinio magnetinio lauko generatoriaus principinė schema.

Magnetinio impulsinio magnetinio lauko generatoriaus principinė schema pavaizduota 15 paveiksle. Jis susideda iš aštuonių pagrindinių dalių: 1) Didelės įtampos 4 kV maitinimo šaltinio, 2) 5,4 mF kondensatorių baterijos C1, 3) Įtampos matavimo grandinės, 4) Didelės galios tiristorinio rakto S1, 5) “Crowbar” grandinės, 6) Induktyviosios apkrovos L1, 7) Valdymo grandinės ir 8) nuotolinio valdymo pulto.



16 pav. Blokinė eksperimento diagrama. 1 – impulsinis magnetinio lauko generatorius; 2 – temperatūros valdymo įrenginys; 3 – oscilografas; 4 – personalinis kompiuteris; 5 – signalo registravimo sistema; 6 – metalinis apsauginis korpusas; 7 – temperatūrinis jutiklis; 8 – padėklas su bandiniais; 9 – krosnelė; 10 – kilpinis jutiklis; 11 – induktyvinė ritė.

Magnetinis laukas buvo matuojamas naudojant sukalibruotą kilpinį jutiklį (16 pav. 10), kuris buvo prijungtas prie realaus laiko oscilografo. Sluoksnių varžos kitimas magnetiniame lauke buvo fiksuojamas naudojant unikalią viso signalo registravimo ir apdorojimo schemą, patalpintą į specialią dėžutę-matuoklį, atliekantį oscilografo funkcijas. Oscilografas ir registravimo sistema buvo aktyvuojami sinchronimpulsu, sugeneruotu impulsinio magnetinio lauko generatoriaus valdymo bloko. Signalas įrašomas į tokio matuoklio atmintį ir vėliau optiniais kabeliais perduodamas į personalinį kompiuterį. Eksperimento blokinė diagrama pavaizduota 16 pav. Magnetinio lauko impulso forma pavaizduota 17 pav.



17 pav. Sugeneruoto magnetinio lauko impulso forma, pamatuota kilpiniu jutikliu.

Eksperto metu visas korpusas su bandiniais buvo šaldomas skystu azotu. Bandinių kaitinimo funkciją atliko krosnelė, esanti korpuso viduje. Pasitelkiant temperatūros valdymo įrenginį buvo išlaikoma pastovi temperatūra korpuse impulso generavimo metu. Eksperto metu bandinių temperatūra buvo keičiama nuo 77 K iki 290 K. Mažiausias temperatūros keitimo intervalas pasirinktas aplinkui fazinio virsmo temperatūrą ir buvo 20 K.

## 2.2. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1+y}\text{O}_{3+\delta}$ sluoksnių auginimas, naudojant impulsinį-injekcinį MOCVD metodą

Šiame darbe buvo tiriami  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1+y}\text{O}_{3+\delta}$  (LSMO) sluoksniai, kurie buvo auginami impulsiniu-injekcinu metaloorganinių junginių nusodinimo iš garų fazės būdu (angl. *Pulse Injection Chemical Vapour Deposition*, PI MOCVD) būdu, esant 750 °C nusodinimo temperatūrai. Jų nusodinimui buvo naudoti La, Sr ir Mn 2,2,6,6-tetrametil 3,5- heptandionatai:  $\text{La}(\text{tmhd})_3$ ,  $\text{Sr}(\text{tmhd})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{tmhd})_3$ . Visi šie kompleksai buvo sintetiniai ir gryninami Vilniaus universiteto

chemijos ir geomokslų fakulteto chemijos institute. Sluoksnių nusodinimo tirpalams ruošti buvo naudotas 1,2-dimetoksietanas. Minėtų kompleksų santykis tirpale buvo parenkamas taip, kad sluoksnyje sudėtis  $x$  būtų atitinkamai  $x$ : 0,08-0,3,  $y$ : 0,05; 0,1; 0,15. Sluoksnių sudėtis buvo nustatoma masės spektrometru ICP-MS. Šiame darbe polikristalinių sluoksnių auginimui buvo naudoti polikristalinio  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklai. Padėklai prieš nusodinimą buvo nuriebalinami. Tuo tikslu jie buvo valomi toluene, naudojant ultragarso vonelę. Sluoksnių ir iš jų pagamintų bandinių parametrai pateikti 1 – 3 lentelėse.

1 lentelė.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1+y}\text{O}_{3+\delta}$  sluoksnių parametrai.  $y=0,05$ .

Bandinio Nr.	Sr dalis sluoksnyje, $x$	Storis $d$ (nm)
MV121	0,05622	380
MV170	0,1494	380
MV116	0,16908	410
MV102	0,20836	390
MV154	0,29576	380

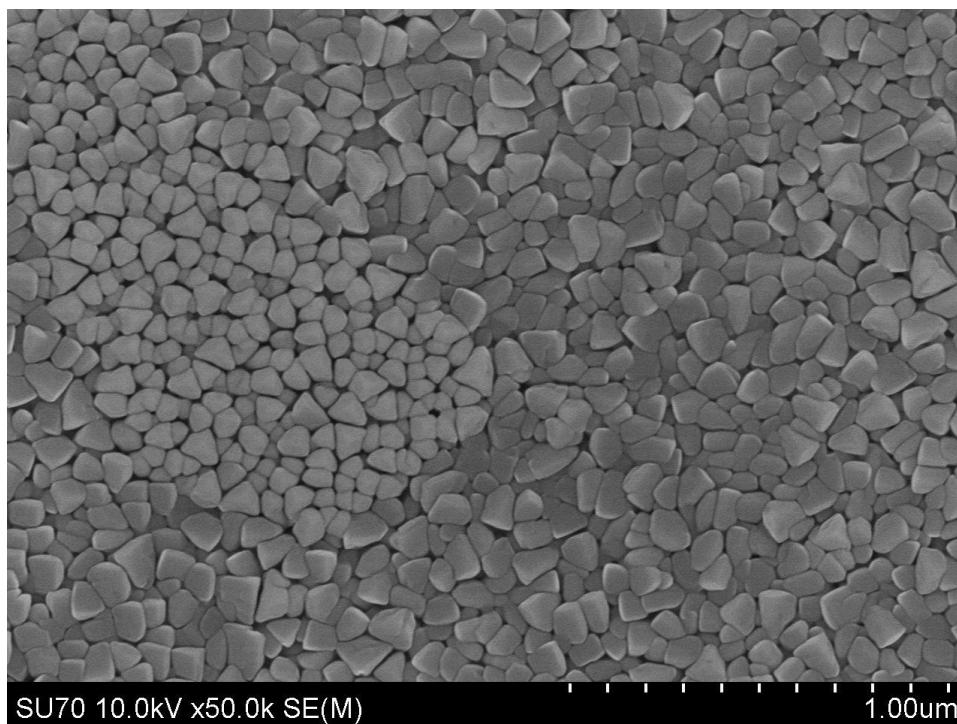
2 lentelė.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1+y}\text{O}_{3+\delta}$  sluoksnių parametrai.  $y=0,1$ .

Bandinio Nr.	Sr dalis sluoksnyje, $x$	Storis $d$ (nm)
MV122	0,05483	380
MV85	0,09583	400
MV113	0,14973	370
MV112	0,17419	340
MV138	0,23665	410
MV143	0,27243	360

3 lentelė.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1+y}\text{O}_{3+\delta}$  sluoksnių parametrai.  $y=0,15$ .

Bandinio Nr.	Sr dalis sluoksnyje, $x$	Storis $d$ (nm)
MV88	0,0827	380
MV83	0,1254	400
MV84	0,1982	380
MV93	0,2208	440
MV94	0,2493	440
MV95	0,2771	440
MV97	0,2946	380

Bandinių paviršiaus morfologija buvo vaizdinama skenuojančiu elektronų mikroskopu. Vieno iš bandinių paviršiaus morfologija pavaizduota 18 pav. Paveiksle matosi chaotiškai išsidėstę kristalitai, atskirti tarpkristalitinėmis sritimis (*ang. grain boundaries*). Vidutinis kristalitų dydis (skersmuo) buvo apie 70 nm.



18 pav. Nanostruktūrizuotų LSMO sluoksnių SEM nuotrauka

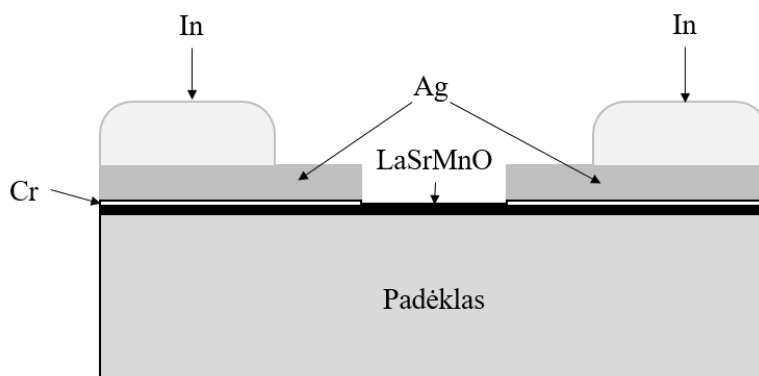
### 2.3. LSMO bandinių gamyba

Po sluoksnių analizės jie buvo supjaustomi į  $\sim(1-2)$  mm<sup>2</sup> dydžio gabaliukus. Elektrinių savybių tyrimams buvo suformuojami 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 (ji turi būti žymiai mažesnė už sluoksniu varžą). Kontaktai taip pat turi turėti gerą sukibimą su manganito sluoksniu. Be to, prie kontaktų turi būti lengvai lituojami prijungimo laidai. Dar vienas svarbus kontaktų parametras yra jų geometrija. Nuo jos priklauso bandinių varža, srovės tankis bei elektrinio lauko stipris bandinyje.



Kontaktai buvo formuojami, nusodinant sidabrą vakuume. Geros adhezijos užtikrinimui prieš nusodinant sidabrą bandinių paviršius buvo valomas naudojant joninį ėsdinimą argono plazmoje bei nusodinant ploną Cr pasluoksnį. Kontaktų formavimas buvo atliekamas naudojant mechaninį trafaretą. Naudojamas trafaretas – tai 50 µm metalinė juostelė uždengianti sluoksnio dalį. Ėsdinimas ir kontaktų nusodinimas buvo atliekamas, naudojant vakuuminį įrenginį VUP-5.

Po kontaktų nusodinimo bandiniai išimami iš trafaretų laikiklio ir atkaitinami vieną valandą Ar atmosferoje, esant 450 °C temperatūrai. Tokiu būdu pagaminti kontaktai turėjo gerą adheziją su sluoksniu ir žemą kontakcinę varžą. Ji buvo 1000 kartų mažesnė už bandinio varžą. Pagamintų kontaktų plotas buvo apie 0,5 x 0,9 mm<sup>2</sup>, o atstumas tarp kontaktų ~50 µm. Prieš atliekant elektrinius matavimus, prie bandinių buvo lituojami sidabriniai laidai. Bandinio nuotrauka ir kontaktų formavimo schema parodyta 19 paveiksle.

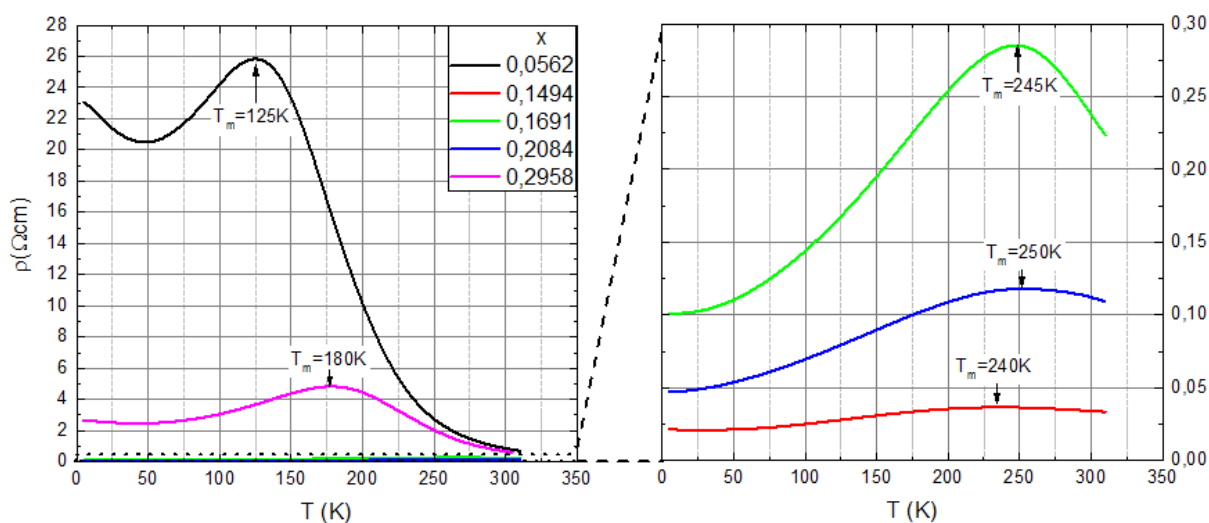


19 pav. Kontaktų formavimo struktūrinė schema.

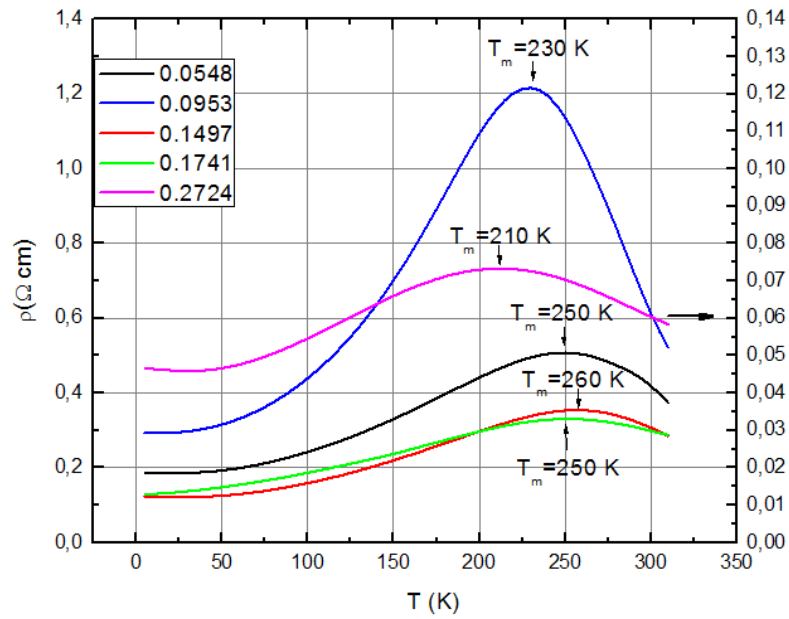
### 3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

#### 3.1. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1+y}\text{O}_{3+\delta}$ sluoksnių temperatūrinės charakteristikos

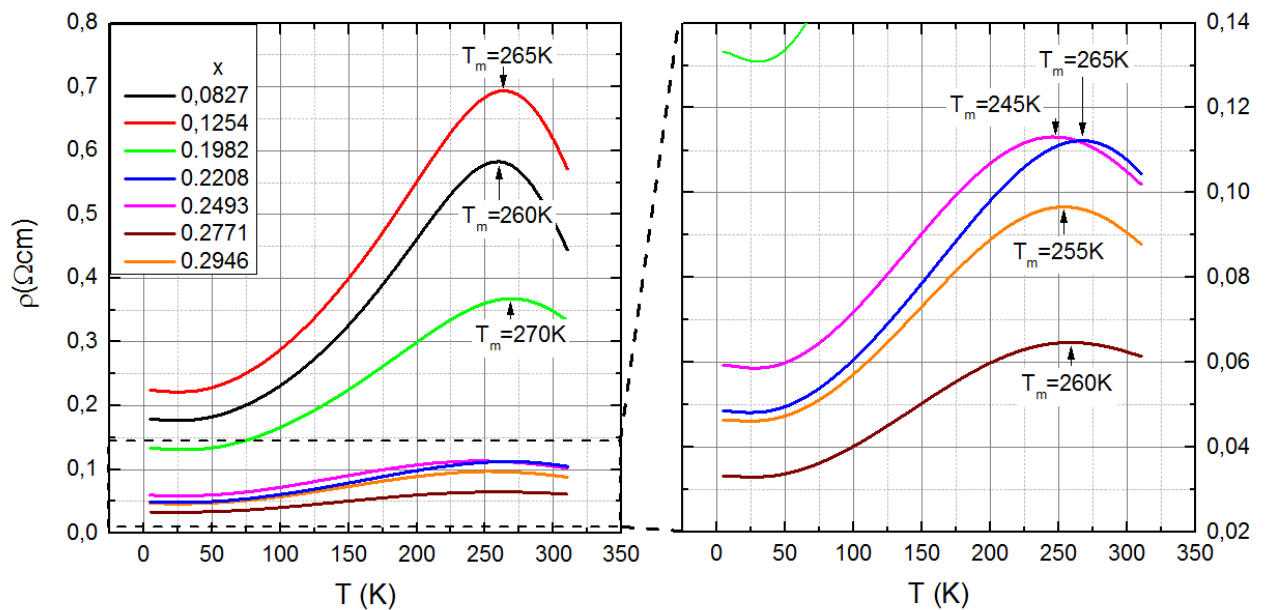
Tiriamų sluoksnių savitosios varžos priklausomybės nuo temperatūros pavaizduotos 20 - 22 pav. Matyti, kad sluoksniams būdingas fazinis virsmas iš paramagnetinės į feromagnetinę būseną. Temperatūros ties kuria įgyjama maksimali savitosios varžos vertė  $T_m$  priklausomybės nuo Sr sudėties  $x$  atidėtos 22 pav. Rezultatai pateikti bandiniams, kurių mangano perteklius  $y=0,05; 0,1; 0,15$ . Kaip parodyta ankstesniuose tyrimuose [17, 18], ši priklausomybė turi maksimumą ties apytiksliai  $x=0,18 - 0,2$  Sr chemine sudėtimi. Naujai ištirti bandiniai, kurių  $y=0,1$ , šį maksimumą turi ties apytiksliai  $x=0,15$ , o tie, kurių  $y=0,05$  – ties  $x=0,21$ . Visi tirti bandiniai fazinį virsmą išreiškia ties labai mažomis Sr koncentracijomis (0,05), kas nebūdinga stecheometriniam bandiniams (jiems fazinis virsmas stebimas, kai  $x>0,15$ ).



20 pav. Savitosios varžos temperatūrinė priklausomybė, esant  $y=0,05$  mangano pertekliui ir skirtingiems Sr legiravimo laipsniams  $x$ .

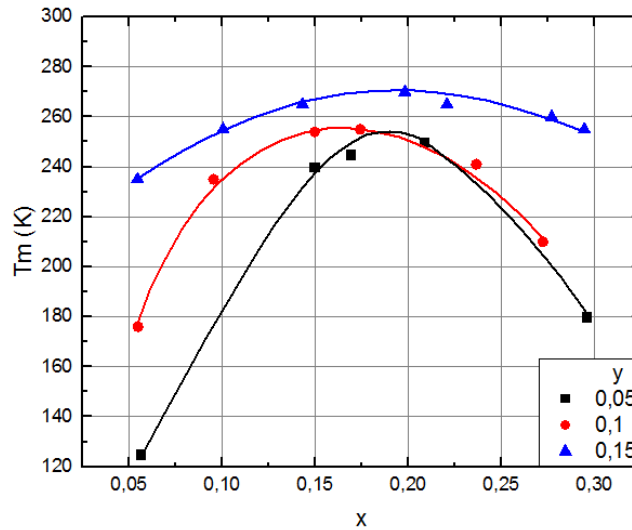


21 pav. Savitosios varžos temperatūrinė priklausomybė, esant  $y=0,1$  mangano pertekliui ir skirtingiems Sr legiravimo laipsniams  $x$ .



22 pav. Savitosios varžos temperatūrinė priklausomybė, esant  $y=0,15$  mangano pertekliui ir skirtingiems Sr legiravimo laipsniams  $x$ .

Dėl bandinių nestecheometriškumo, įvedus mangano perteklių, atsiranda La vakansijos, kurios sąlygoja  $Mn^{4+}$  susidarymą [17], o tai nulemia didesnę  $Mn^{4+}/Mn^{3+}$  santykį kaip ir esant didesniam legiravimo Sr laipsniui.



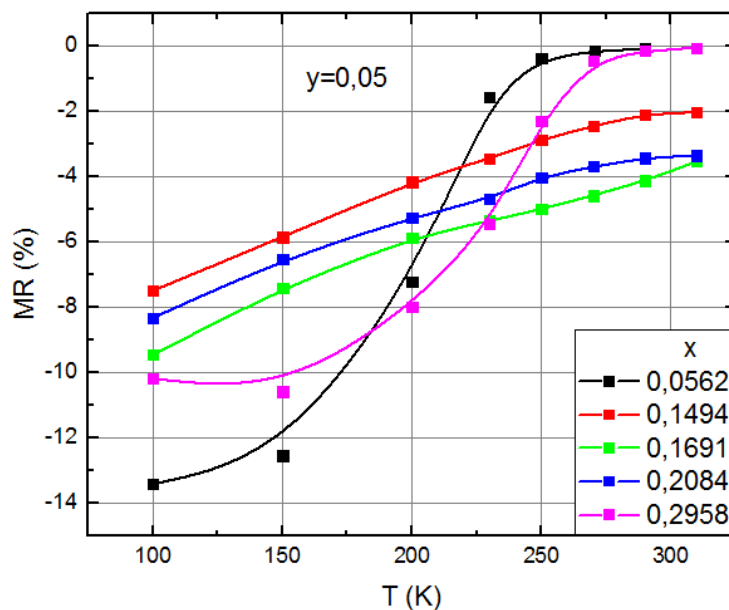
23 pav. Temperatūros ties maksimalia varža priklausomybė nuo sluoksnio sudėties  $x$ , esant skirtingiems  $y$ .

### 3.2. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1+y}\text{O}_{3+\delta}$ sluoksnių magnetovarža silpname magnetiniame lauke

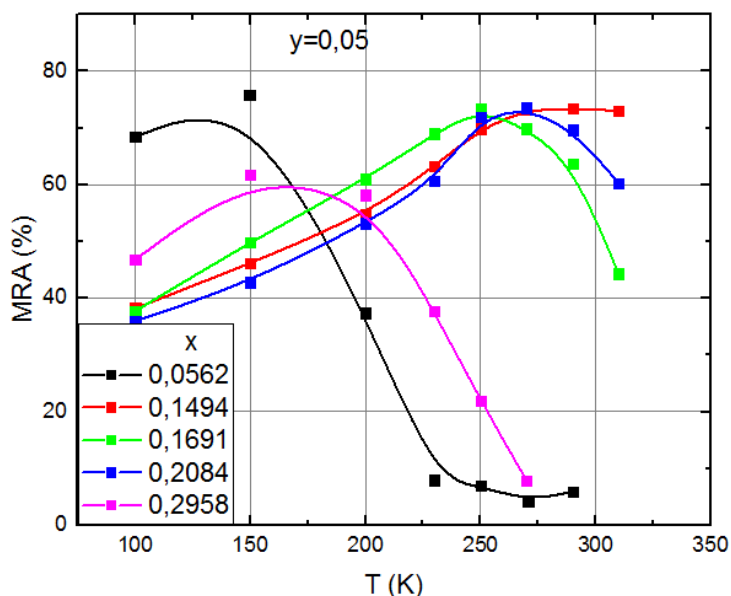
Magnetovaržos priklausomybės nuo magnetinio lauko indukcijos 0,7 T magnetiniame lauke yra apibendrintos 24, 26 ir 28 pav. atitinkamai kiekvienam  $y$ , o 25, 27 ir 29 pav. atvaizduotos tų bandinių magnetovaržos anizotropijos priklausomybės.

Bandiniuose, kurių  $y=0,05$ , aiškiai išsiskiria du bandiniai, kurių  $x=0,0562$  ir  $0,2958$ , t.y. kraštutinės  $x$  vertės. Kaip matyti iš 24 pav., jie turėjo didžiausią magnetovaržą žemose temperatūrose, o kambario temperatūroje ji buvo artima 0. Temperatūrų ruožas, kuriame magnetovarža buvo didžiausia, apytiksliai atitinka šių dviejų bandinių maksimalios varžos temperatūrą  $T_m$  ir žemesnių temperatūrų sritį. Ši tendencija dar geriau matosi 25 pav., magnetovaržos anizotropijos nuo temperatūros priklausomybėse, kur visų tirtų bandinių su  $y=0,05$  maksimali anizotropija sutampa su tų bandinių  $T_m$  (20 pav.). Panaši tendencija matoma kitiems bandiniams kurių  $y=0,1$  ir  $0,15$  (27 pav., 29 pav.).

Kambario temperatūroje didžiausią magnetovaržą turėjo tie bandiniai, kurių  $T_m$  vertės yra arčiausiai šios temperatūros. Tai bandiniai kurių  $x=0,1691$  ir  $x=0,2084$ .



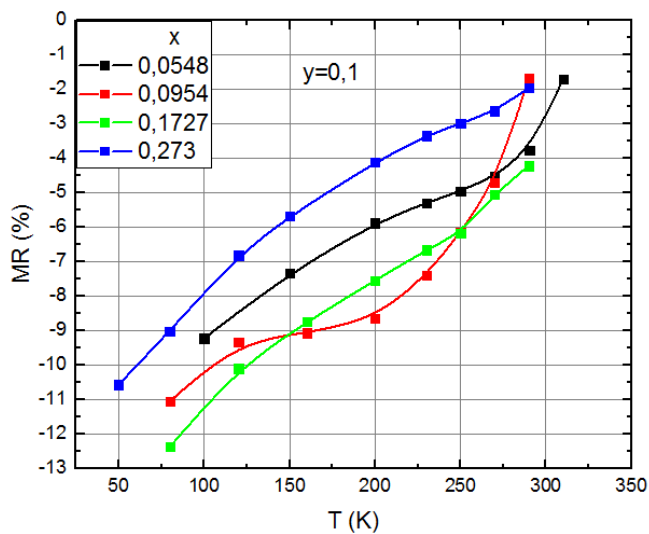
24 pav. Magnetovaršos 0,7 T magnetiniame lauke temperatūrinė priklausomybė, esant  $y=0,05$  mangano pertekliui ir skirtingiems Sr legiravimo laipsniams  $x$ .



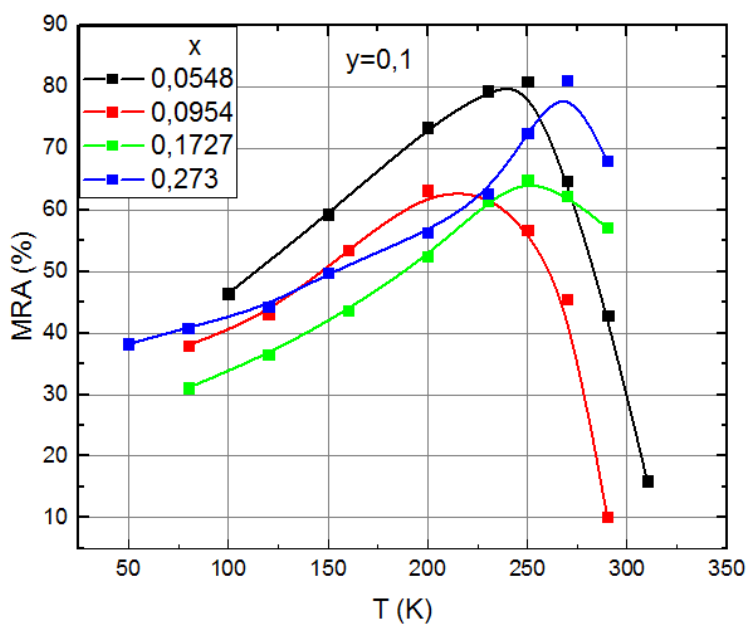
25 pav. Magnetovaršos anizotropijos 0,7 T magnetiniame lauke temperatūrinė priklausomybė, esant  $y=0,05$  mangano pertekliui ir skirtingiems Sr legiravimo laipsniams  $x$ .

Iš gautų rezultatų matome, kad magnetovarža absoliutine verte didėja, mažėjant temperatūrai, kai magnetinės indukcijos vertė yra fiksuota (0.7 T). Nors magnetovaršos priklausomybės nuo temperatūros tendencijos yra panašios bandiniams su skirtingu mangano pertekliumi  $y$ , bandiniai, kurių  $y=0,1$  ir  $0,15$  turi didžiausią magnetovaržą (žr. 26 pav. ir 28 pav.) ties tais Sr legiravimo laipsniais  $x$ , kurie atitinka maksimalaus  $T_m$  sritį (23 pav.). Tuo tarpu bandinių, kurių mangano perteklius mažiausias ( $y=0,05$ ), didžiausia magnetovarža pasiekama ties kraštiniais

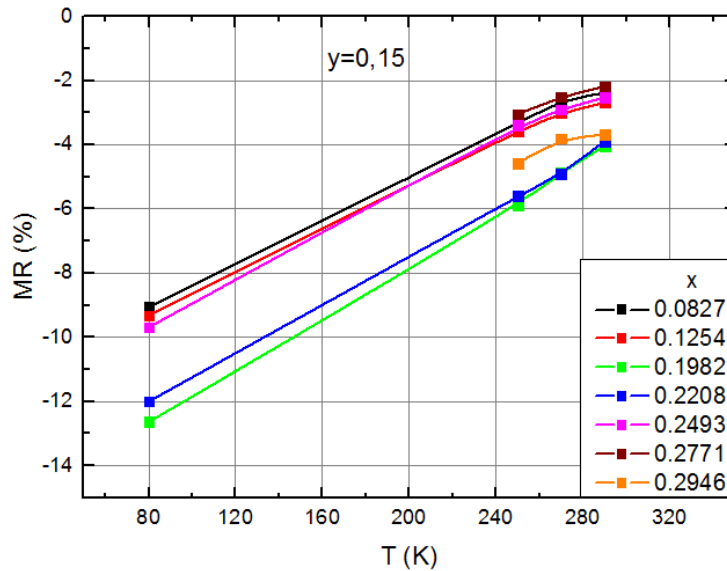
legiravimo Sr laipsniais ( $x = 0,0562; 0,2958$ ). Tai galima būtų paaiškinti didele šių sluoksnių savitąja varža ( $\rho_m$  atitinkamai  $26 \Omega\text{cm}$  ir  $5 \Omega\text{cm}$ ), palyginus su kitais bandiniais, kurių  $\rho_m < 1 \Omega\text{cm}$ .



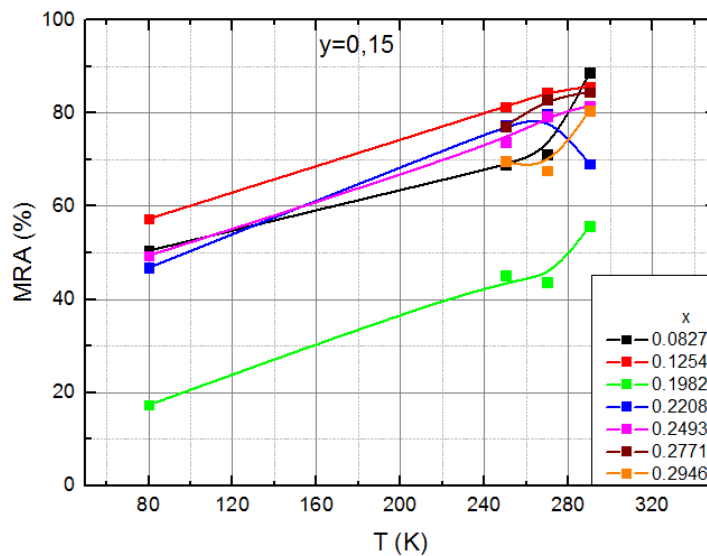
26 pav. Magnetovaršos 0,7 T magnetiniame lauke temperatūrinė priklausomybė, esant  $y=0,1$  mangano pertekliui ir skirtingiems Sr legiravimo laipsniams  $x$ .



27 pav. Magnetovaršos anizotropijos 0,7 T magnetiniame lauke temperatūrinė priklausomybė, esant  $y=0,1$  mangano pertekliui ir skirtingiems Sr legiravimo laipsniams  $x$ .

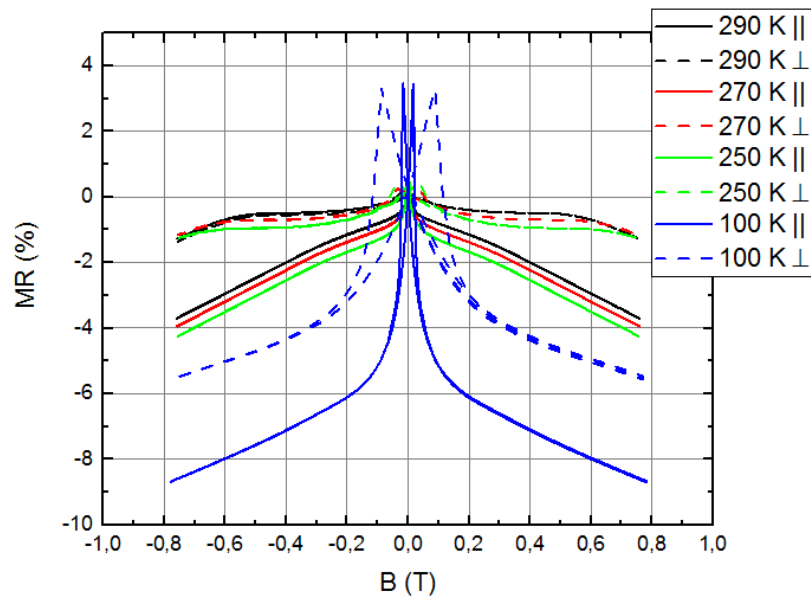


28 pav. Magnetovaržos 0,7 T magnetiniame lauke temperatūrinė priklausomybė, esant  $y=0,15$  mangano pertekliui ir skirtingiems Sr legiravimo laipsniams  $x$ .

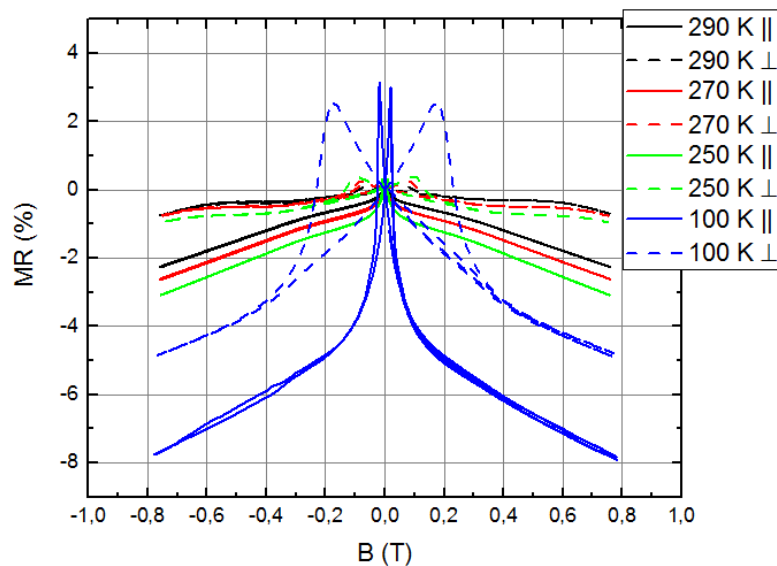


29 pav. Magnetovaržos anizotropijos 0,7 T magnetiniame lauke temperatūrinė priklausomybė, esant  $y=0,15$  mangano pertekliui ir skirtingiems Sr legiravimo laipsniams  $x$ .

30 – 34 pav. yra pavaizduotos magnetovaržos nuo magnetinio lauko indukcijos priklausomybės ( $\parallel$  - bandinys orientuotas lygiagrečiai magnetiniam laukui,  $\perp$  - bandinys orientuotas statmenai magnetiniam laukui). Priklausomybės yra panašios į stecheometrinių sluoksnių (be mangano pertekliaus) priklausomybes (palyginimui žr., pvz. [13]). Žemose temperatūrose galime aiškiai išskirti silpno lauko LFMR ir stipraus lauko HFMR sritis. LFMR staigus šuolis stebimas iki maždaug 200 mT magnetinio lauko indukcijos vertės, kaip ir sluoksniuose be Mn pertekliaus [13].



30 pav. Magnetovaržos priklausomybė nuo magnetinio lauko indukcijos bandinyje, kurio  $x=0,2084$ ,  $y=0,05$ .

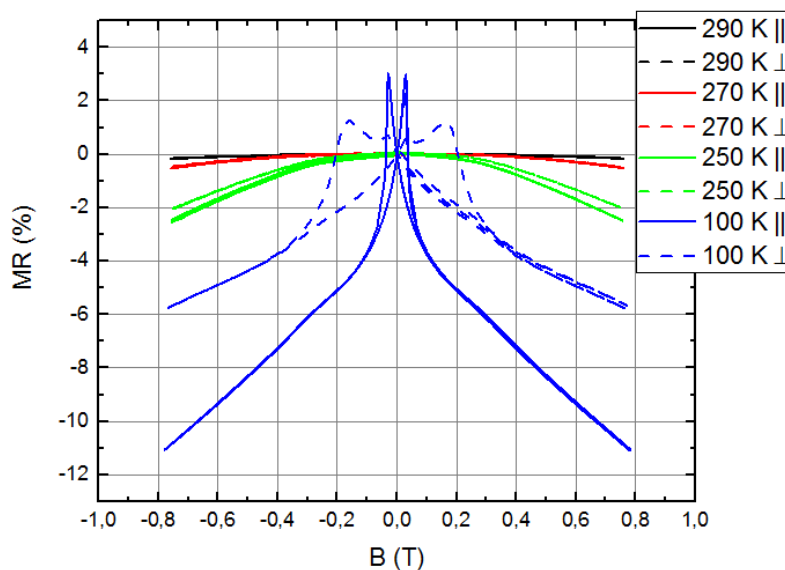


31 pav. Magnetovaržos priklausomybė nuo magnetinio lauko indukcijos bandinyje, kurio  $x=0,1494$ ,  $y=0,05$ .

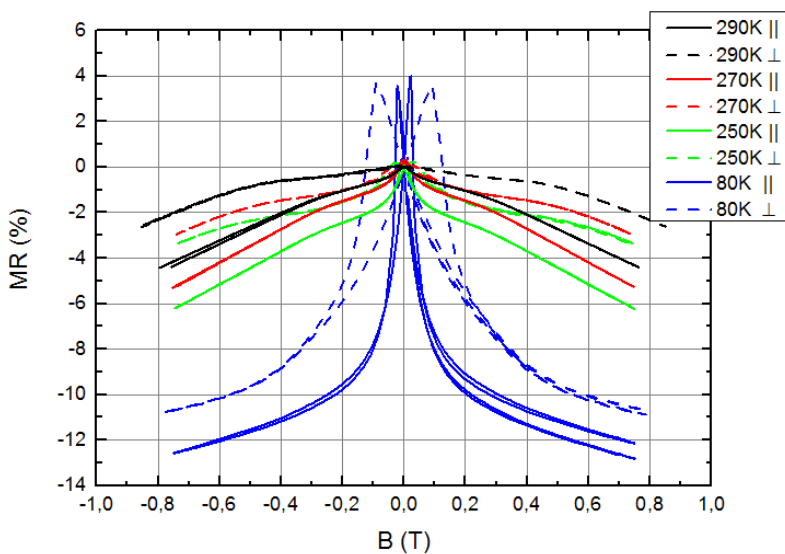
Pažymėtina, kad kai bandinys orientuotas statmenai  $B$ , galima įvertinti demagnetizacijos lauką. Demagnetizacijos efektas, dar vadinamas „formas“ efektu, stebimas labai ploniems sluoksniams [13]. Mūsų tirtų sluoksnių atveju jis lygus magnetinės indukcijos vertei ties kuria pasiekama didžiausia teigiama magnetovarža (žr. 30-34 pav.). Didžiausias demagnetizacijos laukas gaunamas žemose temperatūrose, kai sluoksniai yra feromagnetinėje fazėje ir magnetiniame lauke yra įmagnetinti. Demagnetizacijos laukas yra svarbus parametras kuriant magnetinio lauko jutiklius iš manganitų sluoksnių, jautriui, nes kol sluoksnis permagnetinamas, esant statmenam magnetiniam



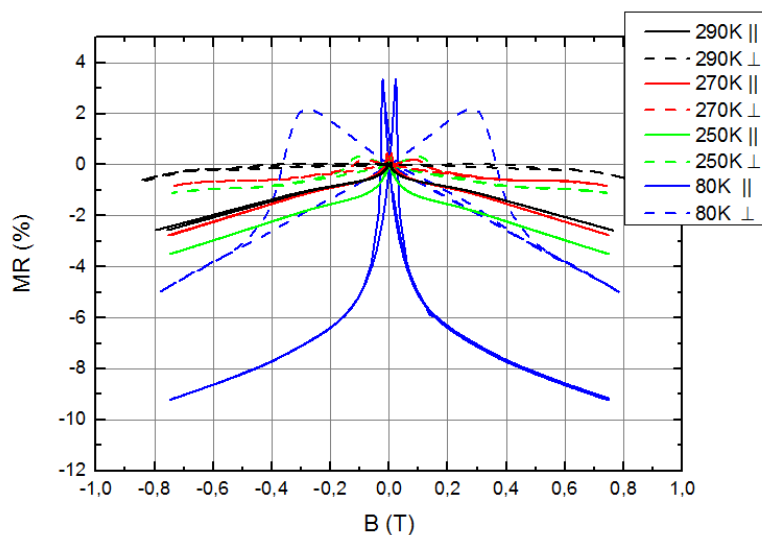
laukui, jo magnetovarža silpnuose magnetiniuose laukuose yra maža ir jutiklis nejautrus magnetiniam laukui. Mažiausiu demagnetizacijos lauku (punktyrinė linija) pasižymėjo sluoksniai, kurių legiravimo laipsnis  $x$  buvo artimas maksimalios  $T_m$  legiravimui (22 pav.). Šių bandinių demagnetizacijos laukas nesiekia 0,2 T (29, 32 pav.), o bandinių, kurių  $x$  yra toli nuo maksimalios  $T_m$  vertės, demagnetizacijos laukas siekia arba viršija 0,2 T (30, 31, 33 pav.). Kaip buvo parodyta [17], demagnetizacijos lauko dydis daro didžiausią įtaką magnetovaržos anizotropijai (aiškiausiai matoma 28 pav. bandinyje, kurio  $x=0,1982$ ,  $y=0,15$ ).



32 pav. Magnetovaržos priklausomybė nuo magnetinio lauko indukcijos bandinyje, kurio  $x=0,2958$ ,  $y=0,05$ .

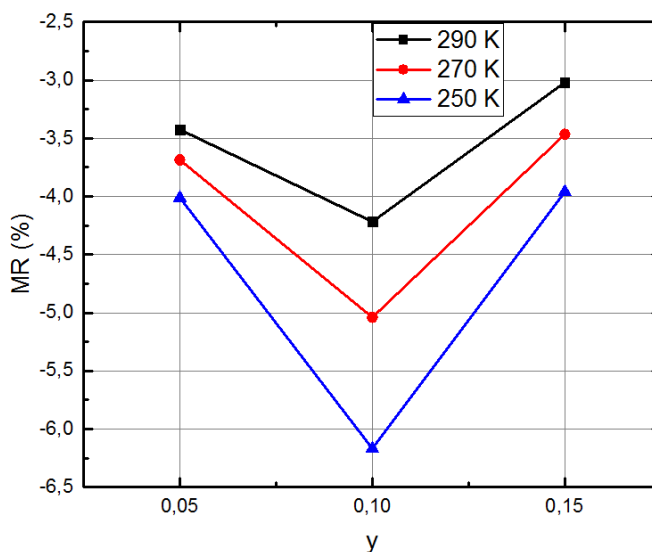


33 pav. Magnetovaržos priklausomybė nuo magnetinio lauko indukcijos bandinyje, kurio  $x=0,1982$ ,  $y=0,15$ .



34 pav. Magnetovaržos priklausomybė nuo magnetinio lauko indukcijos bandinyje, kurio  $x=0,0827$ ,  $y=0,15$ .

35 pav. pavaizduota magnetovaržos priklausomybė nuo mangano pertekliaus  $y$ , bandinių Sr legiravimo laipsniui  $x$  esant arti maksimalios  $T_m$  vertės ( $x=0,2$ ). Matome, kad temperatūrų ruože 250 – 290 K didžiausią magnetovaržą turi bandiniai, kurių  $y=0,1$ .

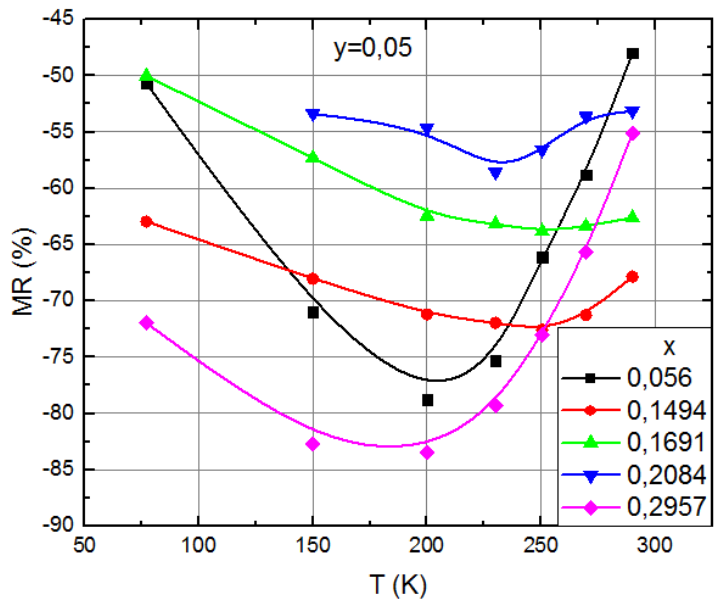


35 pav. Magnetovaržos 0,7 T magnetiniame lauke priklausomybė nuo mangano pertekliaus  $y$ , esant skirtingoms temperatūroms ir Sr legiravimo laipsniui  $x=0,2$ .

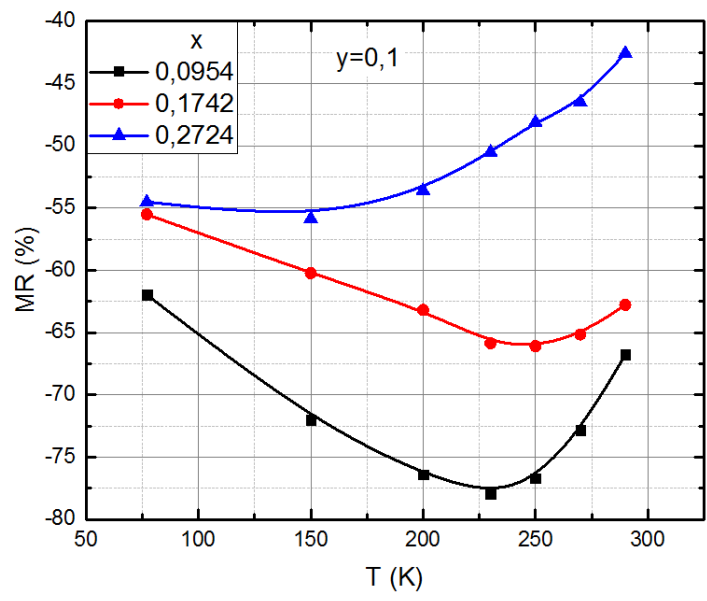
### 3.3. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1+y}\text{O}_{3+\delta}$ sluoksnių magnetovarža stipriame magnetiniame lauke

Visų tirtųjų bandinių magnetovaržos priklausomybės nuo temperatūros esant 20 T stiprumo magnetiniam laukui yra atvaizduotos 36 – 38 pav. Galime pastebėti, kad beveik visų bandinių

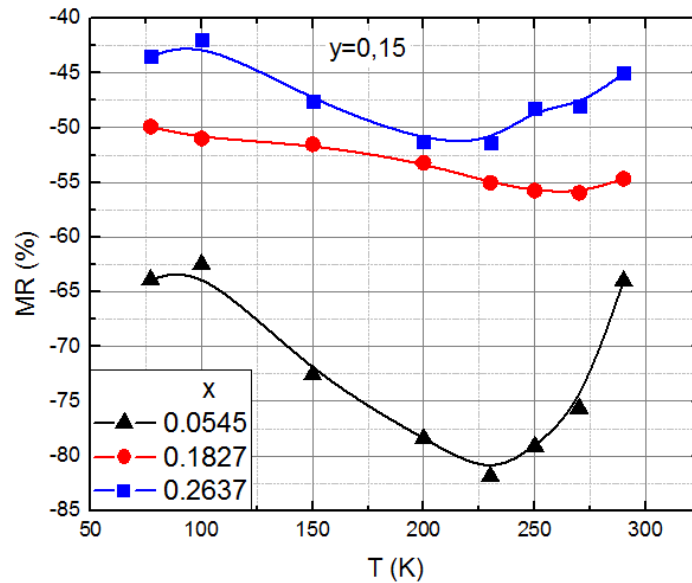
magnetovaržos maksimumo temperatūra kurioje jis yra pasiekiamas, koreliuoja su  $T_m$ . Tokią pat tendenciją turi ir bandiniai be Mn pertekliaus (stecheometriniai) [13].



36 pav. Magnetovaržos 20 T magnetiniame lauke temperatūrinė priklausomybė, esant  $y=0,05$  mangano pertekliui ir skirtingiems Sr legiravimo laipsniams  $x$ .



37 pav. Magnetovaržos 20 T magnetiniame lauke temperatūrinė priklausomybė, esant  $y=0,1$  mangano pertekliui ir skirtingiems Sr legiravimo laipsniams  $x$ .

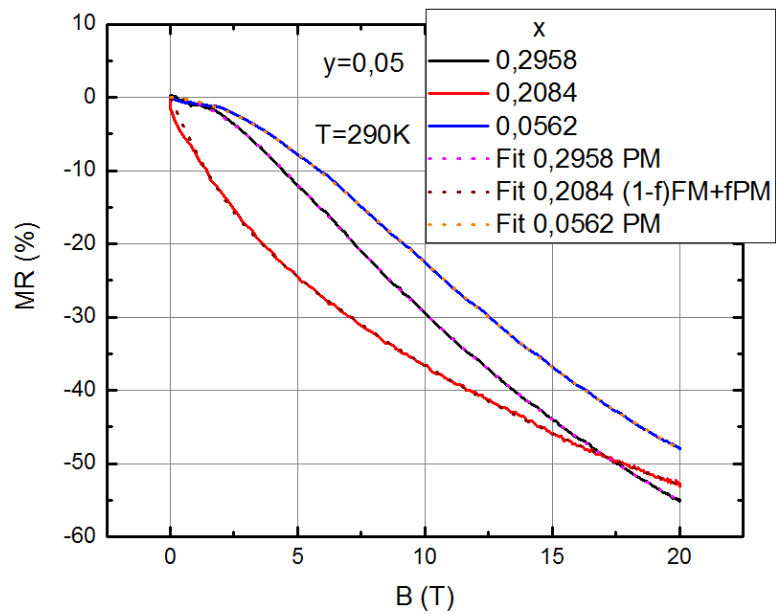


38 pav. Magnetovaržos 20 T magnetiniame lauke temperatūrinė priklausomybė, esant  $y=0,15$  mangano pertekliui ir skirtingiems Sr legiravimo laipsniams  $x$ .

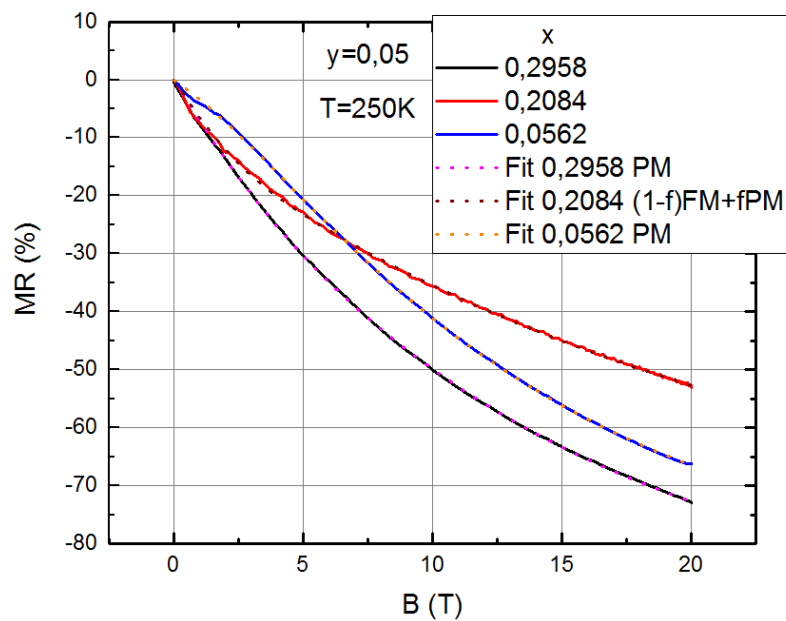
Magnetovaržos priklausomybės nuo magnetinės indukcijos yra atidėtos 39 – 47 pav. temperatūrose, artimose  $T_m$ , bandiniams su visomis tirtomis  $y$  vertėmis. Grafikuose  $x$  vertės yra parinktos artimos maksimaliam  $T_m$  ir dvi kraštutinės vertės. Taip pat šiuose grafikuose šalia eksperimentinių rezultatų yra pateiktos  $MR$  modeliavimo kreivės, gautos naudojant išplėstinį Motto šulinio laidumo modelį (1.5.6). Modeliavimo metu buvo pasirenkamos trys temperatūros, kuriose bandinys būna skirtingose fazėse – paramagnetinėje fazėje ( $PM$ ), feromagnetinėje fazėje ( $FM$ ) ir tarpinėje ( $(1-f)FM+f(PM)$ ).

Gautieji modeliavimo rezultatai visuose bandiniuose ir visose temperatūrose gerai aprašo eksperimentinius rezultatus. Būtų galima išskirti tik vieną bandinį ( $x=0,0562$  ir  $y=0,05$ ), kurio atveju kuo žemesnė temperatūra, tuo didesnį neatitikimą turi modeliavimo rezultatai su eksperimentiniais. Iš visų tirtųjų bandinių šis išsiskyrė tuo, kad jame buvo mažiausias Mn ir Sr kiekis bei jo maksimalios varžos temperatūra  $T_m$  buvo pati žemiausia, o tai galėjo įtakoti jo struktūrinės bei magnetinės savybes, kas ir lėmė išplėstinio Motto šulinio laidumo modelio neatitikimą su eksperimentiniais rezultatais.

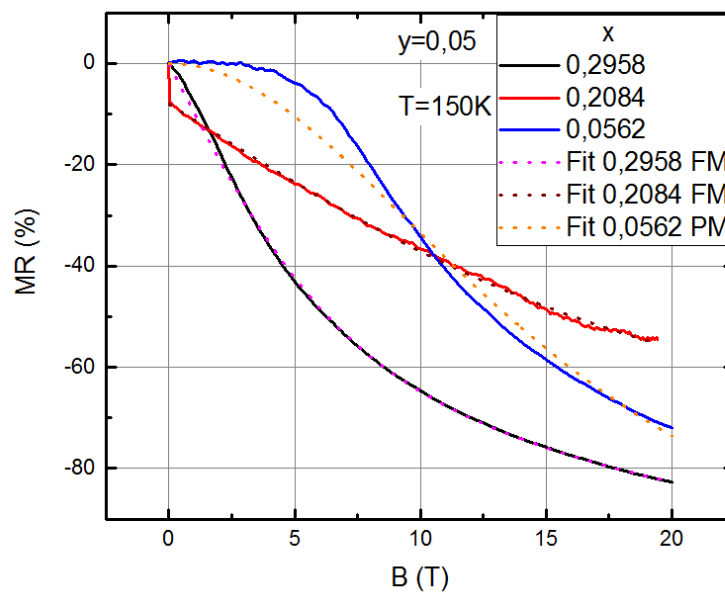
Magnetovaržos kitimo tendencijos yra panašios kaip ir stecheometrinių bandinių atveju be mangano pertekliaus [13]. Žemoje temperatūroje yra aiškiai matoma silpno lauko LFMR sritis, pasižyminti labai staigiu magnetovaržos pokyčiu ties mažos magnetinės indukcijos laukais. Esant stipriems 20 T laukams magnetovarža neįsisotina, kas atitinka polikristalinių sluoksnių savybes.



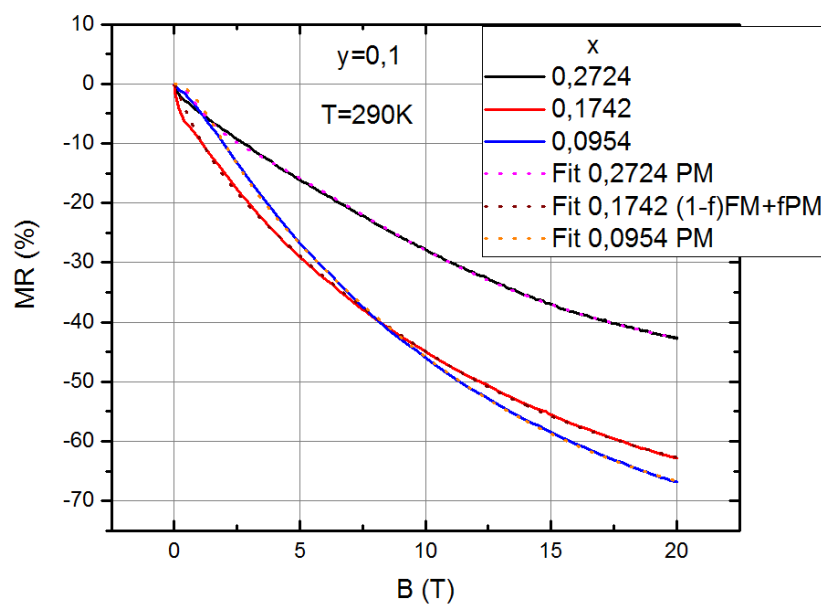
39 pav. Magnetovaržos priklausomybės nuo magnetinio lauko indukcijos esant 290K temperatūrai ir mangano pertekliui  $y=0,05$ .



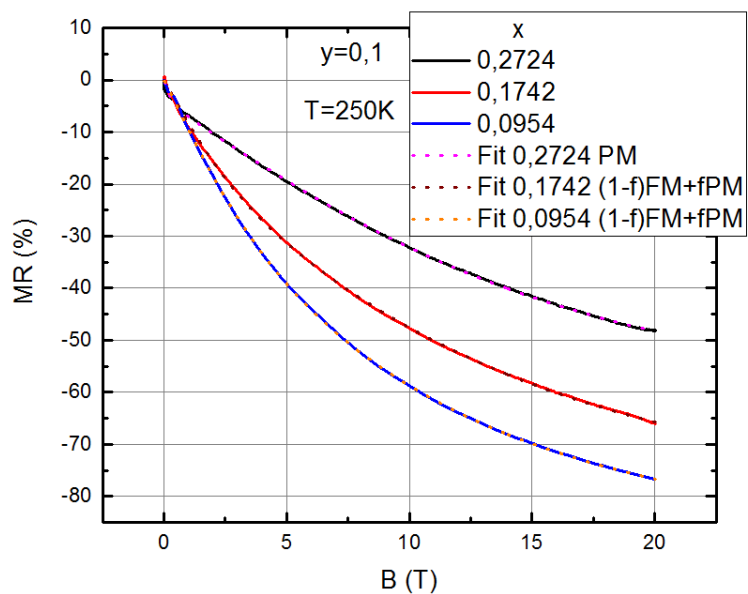
40 pav. Magnetovaržos priklausomybės nuo magnetinio lauko indukcijos esant 250K temperatūrai ir mangano pertekliui  $y=0,05$ .



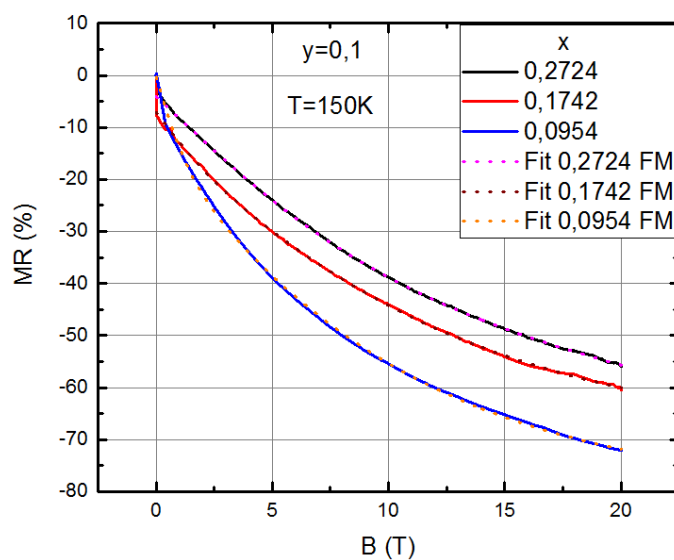
41 pav. Magnetovaržos priklausomybės nuo magnetinio lauko indukcijos esant 150K temperatūrai ir mangano pertekliui  $y=0,05$ .



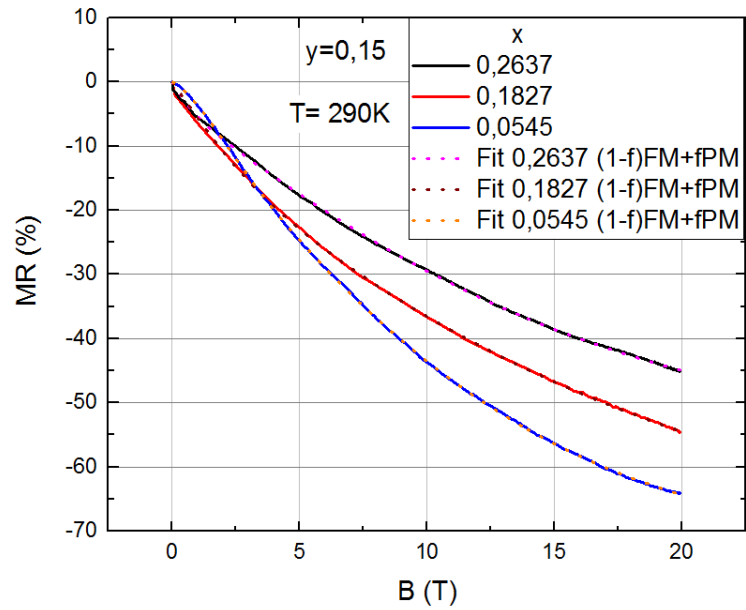
42 pav. Magnetovaržos priklausomybės nuo magnetinio lauko indukcijos esant 290K temperatūrai ir mangano pertekliui  $y=0,1$ .



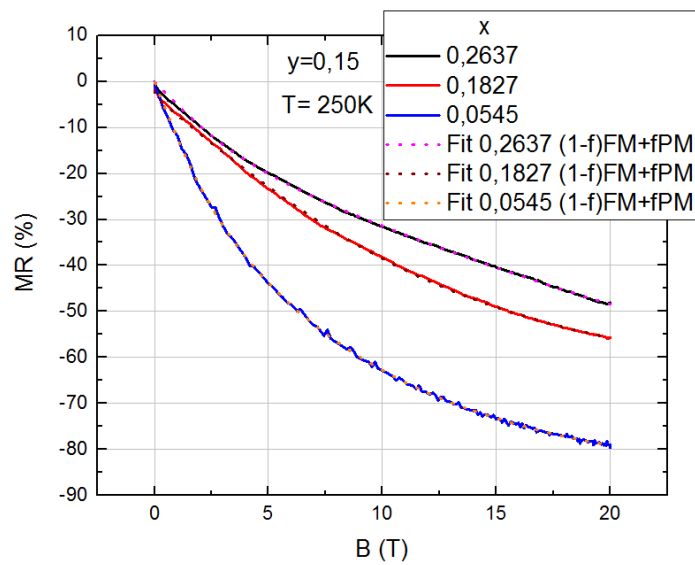
43 pav. Magnetovaržos priklausomybės nuo magnetinio lauko indukcijos esant 250K temperatūrai ir mangano pertekliui  $y=0,1$ .



44 pav. Magnetovaržos priklausomybės nuo magnetinio lauko indukcijos esant 150K temperatūrai ir mangano pertekliui  $y=0,1$ .

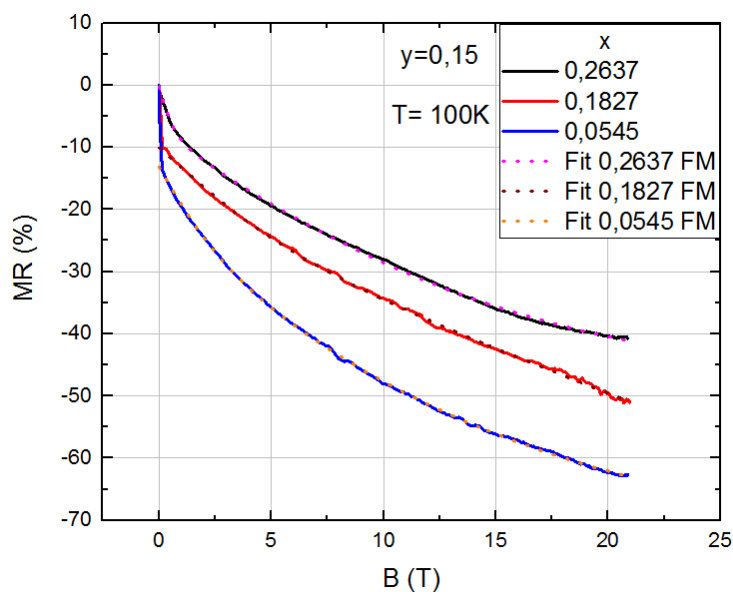


45 pav. Magnetovaržos priklausomybės nuo magnetinio lauko indukcijos esant 290K temperatūrai ir mangano pertekliui  $y=0,15$ .



46 pav. Magnetovaržos priklausomybės nuo magnetinio lauko indukcijos esant 250K temperatūrai ir mangano pertekliui  $y=0,15$ .

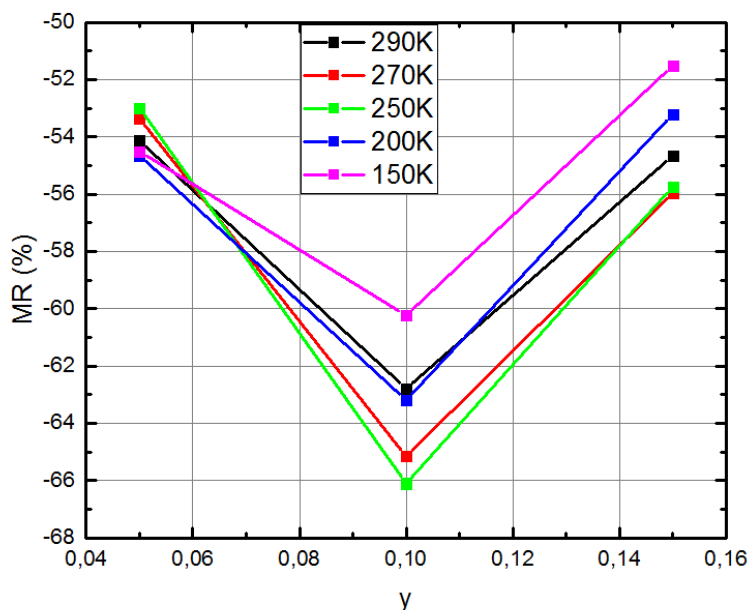




47 pav. Magnetovaržos priklausomybės nuo magnetinio lauko indukcijos esant 100K temperatūrai ir mangano pertekliui  $y=0,15$ .

Iš aprašymo parametrų nustatytos maksimalios magnetinio poliarono sukinių vertės  $J$  (žr. (1.5.6)) yra gana didelės kristalitam ( $\sim 20$ ) ir mažesnės tarpkristalitinėms sritims ( $\sim 6$ ). Laikant mangano magnetinį momentą 2, galima įvertinti, kad kristalitimai ir tarpkristalitinės sritys nanostruktūrizuotuose sluoksniuose magnetiniame lauke elgiasi kaip superparamagnetinė medžiaga [14], kurios orientuoti magnetiniai poliaronai apima maždaug atitinkamai 10 ir 3 Mn jonus kristalitimų ir tarpkristalitinių sričių atveju.

48 pav. pavaizduota magnetovaržos priklausomybė nuo mangano pertekliaus  $y$  20 T magnetiniame lauke. Matosi, kad ši priklausomybė panaši į priklausomybę silpnam lauke (35 pav.) ir turi maksimalią  $MR$  vertę ties  $y=0,1$ . Galima teigti, kad temperatūrų ruože 250 – 290K, esant 0,2 Sr legiravimo laipsniui 0,7 – 20T magnetiniame lauke didžiausią magnetovaržą turi bandiniai, kurių  $y=0,1$ .



48 pav. Magnetovaržos 20 T magnetiniame lauke priklausomybė nuo mangano pertekliaus  $y$ , esant skirtingoms temperatūroms ir Sr legiravimo laipsniui  $x=0,2$ .

Reikia pažymėti, kad kuriant CMR-B-skaliarinius magnetinio lauko jutiklius, matuojančius magnetinės indukcijos vertes nepriklausomai nuo lauko krypties, reikia atsižvelgti į tokių jutiklių veikimo temperatūrą, jautrį magnetiniam laukui bei matavimų tikslumą. Veikimo temperatūrą nulemia fazinio virsmo temperatūra, jautrį – magnetovaržos dydis, o matavimų tikslumui pagrindinę įtaką daro magnetovaržos anizotropija. Apibendrinant gautus rezultatus, magnetinio lauko jutiklių kūrimui tikslinga naudoti LSMO manganitų sluoksnius, kurių legiravimo Sr laipsnis atitinka maksimalią fazinio virsmo temperatūrą ( $x \approx 0,15 - 0,2$ ). Tokių jutiklių veikimo temperatūra bus aukščiausia. Siekiant maksimalaus jautrio ir didžiausio tikslumo, Mn perteklius sluoksniuose turėtų būti 10%, tuo tarpu siekiant padidinti veikimo temperatūros ruožą, reikia naudoti LSMO sluoksnius, kuriuose Mn perteklius sudarytų 15 %.

## Išvados

1. Nanostruktūrizuotuose  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1+y}\text{O}_{3+\delta}$  (LSMO) sluoksniuose su legiravimo laipsniu  $0,05 < x < 0,3$  galima pasiekti fazinį virsmą iš paramagnetinės į feromagnetinę fazę, sudarius sluoksnyje 5%, 10% arba 15% mangano perteklių.
2. Fazinio virsmo temperatūra nanostruktūrizuotuose manganitų sluoksniuose su 5% 10% ir 15% Mn pertekliumi turi maksimumą, esant  $x \approx 0,15 - 0,2$  stroncio legiravimo laipsniui. Sudarius sluoksnyje 15% Mn perteklių, virsmo puslaidininkis-metalas temperatūrą  $T_m$  galima padidinti net 20 K nuo 250 K (beveik stecheometriniam nanostruktūrizuotam LSMO sluoksniui,  $y=0,05$ ) iki 270 K.
3. Nanostruktūrizuotuose LSMO sluoksniuose su 5% 10% ir 15% Mn pertekliumi demagnetizacijos laukas yra mažiausias sluoksniuose, kuriuose Sr legiravimo laipsnis atitinka maksimalios sluoksnio  $T_m$  legiravimo laipsnį, t.y.  $x \approx 0,15 - 0,2$ .
4. Nanostruktūrizuotuose LSMO sluoksniuose su 5% 10% ir 15% Mn pertekliumi magnetovarža neįsisotina magnetiniuose laukuose iki 20 T ir yra didžiausia, kai Mn perteklius 10%.
5. Magnetovaržos priklausomybė nuo temperatūros nanostruktūrizuotuose LSMO sluoksniuose su 5% 10% ir 15% Mn pertekliumi turi maksimumą ties fazinio virsmo temperatūra, kai Sr legiravimo laipsnis yra 0,05 – 0,16. Esant didesniems legiravimo Sr laipsniams,  $MR$  silpnai priklauso nuo temperatūros intervale 80-290 K.
6. Magnetovaržos anizotropija yra mažiausia sluoksniuose, kuriuose Sr legiravimo laipsnis atitinka maksimalios sluoksnio  $T_m$  legiravimo laipsnį, t.y.  $x \approx 0,15 - 0,2$ .
7. Nanostruktūrizuotuose LSMO sluoksniuose su 5% 10% ir 15% Mn pertekliumi magnetovaržos priklausomybę nuo magnetinės indukcijos gerai aprašo modifikuoto Mott'o šulinio laidumo modelis. Iš aprašymo parametrų nustatytos maksimalios magnetinio poliarono sukinio vertės  $J$  parodo, kad kristalitai ir tarpkristalitinės sritys šiuose sluoksniuose magnetiniame lauke elgiasi kaip superparamagnetinė medžiaga.
8. CMR-B-skaliarinių magnetinio lauko jutiklių, matuojančių magnetinės indukcijos vertes nepriklausomai nuo lauko krypties kūrimui tikslinga naudoti LSMO manganitų sluoksnius, kurių legiravimo Sr laipsnis  $x \approx 0,15 - 0,2$ , o Mn perteklius 10-15%.

## Literatūra

1. BALEVIČIUS, S. ŽURAUSKIENĖ, N. STANKEVIČ, V. KERŠULIS, S. PLAUSŠINAITIENĖ, V. „*Nanostructured thin manganite films in megagauss magnetic field*“, Appl. Phys. Lett. 101, 092407 (2012); doi: 10.1063/1.4749820
2. STANKEVIČ, T.; MEDIŠAUSKAS, L.; STANKEVIČ, V.; BALEVIČIUS, S.; ŽURAUSKIENĖ, N.; LIEBFRIED, O.; SCHEIDER, M., “*Pulsed magnetic field measurement system based on colossal magnetoresistance-B-scalar sensors for railgun investigation*”, Rev. Sci. Instrum., vol. 85, pp. 044704-1–044704-5, Apr. 2014.
3. HAGHIRI-GOSNET, A-M; RENARD, J-P, „*CMR manganites: physics, thin films and devices*“, Journal of Physics D: Applied Physics 36 R127–R150, Paris, 2003.
4. TOKURA, Y., „*Critical features of colossal magnetoresistive manganites*“, Reports on Progress in Physics 69 797–851, Tokyo, 2006.
5. GOODENOUGH, J. B., „*Electronic structure of CMR manganites*“, Journal of Applied Physics 81(8), 1998.
6. HAGHIRI-GOSNET, A-M; RENARD, J-P, „*CMR manganites: physics, thin films and devices*“, Journal of Physics D: Applied Physics 36 R127–R150, Paris, 2003.
7. DÖRR, Kathrin, „*Ferromagnetic manganites: spin-polarized conduction versus competing interactions*“, Journal of Physics D: Applied Physics 39 R125–R150, Dresden, 2006.
8. MORRILA-SANTOS, Cassio; SCHREINER, Wido Herwig; LISBOA-FILHO, Paulo Noronha, „*Chemical Deposition of  $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_{3\pm\delta}$  Films on Ceramic Substrates*“, Materials Research 14: 217-221, Bauru, Curitiba, 2011.
9. ZENER, C. „*Interaction between the d-Shell in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure*“, Physics Review Letters 82: 403–405, 1951.
10. SBOYCHAKOV, A. O.; KUGEL, K. I.; RAKHMANOV, A. L. „*Jahn-Teller distortions and phase separation in doped manganites*“, Physical Review B 74: 014401, 2006.
11. INOUE, J.; MAEKAWA, S. „*Theory of tunneling magnetoresistance in granular magnetic films*“, Physical Review B 53(18), 1996.
12. LEE, S.; HWANG, H. Y.; SHRAIMAN, B. I.; RATCLIFF II, W. D.; CHEONG, S-W. „*Inter-grain Magnetoresistance via Second-Order Tunneling in Perovskite Manganites*“, Physical Review Letters 82(22), 1999.
13. KERŠULIS, Skirmantas, „*Magnetinio ir elektrinio lauko efektai polikristaliniuose  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  sluoksniuose*“, daktaro disertacija, Vilnius: VGTU leidykla TECHNIKA 1723-M, ISBN 978-9955-28-545-8, 2010.

14. WAGNER, P. H.; METLUSHKO, V.; TRAPPENIERS, L.; VANTOMME, A.; VANACKEN, J.; KIDO, G.; MOSHCHALOV, V. V.; BRUYNSERAEDE, Y. „*Magnetotransport in epitaxial thin films of the magnetic perovskite Pr<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub>*“, Physical Review B 55(6), 1997.
15. HWANG, H. Y.; CHEONG, S-W.; ONG, N. P.; BATLOGG, B. „*Spin-polarized intergrain tunneling in La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>*“, Physical Review Letters 77(10), 1996.
16. KITAGAWA, M.; CHOI, K.K.; NAKANO, K.; YAMAZAKI, Y., „*Effect on Mn nonstoichiometry on magnetoresistive properties of La-Sr-Mn-O thin films*“, J. Magn. Soc. Japan 22 1090-1093, Tokyo, 1998.
17. VILKAITIS, M. „*Nanostruktūrizuotų La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Mn<sub>1+y</sub>O<sub>3+ρ</sub> sluoksnių su mangano pertekliumi elektrinio laidumo tyrimas*“, Mokslinio tiriamojo darbo ataskaita, Vilnius, 2016
18. VILKAITIS, M. „*Nanostruktūrizuotų La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Mn<sub>1+y</sub>O<sub>3+ρ</sub> sluoksnių su mangano pertekliumi magnetovaržos tyrimas*“, Magistratūros studijų mokslinės tiriamosios praktikos ataskaita, Vilnius, 2017

# Santrauka

Martynas Vilkaitis

## NANOSTRUKTŪRIZUOTŲ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1+y}\text{O}_{3+\delta}$ SLUOKSNIŲ SU MANGANO PERTEKLIUMI ELEKTRINIO LAIDUMO IR MAGNETOVARŽOS TYRIMAS

Šio darbo metu buvo ištirtos nanostruktūrizuotų  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1+y}\text{O}_{3+\delta}$  (LSMO) sluoksnių su mangano pertekliumi elektrinio laidumo ir magnetovaržos priklausomybės nuo magnetinio lauko stiprio, temperatūros, legiravimo stronciu laipsnio  $x$  ir mangano pertekliaus  $y$ . Sluoksniai buvo užauginti impulsiniu injekciniu MOCVD metodu, naudojant polikristalinius  $\text{Al}_2\text{O}_3$  padėklus, esant  $750\text{ }^\circ\text{C}$  padėklo temperatūrai. Sluoksnių storis buvo 380- 440 nm. Buvo ištirti sluoksniai, kurių legiravimo Sr laipsnis  $x$  kito nuo 0,05 iki 0,295, esant pastoviam mangano pertekliui  $y=0,05$ ; 0,10; 0,15. Buvo parodyta, kad LSMO sluoksniuose su Mn pertekliumi galima pasiekti fazinį virsmą iš paramagnetinės į feromagnetinę fazę, kai legiravimo Sr laipsnis  $0,05 < x < 0,3$ . Nustatyta, kad fazinio virsmo temperatūra LSMO sluoksniuose su 5%, 10% ir 15% Mn pertekliumi pasiekia maksimumą, esant  $x \approx 0,15 - 0,2$ , o sudarius sluoksnyje 15 % Mn perteklių, virsmo temperatūrą  $T_m$  galima padidinti net 20 K nuo 250 K (beveik stecheometriniam nanostruktūrizuotam LSMO sluoksniui,  $y=0,05$ ) iki 270 K. Ištyrus nanostruktūrizuotų LSMO sluoksnių su 5% 10% ir 15% Mn pertekliumi magnetovaržą, nustatyta, kad ji maksimali ties fazinio virsmo temperatūra, neįsisotina magnetiniuose laukuose iki 20 T ir yra didžiausia sluoksniams, kurių Mn perteklius 10 %. Magnetovaržos anizotropija yra mažiausia sluoksniuose, kuriuose Sr legiravimo laipsnis atitinka maksimalios sluoksnio  $T_m$  legiravimo laipsnį, t.y.  $x \approx 0,15 - 0,2$ . Parodyta, kad nanostruktūrizuotuose LSMO sluoksniuose su 5% 10% ir 15% Mn pertekliumi magnetovaržos priklausomybę nuo magnetinės indukcijos gerai aprašo modifikuoto Mott'o šulinio laidumo modelis. Iš gautų rezultatų padaryta išvada, jog CMR-B-skaliarinių magnetinio lauko jutiklių, matuojančių magnetinės indukcijos vertes nepriklausomai nuo lauko krypties, kūrimui tikslinga naudoti LSMO manganitų sluoksnius, kurių legiravimo Sr laipsnis  $x \approx 0,15 - 0,2$ , o Mn perteklius 10-15 %.

# Summary

Martynas Vilkaitis

## INVESTIGATION OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND MAGNETORESISTANCE OF NANOSTRUCTURED $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1+y}\text{O}_{3+\delta}$ FILMS WITH MANGANESE EXCESS

In this work the electrical conductivity and magnetoresistance of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1+y}\text{O}_{3+\delta}$  (LSMO) films with manganese excess  $y$  was investigated in a wide temperature range (5-310 K) with varying doping concentrations of Strontium  $x$ . The films were deposited at a temperature of 750 °C on a polycrystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate using PI MOCVD technique. The Sr content  $x$  was changed from 0,05 to 0,295, while keeping manganese excess constant:  $y=0.05; 0.10; 0.15$ . It was shown that LSMO films with Mn excess exhibit a phase transition from paramagnetic to ferromagnetic state with Sr doping concentration  $0.05 < x < 0.3$ . It has been found that the phase transition temperature in LSMO films with 5%, 10% and 15% Mn excess reaches a maximum at  $x \approx 0.15 - 0.2$ , and by inducing a 15% Mn excess the transition temperature  $T_m$  can be increased by 20 K from 250 K to 270 K. By investigating the magnetoresistance of LSMO films with 5%, 10% and 15% Mn excess it has been found that it has a maximum at the phase transition temperature, it doesn't saturate in the magnetic fields up to 20 T, and it is largest in films with 10% Mn excess. The anisotropy of the magnetoresistance is lowest in films with Sr doping level, which coincides with the doping of the maximum  $T_m$  in the film, i.e.  $x \approx 0.15 - 0.2$ . It was shown that in nanostructured LSMO films with 5%, 10% and 15% Mn excess the magnetoresistance dependency of the magnetic induction can be well fitted by the modified Mott's variable-range hoping model. From the analysis of the obtained results it was concluded, that for the development of the CMR-B-scalar magnetic field sensors, which measure the magnetic induction values independently on the field orientation, it is appropriate to use LSMO films with Sr doping concentration of  $x \approx 0.15 - 0.2$  and Mn excess of 10-15%.

## **Padėka**

Autorius dėkoja prof. dr. Nerijai Žurauskienei, dr. Skirmantui Keršuliui ir doc. dr. Voitech Stankevič už suteiktas sąlygas ir vertingus patarimus atliekant šį darbą.