

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

IRINA ČERNIUKĖ

**MANGANITŲ IR ORGANINIŲ PUSLAIDININKIŲ
PLONASLUOKSNIŲ DARINIŲ
GAMINIMAS IR TYRIMAS**

Daktaro disertacija
Technologijos mokslai, medžiagų inžinerija (08T)

Vilnius, 2016

Disertacija rengta 2007 – 2015 metais Fizinių ir technologijos mokslų centre.

Mokslinis vadovas - doc. dr. Bonifacas Vengalis (Fizinių ir technologijos mokslų centras, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T).

TURINYS

Sutartinių terminų sąrašas.....	6
IVADAS	8
1. LITERATŪROS APŽVALGA	18
1.1 Retųjų žemių manganitai ir jų savybės.	18
1.1.1 Kristalinė manganitų sandara.	18
1.1.2 Lantano manganitų elektroninės struktūros ypatumai.....	19
1.1.3 Dviguba pamaininė sąveika.....	20
1.1.4 Mangano oksidų fazinės diagramos.	21
1.1.5 Elektrinės manganitų savybės.	23
1.1.6 Milžiniškosios magnetovaržos reiškinys manganituose.....	24
1.1.7 Polikristaliniai manganitai. Silpno lauko magnetovaržos reiškinys.....	26
1.2 Plonasluoksniai manganitų dariniai ir jų panaudojimas.	28
1.3 Organinė spintronika.....	32
1.3.1 Organiniai puslaidininkiai ir jų savybės.	33
1.3.2 Hibridiniai organiniai-neorganiniai dariniai ir jų savybės.	34
1.3.3 Organinės magnetovaržos reiškinys.	35
2. BANDINIŲ PARUOŠIMAS IR TYRIMO METODAI	38
2.1 Manganitų plonųjų sluoksnių ir darinių gaminimas.	38
2.1.1 Magnetroninis dulkinimas.	38
2.1.2 Keraminių taikinių gaminimas.	40
2.1.3 Naudoti padėklai ir jų paruošimas.....	41
2.1.4 Elektrodo gaminimas.....	43
2.2 Organinių puslaidininkių sintezė ir jų plonųjų sluoksnių gaminimas. 43	
2.2.1 Naftaleno diimido grupės organinių junginių sintezė.	43
2.2.2 Perimidino grupės organinių junginių sintezė.....	45
2.2.3 Organinių puslaidininkių plonųjų sluoksnių gaminto technologijos.	47

2.2.3.1	Tirpalo skleidimo technologija.....	47
2.2.3.2	Terminio garinimo technologija.....	49
2.2.4	Padėklai, jų pasirinkimas ir paruošimas.....	51
2.3	Plonųjų sluoksnių kristalinės sandaros ir paviršiaus kokybės tyrimai.	52
2.3.1	Kristalinės sandaros tyrimas naudojant Rentgeno spinduliuotės difrakciją.....	52
2.3.2	Atominių jėgų mikroskopija.....	53
2.3.3	Rastrinė elektronų mikroskopija.....	56
2.3.4	Sluoksnių storio matavimai.....	57
2.4	Elektrinių matavimų metodikos.....	58
2.4.1	Elektrinės varžos ir jos priklausomybės nuo temperatūros ir magnetinio lauko matavimas.....	59
2.4.2	Kontaktinės elektrinės varžos matavimai.....	60
2.4.3	Voltamperinių charakteristikų matavimai.....	61
3.	TEKSTŪRUOTŲ IR POLIKRISTALINIŲ LSMO/MgO(001) SLUOKSNIŲ ELEKTRINĖS VARŽOS IR MAGNETOVARŽOS TYRIMAS	62
3.1	LSMO sluoksnių kristalinė sandara ir paviršiaus morfologija.....	63
3.2	Auginimo temperatūros įtaka LSMO/MgO(001) sluoksnių elektrinėms ir magnetovaržinėms savybėms.....	65
3.3	Silpno lauko magnetovaržos tyrimai polikristaliniuose LSMO/MgO(001) sluoksniuose.....	69
3.4	Polikristalinių LSMO sluoksnių elektrinės varžos modeliavimas....	71
3.5	Polikristalinių LSMO sluoksnių magnetovaržos modeliavimas.....	74
3.6	Fazinis išsisluoksniavimas tarpkristalitinėje srityje ir jo įtaka polikristalinių LSMO sluoksnių elektrinei varžai ir magnetovaržai.....	77
4.	MAŽO PLOTO Ag/LSMO SANDŪRŲ ELEKTRINĖS IR MAGNETOVARŽINĖS SAVYBĖS	82
4.1	Tyrimams naudoti LSMO/MgO(001) sluoksniai ir jų apibūdinimas.	82
4.2	Ag/LSMO sandūrų sudarymas.....	84

4.3	Ag/LSMO kontaktinės varžos tyrimas.....	86
5.	ORGANINIŲ PUSLAIDININKIŲ PLONŲJŲ SLUOKSNIŲ IR JŲ DIODINIŲ DARINIŲ TYRIMAS	94
5.1	Plonųjų organinių junginių sluoksnių apibūdinimas.	94
5.2	Elektrodų sudarymas ir tyrimas.	99
5.3	Hibridinių diodinių darinių elektrinių savybių tyrimas.	101
5.3.1	Diodiniai Ag/(PEPK, FCAND, POANT)/ <i>n</i> , <i>p</i> -Si dariniai.....	101
5.3.2	Diodiniai Ag/(BPBC, EBC)/ <i>n</i> -Si ir Ag/(BPBC, EBC)/STON dariniai.	104
5.3.3	Diodiniai Al/Alq ₃ / <i>n</i> -Si ir Al/Alq ₃ / <i>p</i> -Si dariniai.	105
6.	MANGANITŲ IR ORGANINIO Alq ₃ PUSLAIDININKIO DIODINIAI DARINIAI	110
6.1	Diodiniai dariniai su manganitais.	110
6.2	Diodiniai dariniai, sudaryti iš manganito ir Alq ₃ sluoksnių.....	115
	DISERTACINIO DARBO IŠVADOS	120
	LITERATŪRA	123

Sutartinių terminų sąrašas

AFI – antiferomagnetiniai izoliatoriai;
AFM – atominių jėgų mikroskopija;
Alq₃ – tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum organinis junginys;
BFO – BiFeO₃;
BMR – branduolinis magnetinis rezonansas;
BPBC – perimidino grupės organinis junginys;
CI – orientuotų sukinių izoliatorius;
CMR – milžiniškoji magnetovarža;
DPS – dviguba pamaininė sąveika;
DSC – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija;
EBC – perimidino grupės organinis junginys;
EDS – elektroninė dispersinė spektroskopija;
FCAND – naftaleno diimido grupės organinis junginys;
FERAM – feroelektrinė atmintis;
FI – feromagnetinis izoliatorius;
FM – feromagnetinė fazė;
GMR – gigantiškoji magnetovarža;
HFMR – stipraus lauko magnetovarža;
HOMO – viršutinė užpildyta molekulinė orbitalė;
I – izoliatorius;
I-U – voltamperinė charakteristika;
LCMO – La_{0,67}Ca_{0,33}MnO₃;
LCeMO – La_{0,67}Ce_{0,33}MnO₃;
LBaMO – La_{0,67}Ba_{0,33}MnO₃;
LFMR – silpno lauko magnetovarža;
LMO – LaMnO₃;
LSMO – La_{0,67}Sr_{0,33}MnO₃;
LUMO – žemiausia neužpildyta molekulinė orbitalė;

M, ME – metalas;
 M/LSMO – sandūra tarp metalo ir $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ sluoksnio ($M = \text{Ag}, \text{Al}, \text{In}..$);
 MR – magnetovarža;
 MR_j – sandūros magnetovarža;
 MRAM – magnetinė atmintis;
 MS – magnetroninis dulkinimas;
 OLED – organinis šviestukas;
 OMAR – organinė magnetovarža;
 OP – organinis puslaidininkis;
 PEPK – naftaleno diimido grupės organinis junginys;
 PI – paramagnetiniai izoliatoriai;
 PM – paramagnetinė fazė;
 POANT – naftaleno diimido grupės organinis junginys;
 R – elektrinė varža;
 R_j – sandūros elektrinė varža;
 SEM – rastrinė elektroninė mikroskopija;
 SC – tirpalo skleidimo technologija;
 STO – SrTiO_3 ;
 STON – $\text{SrTiO}_3\langle\text{Nb}\rangle$;
 T_C – Kiuri temperatūra;
 TE – terminio garinimo technologija;
 TGA – termogravimetrijos metodas;
 TMR – tunelinė magnetovarža;
 V_{Ach} – voltamperinė charakteristika;
 XRD – Rentgeno spinduliuotės difrakcija;
 YSZ – $\text{ZrO}_2\langle\text{Y}\rangle$ arba Y_2O_3 (8 mol % ZrO_2);

IVADAS

Temos aktualumas

Šiuo metu daug dėmesio skiriama naujų elektronikos (nanoelektronikos) krypčių: sukinių elektronikos arba spintronikos, molekulinės elektronikos taip pat organinės spintronikos vystymui. Svarbiausias spintronikos tikslas - informacijos įrašymui ir atgaminimui panaudoti ne vien tik elektrono krūvį, bet ir sukinį; tuo tarpu gaminant molekulinės elektronikos prietaisus siekiama panaudoti hibridines sistemas, sudarytas iš neorganinių ir organinių medžiagų.

Spintronikos prietaisų kūrimui reikalingi elektrai laidūs feromagnetikai. Pageidautina, kad jų Kiuri temperatūros T_C vertės būtų aukštesnės už kambario temperatūrą ir kad juose esančių krūvininkų sukiniai feromagnetinėje būsenoje būtų orientuoti. Kaip tik tokios savybėmis pasižymi kai kurie oksidai, pvz., $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$, CrO_2 ir Fe_3O_4 , kurių T_C vertės atitinkamai 370 K, 450 K ir 750 K. Panaudojant minėtas feromagnetines medžiagas, o tiksliau plonuosius jų sluoksnius ir daugiasluoksnius darinius tikimasi sukurti įvairios paskirties magnetinio lauko jutiklius, magnetinės atminties elementus bei jų matricas (MRAM). Elementų permagnetinimas susijęs su mažomis energijos sąnaudomis ir todėl tikimasi, kad magnetinės informacijos įrašymas turėtų būti spartesnis lyginant su elektrono krūvio pakeitimu dabartinėse Si loginėse schemose ar feroelektrinės atminties (FERAM) elementuose.

Svarbiausias šiuolaikinės silicio elektronikos prietaisas yra puslaidininkinis diodas (p - n sandūra) taip pat metalo-puslaidininkio (M-S) sandūra (Šotkio diodas). Tikėtina, kad pakeitus atskirus puslaidininkinius elementus magnetiniais galima būtų praplėsti tradicinių elektronikos prietaisų – diodų, tranzistorių funkcines galimybes ir jų veikimą valdyti ne tik elektriniu, bet ir magnetiniu lauku. Magnetinės atminties elementų gaminimui yra svarbūs daugiasluoksniai dariniai, sudaryti iš dviejų feromagnetinių elektrodų, atskirtų nemagnetiniu sluoksniu arba taip vadinamos tunelinės sukinių sklendės. Tokie dariniai pasižymi tunelinės magnetovaržos (TMR) reiškiniu, t. y. magnetiniame lauke atsiradusiu elektrinės varžos pokyčiu, kuris priklauso nuo

feromagnetinių elektrodų tarpusavio įmagnetėjimo. Ploną organinės medžiagos sluoksnį panaudojus kaip tunelinį barjerą tarp laidžių FM elektrodų atsivertų naujų galimybių organinei spintronikai. Žymiai ilgesni sukinių relaksacijos laikai (10^{-7} - 10^{-5} s) organiniuose puslaidininkiuose lyginant su tradiciniais puslaidininkiais ir metalais (10^{-10} s) leistų efektyviau valdyti iš feromagnetiko į organinę medžiagą injektuojamų sukinių dinamiką, sumažinti energijos sąnaudas ir tuo pačiu padidinti galimų perjungimų operacijų spartą.

Siekiant plačiau pritaikyti magnetinius oksidus taip pat organinius puslaidininkius spintronikos reikmėms kyla visa eilė problemų dėl technologinio skirtingų medžiagų nesuderinamumo. Plonasluoksnių darinių sudarytų iš feromagnetinių oksidų, tradicinių neorganinių (Si) ir organinių puslaidininkių elektrinių savybių tyrimai atskleidė eilę naujų reiškinių, kurių išaiškinimas reikalauja atlikti daugiau technologinių tyrimų ir detaliau ištirti krūvininkų pernašą tarpfazinėse srityse. Kaip tik tokių problemų sprendimui ir skiriamas šis disertacinis darbas.

Panaudojus magnetroninio dulkinimo technologiją ant įvairių kristalinių MgO, n -SrTiO₃<Nb> (STON), n -Si, p -Si padėklų buvo auginami lantano manganitų: La_{0,67}Sr_{0,33}MnO₃ (LSMO) ir La_{0,67}Ca_{0,33}MnO₃ (LCMO) plonieji sluoksniai, tuo tarpu grupės organinių puslaidininkių sluoksnių gaminimui buvo panaudotos vakuuminio garinimo ir tirpalo skleidimo technologijos. Buvo tiriama atskirų sluoksnių struktūra, taip pat sudarytų hibridinių organinių-neorganinių diodinių p - n , p - i - n darinių elektrinės bei magnetovaržinės savybės.

Tyrimų objektas

- Manganitų: (LSMO, LCMO), organinių puslaidininkių (Alq₃ taip pat kai kurių naftaleno diimido: PEPK, FCAND, POANT ir perimidino: BPBC, EBC grupės junginių) plonieji sluoksniai ir jų dariniai.
- Diodinių p - n ir p - i - n darinių iš manganitų, neorganinių (n -Si, p -Si, STON) ir organinių puslaidininkių struktūrinės, elektrinės ir magnetovaržinės savybės.

Darbo tikslai

- Ištirti kaip keičiasi LSMO sluoksnių kristalinė sandara, elektrinė varža ir jos temperatūrinė priklausomybė taip pat magnetovaržinės savybės auginant LSMO sluoksnius magnetroninio dulkinimo būdu įvairiose temperatūrose ($T_s=550\div 800^\circ\text{C}$) ant kristalinių MgO(001) padėklų.
- Išaiškinti tarpkristalitinių ribų įtaką polikristalinių LSMO/MgO sluoksnių elektrinei varžai ir magnetovaržai, esant silpniems ($\mu_0 H < 0,2\text{T}$) ir stipriems ($\mu_0 H > 0,2\text{T}$) magnetiniams laukams.
- Ištirti mažo ploto Ag/LSMO sandūrų elektrines ir magnetovaržines savybes.
- Sukurti plonasluoksnių diodinių darinių su manganitais (LSMO, LCMO) ir organiniais puslaidininkiais technologiją, ištirti jų elektrines savybes.

Siekiant šio tikslo, buvo sprendžiami tokie uždaviniai

- Buvo atliekami lyginamieji orientuotų ir polikristalinių LSMO/MgO(001) sluoksnių elektrinių savybių tyrimai. Siekiant išaiškinti kristalitų ir tarpkristalitinės srities įtaką elektrinėms ir magnetovaržinėms savybėms įvairiose temperatūrose, buvo atlikti kompleksiniai bandinių kristalinės struktūros taip pat jų elektrinių savybių tyrimai.
- Naudojant terminio garinimo vakuume ir tirpalo skleidimo technologijas ant elektrai laidžių *n*-Si, *p*-Si ir STON padėklų buvo gaminami organinių puslaidininkinių: Alq₃ taip pat naujai susintetintų naftaleno diimido (PEPK, FCAND ir POANT) ir perimidino (BPBC, EBC) grupės junginių plonieji sluoksniai. Buvo atliekami lyginamieji sudarytų diodinių darinių voltamperinių charakteristikų tyrimai ir nustatomi svarbiausi šių diodinių darinių elektriniai parametrai.
- Buvo gaminami plonasluoksniai diodiniai *p-n* ir *p-i-n* dariniai, sudaryti iš elektrai laidžių magnetinių medžiagų - LSMO, LCMO, nemagnetinių puslaidininkinių medžiagų - STON ir *n*-Si(100), dielektrinių oksidų -

$\text{ZrO}_2<\text{Y}>$ (YSZ) ir LaMnO_3 (LMO) ir gerai žinomo organinio Alq_3 puslaidininkio bei tiriamos pagamintų diodinių darinių elektrinės ir magnetovaržinės savybės.

Atliktų tyrimų rezultatų naujumas

- Išaiškinta tarpkristalitinių sričių įtaka įvairios kristalinės kokybės LSMO/MgO sluoksnių elektrinėms ir magnetovaržinėms savybėms.
- Pagaminti naujai susintetintų naftaleno diimido ir perimidino grupių organinių puslaidininkinių (OP) plonieji sluoksniai taip pat diodiniai Ag/OP/*n*-, *p*-Si dariniai. Ištirtos pagamintų hibridinių diodinių darinių elektrinės savybės.

Disertacijos praktinė vertė

- Sukurtos hibridinių magnetinių oksidų ir organinių puslaidininkinių plonųjų sluoksnių ir jų hibridinių diodinių darinių technologijos. Išaiškintos galimybės minėtas medžiagas integruoti į puslaidininkinius mikroelektronikos prietaisus ir panaudoti naujų elektronikos ir spintronikos prietaisų gaminimui.
- Kokybiškam Šotkio diodui būdingos netiesinės LCMO/YSZ/*n*-Si darinių savybės įgalina panaudoti magnetinius manganitų sluoksnius integriniuose Si mikroelektronikos grandynuose.
- Ištirtos magnetovaržinės mažo ploto Ag/LSMO sandūrų savybės atveria naujas galimybes jas pritaikyti kambario temperatūroje veikiančių mažų matmenų magnetinio lauko jutiklių kūrimui.

Disertacijos struktūra

Disertacinis darbas sudarytas iš įvado, literatūros apžvalgos (1 skyrius), metodinės dalies (2 skyrius) ir keturių originalių (3-6) skyrių, kuriuose išdėstyti eksperimentinių darbų rezultatai ir atlikta jų analizė. Kiekvieno originalaus skyriaus pradžioje pateikiamas trumpas įvadas, kuriame pagrindžiamas medžiagos pasirinkimas, tyrimų tikslas, o pabaigoje

pateikiamos trumpos to skyriaus išvados. Darbo pabaigoje pateikiamos bendros viso darbo išvados, naudotos literatūros ir publikacijų disertacijos tema sąrašas.

Įvade aptariama tiriamoji problema, darbo aktualumas, aprašomas tyrimų objektas, formuluojami darbo tikslai bei uždaviniai, atskleidžiamas darbo mokslinis naujumas, iškeliami ginamieji teiginiai.

Pirmasis skyrius skirtas mokslinės literatūros disertacinio darbo tema apžvalgai. Plačiau aprašomos svarbiausios fizikinės lantano manganitų, taip pat organinių puslaidininkų savybės. Detaliai aprašytos elektrinės ir magnetinės šių medžiagų savybės, nurodyti pagrindiniai modeliai, paaiškinantys elektros transporto mechanizmus ir magnetovaržos prigimtį. Pabaigoje apžvelgti pagrindiniai literatūroje pateikti moksliniai darbai, kuriuose nagrinėjamos heterosandūrų su manganitais ir OP magnetovaržinės savybės.

Antrajame skyriuje pateikta sluoksnių gamybos technologija bei apžvelgiamos elektrinių kontaktų gamybos ypatumai, aprašytos matavimo metodikos. Taip pat aprašyti svarbiausi šiame darbe naudoti plonųjų sluoksnių auginimo būdai. Trumpai apibūdinti darbe panaudoti kristalinės struktūros, elektrinių bei magnetinių savybių tyrimo metodai.

Trečiajame skyriuje aprašyti LSMO sluoksniai, užauginti magnetroninio dulkinimo būdu įvairiose temperatūrose ant kristalinių MgO(001) padėklų esant dideliame (~8,0 %) kristalinių gardelių nesutapimui. Detaliai analizuojama kristalitų ir tarpkristalitinių sričių įtaka sluoksnių elektrinei varžai ir magnetovaržai (78÷330) K temperatūrų ruože.

Ketvirtame skyriuje aprašytas mažo ploto Ag/LSMO sandūrų sudarymas ir jų elektrinės ir magnetovaržinės savybės.

Penktasis skyrius skirtas Alq₃ taip pat naujai susintetintų naftaleno diimido ir perimidino grupės junginių plonųjų sluoksnių gaminimui ant elektrai laidžių *n*-Si, *p*-Si ir STON padėklų naudojant terminio garinimo vakuume ir tirpalo skleidimo technologijas. Aprašyti lyginamieji pagamintų diodinių darinių voltamperinių charakteristikų tyrimai, kurie leido nustatyti svarbiausius šių diodinių darinių parametrus.

Šeštajame skyriuje aprašyti plonasluoksniai diodiniai p - n ir p - i - n dariniai, sudaryti iš įvairių elektrai laidžių magnetinių medžiagų - LSMO ir LCMO, nemagnetinių puslaidininkinių medžiagų - STON ir n -Si(100), dielektrinių oksidų - YSZ ir LMO ir organinio puslaidininkio - Alq₃.

Disertacijos tema paskelbti 4 straipsniai referuojamuose moksliniuose žurnaluose, įtrauktuose į Thomson ISI duomenų bazę, 4 publikacijos išspausdintos tarptautinėse ir respublikinėse konferencijų medžiagose. Tyrimo rezultatai buvo viešinami eilėje nacionalinių ir tarptautinių konferencijų.

Autorės įnašas

Disertacijos autorė prisidėjo gaminant manganitų taip pat organinių junginių plonuosius sluoksnius bei jų darinius. Fizikiniai eksperimentiniai tyrimai buvo atliekami kartu su kitais publikacijų bendraautoriais. Autorė taip pat atliko pradinę duomenų analizę, modelinius tyrimus, dalyvavo rezultatų aptarime ir kartu su bendraautoriais ruošė tyrimų medžiagą spaudai.

Disertacijos gynamui pateikiami šie **ginamieji teiginiai**:

1. Polikristalinių LSMO/MgO sluoksnių elektrines savybes, esant žemoms temperatūroms ($T \ll T_C$), lemia elektriškai nevienalytės tarpkristalitinės ribos. Tarpkristalitinių ribų magnetovaržines savybes, esant silpniems ($\mu_0 H < 0,2 T$) ir stipriems ($\mu_0 H > 0,2 T$) magnetiniams laukams, paaiškina dviejų erdvėje išskirstytų lygiagrečiai sujungtų kanalų modelis.
2. Mažo ploto Ag/LSMO sandūrų elektrines ir magnetovaržines savybes paaiškina vadinamoji sutelktoji elektrinė varža. Ją lemia po elektrodu esantis ribotas medžiagos tūris, kuriame srovės tankis yra didžiausias.
3. Didesnes hibridinių Al/Alq₃/ n -Si, Al/Alq₃/ p -Si darinių potencinio barjero reikšmes (atitinkamai 0,9 eV ÷ 1,1 eV ir 0,77 eV ÷ 0,91 eV) lyginant su diodinių Al/ n -Si ir Al/ p -Si darinių vertėmis (atitinkamai 0,68 eV ir 0,77 eV) lemia polinių Alq₃ molekulių indukuoti dipoliniai momentai.
4. Šotkio sandūros, sudarytos epitaksiškai auginant LSMO ir LCMO sluoksnius ant elektrai laidžių monokristalinių STON padėklų, pasižymi

mažomis nuotėkio srovės vertėmis. Diodinių (LSMO, LCMO)/*n*-Si darinių nuotėkių srovės galima žymiai sumažinti tarp *n*-Si padėklo ir ant jo auginamų LSMO ir LCMO manganitų sluoksnių įterpiant plonus ($d \leq 5$ nm) dielektrinių LMO ir YSZ junginių tarpsluoksnius.

Moksliniai straipsniai žurnaluose su ISI indeksu

1. K. Šliužienė, **I. Černiukė**, R. Butkutė, V. Lisauskas, B. Vengalis, S. Tamulevičius, M. Andrulevičius, R. Lygaitis, J. Gražulevičius, A. Undzėnas, Formation and electrical properties of metal/organic semiconductor/Si heterostructures based on naphthalene diimide-based compounds, *Molecular crystals and liquid crystals*, Vol. 497, pp. 154/[486]-163/[495] (2008). ISSN 1542-1406. doi:10.1080/15421400802459009.
2. **I. Černiukė**, K. Šliužienė, G. Grigaliūnaitė-Vonsevičienė, V. Lisauskas, A. Maneikis, B. Vengalis, Influence of preparation conditions on the electrical properties of the Al/Alq₃/Si diode structures, *Materials science (Medžiagotyra)*, Vol. 19, No. 4, pp. 363-366 (2013). ISSN 1392-1320. doi:10.5755/j01.ms.19.4.2733.
3. B. Vengalis, **I. Černiukė**, A. Maneikis, A.K. Oginskis, G. Grigaliūnaitė-Vonsevičienė, Electrical resistance and magnetoresistance of highly oriented and polycrystalline La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃/MgO₃/MgO(001) thin films, *Lithuanian Journal of Physics*, Vol. 55, No. 2, pp. 132-141 (2015). ISSN 1648-8504.
4. **I. Černiukė**, B. Vengalis, A. Steikūnienė, G. Grigaliūnaitė-Vonsevičienė, A.K. Oginskis, Electrical and magnetoresistive properties of the Ag/La_{2/3},Sr_{1/3}MnO₃ point-probe contacts, *Lithuanian Journal of Physics*, Vol. 55, No. 1, pp. 17-23 (2015). ISSN 1648-8504.

Publikacijos konferencijų medžiagoje

1. B. Vengalis, K. Šliužienė, **I. Černiukė**, R. Butkutė, V. Lisauskas, A. Maneikis, Preparation and properties of hybrid bilayer structures based on

- organic Alq_3 , ferromagnetic $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ and Fe_3O_4 , Proc. of SPIE Vol. 7142, pp. 71420V(1-6) (2008). doi:10.1117/12.815942.
2. B. Vengalis, K. Šliužienė, V. Lissauskas, R. Butkutė, A. Maneikis, F. Anisimovas, A.K. Oginskis, V. Pyragas, **I. Černiukė**, J. Devenson, A. Steikūnienė, N. Šiktorovas, Įvairialyčiai magnetinių oksidų dariniai. Puslaidininkų fizikos instituto XIX mokslinės konferencijos darbai, sausio 8-10, 2008, Vilnius. Vilnius : PFI, pp. 93-96 (2008). ISBN 9789955750024.
 3. **I. Černiukė**, K. Šliužienė, R. Butkutė, V. Lissauskas, A. Maneikis, A. Tomkevičienė, B. Vengalis, Organinio puslaidininkio ir silicio heterodarinių auginimas ir tyrimas. 11-osios Lietuvos jaunųjų mokslininkų konferencijos "Mokslas - Lietuvos ateitis" 2008 m. teminių konferencijų straipsnių rinkinys/Vilniaus Gedimino technikos universitetas. Vilnius: Technika, pp. 55-64 (2008). ISBN 978-9955-28-301-0.
 4. K. Šliužienė, V. Lissauskas, **I. Černiukė**, G. Grigaliūnaitė-Vonsevičienė, B. Vengalis, R. Lygaitis, J.V. Gražulevičius, Preparation and electrical properties of the heterojunctions formed by growing organic semiconductor films on Si and $\text{SrTiO}_3\langle\text{Nb}\rangle$ substrates. 4th International conference: Radiation interaction with material and its use in technologies, May 14-17, 2012, Kaunas. Kaunas : Technologija, pp. 201-204 (2012). ISSN 1822-508X.

Pranešimai konferencijose

1. K. Šliužienė, **I. Černiukė**, R. Butkutė, V. Lissauskas, B. Vengalis, S. Tamulevičius, R. Lygaitis, J.V. Gražulevičius, A. Undzėnas, Formation and electrical properties of metal/organic semiconductor/si heterostructures. 7th International conference: Electronic processes in organic materials, May 26-30, 2008, Lvovas, Ukraina. Kyiv, pp. 59-60 (2008). ISBN 9789666755400.

2. B. Vengalis, K. Šliužienė, **I. Černiukė**, R. Butkutė, V. Lisauskas and A. Maneikis, Preparation and Properties of Hybrid $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ /Organic Semiconductor structures. 6th International conference (AOMD-6), August 24-27, 2008, Riga, Latvia. Programme and abstracts, Riga, p. 22 (2008).
3. **I. Černiukė**, K. Šliužienė, G. Grigaliūnaitė-Vonsevičienė, V. Lisauskas, A. Maneikis, B. Vengalis, Influence of preparation conditions on the electrical properties of the Al/Alq₃/Si diode structures. 14th International Conference-School: Advanced materials and technologies, August 27-31, 2012, Palanga. Kaunas : Technologija, p. 43 (2012). ISSN 1822-7759.
4. B. Vengalis, A. K. Oginskis, **I. Černiukė**, G. Grigaliūnaitė-Vonsevičienė and A. Maneikis, Electrical and magnetoresistive properties of the metal- $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ interface. 15th International Symposium on Ultrafast Phenomena in Semiconductors: August 25-28, 2013, Vilnius. Vilnius : PFI, p. 64 (2013). ISBN 9786099551111.
5. **I. Černiukė**, A. K. Oginskis, K. Steikūnienė, V. Lisauskas, G. Grigaliūnaitė-Vonsevičienė, B. Vengalis, Nonlinear electrical properties and magnetoresistance of $\text{M-L}_{2/3}(\text{Ca}, \text{Sr})_{1/3}\text{MnO}$ (M= Ag, Ni) heterojunction. 15th International Conference-School: Advanced materials and technologies, August 27-31, 2013, Palanga. Kaunas : Technologija, p. 95 (2013). ISSN 1822-7759.
6. **I. Černiukė**, B. Vengalis, G. Grigaliūnaitė-Vonsevičienė, Low field magnetoresistance anomaly in $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ thin films. 16th International Conference-School: Advanced materials and technologies, August 27-31, 2014, Palanga. Kaunas : Technologija, p. 82 (2014). ISSN 1822-7759.
7. **I. Černiukė**, B. Vengalis, G. Grigaliūnaitė-Vonsevičienė, K. Šliužienė, A. Maneikis, Plonųjų $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ sluoksnių magnetovaržinės savybės silpnuose magnetiniuose laukuose. 41-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, birželio 17-19 d. 2015, Vilnius. Vilnius : FTMC, p. 315 (2015). ISBN 9786099551128.

I disertaciją neįtraukti darbai

1. **I. Černiukė**, B. Vengalis, F. Anisimovas, A. Maneikis, G. Grigaliūnaitė-Vonsevičienė, Influence of pulsed laser radiation on electrical and magnetoresistive properties of $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ films. 5th International Conference: Radiation interaction with materials: fundamentals and applications, May 12-15, 2014, Kaunas. Kaunas : Technologija, pp. 286-289 (2014). ISSN 2351-583X.
2. **I. Černiukė**, B. Vengalis, V. Lissauskas, K. Šliužienė, A. K. Oginskis, G. Grigaliūnaitė-Vonsevičienė, Electrical properties of the $\text{Ni/La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$. 40-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, birželio 10-12, 2013, Vilnius : FTMC, p. 112 (2013). ISBN 9786094592102.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Retųjų žemių manganitai ir jų savybės.

Lantano manganitams, žymimiems apibendrinančia formule $\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{MnO}_3$ ($x = 1/3$, $\text{R} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), būdinga didelė elektrinių bei magnetinių savybių įvairovė. Yra žinoma, kad trivalenčius lantano atomus pakeitus divalenčiais Ca , Sr ir Ba jonais, dalis Mn^{3+} jonų tampa keturvalenčiais Mn^{4+} jonais. Atsiradusi galimybė vykti elektronų šuoliams tarp skirtingo valentingumo Mn^{3+} ir Mn^{4+} būsenų lemia dvi tarpusavyje susijusias šių medžiagų savybes: 1) didelį manganitų elektrinį laidumą ir 2) jų feromagnetinę būseną.

1.1.1 Kristalinė manganitų sandara.

Mangano oksidai, kurių cheminė sudėtis aprašoma formule ABO_3 (čia $\text{A} - \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Sn}, \text{Ce}$, o $\text{B} - \text{Mn}$) priklauso perovskito šeimai. Priklausomai nuo legiruojančio metalo, manganitai gali turėti puslaidininkų, metalų ir netgi superlaidininkų savybių. Visų jų kristalinė sandara yra panaši į mineralo perovskito (CaTiO_3) sandarą. Perovskito tipo ABO_3 kristalinėje struktūroje (žr. Pav.1.1a) A elemento jonai sudaro paprastą kubinę gardelę. Šios gardelės elementariojo narvelio paviršių centruose išsidėstę deguonies jonai sudaro erdvinę figūrą - oktaedrą, kurio centre yra „įkurdintas“ B jonas. Manganitų atveju oktaedro centre visada yra mangano jonas.

Daugumai manganitų yra būdingi įvairūs kristalinės gardelės iškraipymai. Kubinės struktūros stabilumą nusako taip vadinamas Goldschmidt'o suderinamumo faktorius t :

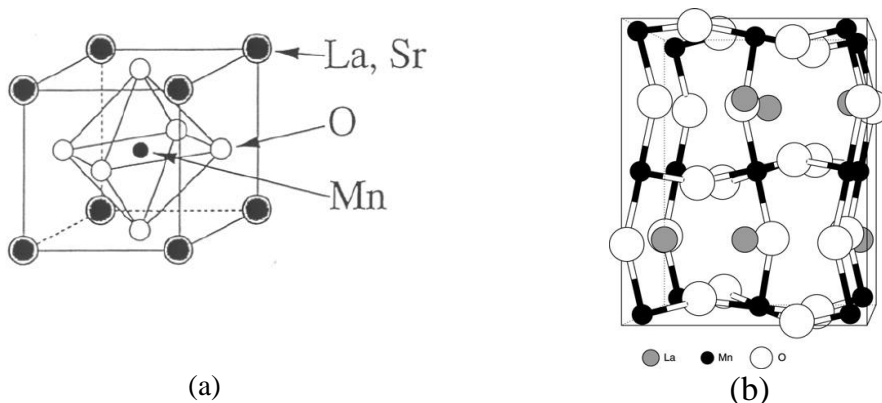
$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1.1)$$

čia r_A , r_B ir r_O yra būdingieji jonų spinduliai. Nuo suderinamumo faktoriaus priklauso ne tik manganitų kristalinės gardelės simetrija, bet ir jų elektrinės bei

magnetinės savybės.

Perovskito struktūrai formuotis palankiausias t intervalas yra $0,89 < t < 1,02$, tačiau idealią kubinę struktūrą atitinka vertė $t = 1$ [1, 2]. Kadangi daugumai manganitų $t < 1$, tai žemoje temperatūroje jų kristalinė struktūra gali būti vienos ar kitos simetrijos priklausomai nuo Mn jono valentingumo, legiravimo laipsnio x bei aplinkos sąlygų. Esant mažoms x reikšmėms, gardelė dažniausiai būna ortorombinė, tuo tarpu esant didesniai legiravimui – tetragoninė. Esant vidutinėms x reikšmėms, formuojasi romboedrinė struktūra. Ortorombinės struktūros pavyzdys – LMO kristalinė gardelė, pateikta Pav.1.1b. Pakeitus joje dalį La atomų į Ca arba Sr, gaunami kiti, plačiai nagrinėjami manganitai – $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ir $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

Dažnai nuokrypis nuo kubinės simetrijos yra mažas, ir pirmu priartėjimu manganito struktūrą galima laikyti idealia kubine perovskito struktūra. Daugeliu atvejų, ypač kalbant apie plonus sluoksnius, naudojama pseudokubinės gardelės sąvoka (pvz., LSMO pseudokubinis gardelės parametras $a_p=3,88 \text{ \AA}$, nors ypač tikslūs miltelių difrakcijos tyrimai rodo, kad LSMO turi romboedrinę struktūrą, $a=b=5,51 \text{ \AA}$ ir $c=13,36 \text{ \AA}$).



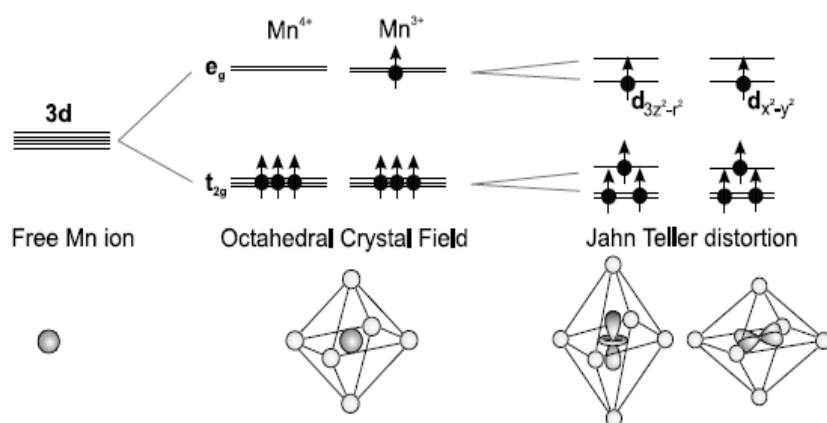
Pav.1.1a,b. (a) Ideali kubinė perovskito struktūra; (b) reali LaMnO_3 kristalografinė struktūra [3].

1.1.2 Lantano manganitų elektroninės struktūros ypatumai.

Nelegiruotame lantano manganite LMO yra tik vienos rūšies (Mn^{3+}) jonai. Taigi joninė junginio sudėtis yra: $\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3$. Neutralaus Mn atomo

elektroninė konfigūracija yra $3d^5 4s^2$, tuo tarpu Mn^{3+} turi keturis valentinius d elektronus, kurie yra atsakingi už cheminį ryšį su kaimyniniais atomais ir elektrines junginio savybes. Jei visi trivalenčiai La^{3+} atomai būtų pakeisti divalenčiais Ca^{2+} jonais, tai susidarytų $\text{Ca}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3$ cheminis junginys, kuriame visi Mn jonai būtų keturvalenčiai (Mn^{4+}), t. y. kiekvienas iš jų turėtų po tris d elektronus. Legiruotame $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ junginyje dalis La^{3+} jonų pakeisti Ca^{2+} jonais, todėl iš krūvio neutralumo sąlygos seka, kad Mn jonai yra mišraus (Mn^{3+} , Mn^{4+}) valentingumo.

Jei Mn jonai būtų izoliuoti, tai visų jų valentinių d elektronų energija būtų vienoda. Tačiau patalpinus Mn jonus tetraedrų centruose (tarp šešių kaimyninių O^{2-} jonų), d lygmuo suskyla į du lygmenis: į mažesnę energiją turintį t_{2g} lygmenį (elektroninės orbitalės d_{xy} , d_{yz} ir d_{xz}), kurį užima 3 elektronai, ir į didesnės energijos dukart išsigimusį e_g lygmenį (elektroninės orbitalės $d_{z^2-r^2}$ ir $d_{x^2-y^2}$), kurį užima likęs d elektronas (žr. Pav.1.2). Papildomą elektroninių lygmenų suskilimą gali lemti kristalinės gardelės (deguonies tetraedro) iškraipymai [4].

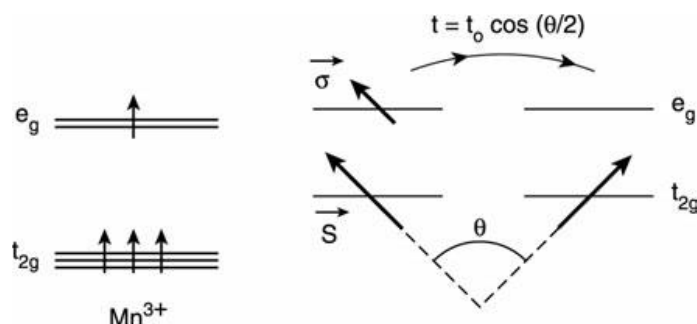


Pav.1.2. Mn^{3+} ir Mn^{4+} jonų $3d$ elektroninių orbitalių energetinių lygmenų schema [4].

1.1.3 Dviguba pamaininė sąveika.

Krūvio pernašai aprašyti mangano oksiduose žemoje temperatūroje ($T < T_C$), buvo pasiūlytas dvigubos pamaininės sąveikos (DPS) modelis (žr.

Pav.1.3) [5]. Teigiama, kad $\text{Mn}^{3+}\text{--O--Mn}^{4+}$ grandinėlėje vienu metu vyksta du elektronų šuoliai: 1) Mn^{3+} jonui priklausančio e_g elektrono šuolis į O p -orbitalę; 2) iš O p -orbitalės į tuščią Mn^{4+} e_g orbitalę. Šis dvigubos apsikeitimo mechanizmas lemia ne tik didelį legiruotųjų manganitų elektrinį laidumą, bet ir stiprią feromagnetinę sąveiką tarp greta esančių Mn^{3+} ir Mn^{4+} jonų. Tikimybė, kad e_g elektronas peršoks iš Mn^{3+} jono į kaimyninį Mn^{4+} joną, yra lygi $t = t_0 \cos(\theta/2)$, kur t_0 yra šuolio tikimybė, kai gretimų Mn^{3+} ir Mn^{4+} jonų sukinių yra nukreipti ta pačia kryptimi, o θ yra kampas tarp Mn sukinių. Lygiagretaus sukinių išsidėstymo atveju ($\theta = 0$), kuris atitinka didžiausią t vertę, yra laimima energijos, lyginant su antilygiagrečiu sukinių išsidėstymu ($\theta = \pi$). Tai rodo, kad dviguba pamaininė sąveika lemia feromagnetinį sukinių išsidėstymą [4].



Pav.1.3. Dvigubos pamaininės sąveikos schema [6].

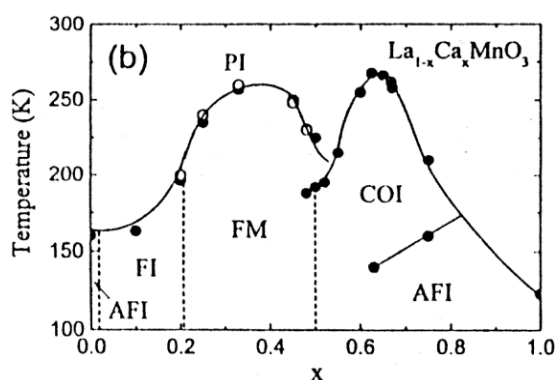
1.1.4 Mangano oksidų fazinės diagramos.

Daugiakomponenčio $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ junginio fazinė diagrama T - x koordinatėse yra parodyta Pav.1.4a (čia x – legiravimo laipsnio rodiklis). Nelegiruotų ($x = 0$) ir mažai legiruotų ($x < 0,2$) $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ junginių elektrinės ir magnetinės savybės priklauso nuo temperatūros. Žemoje temperatūroje šie junginiai yra antiferomagnetiniai izoliatoriai (AFI), o aukštesnėje temperatūroje ($T > 170$ K, kai $x = 0$) – paramagnetiniai izoliatoriai (PI). Paramagnetinėje būsenoje ($T > T_C$) mangano jonų sukiniai yra orientuoti chaotiškai, todėl tikimybė vykti elektronų šuoliams tarp gretimų Mn^{3+} ir Mn^{4+} jonų yra nedidelė.

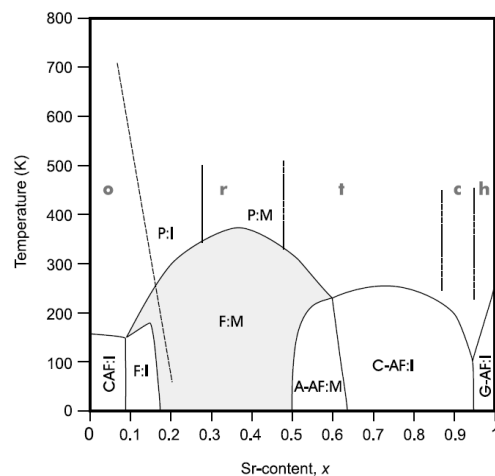
Mangano oksidai, turintys didesnę Ca jonų kiekį ($0,2 < x < 0,5$), žemoje

temperatūroje yra elektra laidūs feromagnetikai (FM). Kaip matyti iš fazinės diagramos Pav.1.4a, virsmo į FM būseną Kiuri temperatūra T_C didėja didėjant legiravimo laipsniui x . $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ atveju T_C pasiekia maksimalią vertę (≈ 260 K), kai $x=0,33$. Toliau didinant legiravimo laipsnį iki 1,0, Kiuri temperatūra ima mažėti; be to, kai $x > 0,5$, pagrindinė būsena vėl tampa AFI [7].

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ junginio fazinė diagrama parodyta Pav.1.4b. Joje matomos įvairios struktūrinės ir magnetinės fazės. Silpnai stronciu legiruotas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ junginys žemoje temperatūroje yra orientuotų sukinių izoliatorius (CI) arba feromagnetinis izoliatorius (FI), o aukštesnėje temperatūroje ($T > T_C$) – paramagnetinis izoliatorius (PI). Stipriai legiruotas $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ manganitas yra feromagnetinis metalas (FM) žemoje temperatūroje ir paramagnetinis metalas (PM) aukštoje temperatūroje. Junginys išlieka stabilus iki legiravimo laipsnio $x \approx 0,5$, kuomet Mn^{4+} santykis su Mn^{3+} yra 1:1.



(a)



(b)

Pav.1.4a,b. Mangano oksidų fazinės diagramos: a) $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ junginio [7]; b) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ junginio. Magnetinės fazės yra pažymėtos AF (antiferomagnetinė), CAF (kampuota antiferomagnetinė), F (feromagnetinė) ir P (paramagnetinė). A-, C- ir G- žymi skirtingas antiferomagnetines fazes. Pagal elektrinį laidumą fazės yra skirstomos į I (izoliatorius) ir M (metalas). Struktūrinės fazės parodytos simboliais o (ortorombinė), r (romboedrinė), t (tetragoninė), c (kubinė) ir h (heksagoninė); jos atskirtos brūkšninėmis linijomis [4].

Susitvarkiusio krūvio antiferomagnetinė dielektrinė fazė pradeda dominuoti žemose temperatūrose. Magnetinio virsmo temperatūra didėja, kai $x > 0,09$.

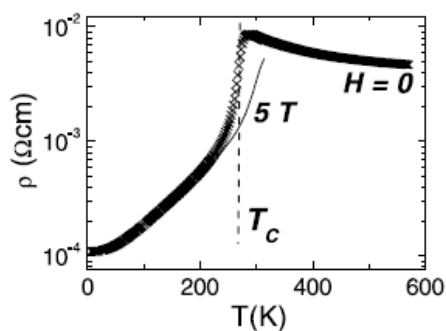
Maksimali PM-FM fazinio virsmo temperatūra $T_C = 370$ K gaunama, esant $x = 1/3$. Kai $x < 0,20$ LSMO junginyje vyksta struktūrinis virsmas iš ortorombinės ($x > 0,20$) į romboedrinę fazę [4].

1.1.5 Elektrinės manganitų savybės.

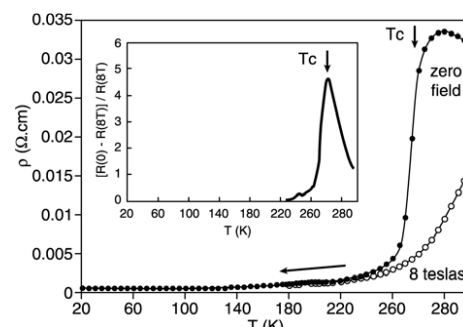
Kambario temperatūroje daugelio manganitų savitoji elektrinė varža yra gerokai didesnė lyginant su metalais, pvz., LSMO junginio $\rho(T=300\text{K}) \cong 40 \mu\Omega\text{cm}$). Tai paaiškinama tuo, kad krūvininkų judris juose yra mažesnis negu metaluose, nors krūvininkų (skylių) koncentracija priklausomai nuo legiravimo laipsnio gali siekti $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$.

Artėjant prie Kiuri temperatūros T_C iš aukštatemperatūros paramagnetinės fazės (Pav.1.5a,b), manganitų elektrinė varža didėja, pasiekia maksimalią vertę ties fazinio virsmo metalas–izoliatorius (paramagnetikas–feromagnetikas) temperatūra T_{MI} , kuri yra artima T_C ($T_{MI} \cong T_C$), o šiek tiek žemesnėje temperatūroje ($T < T_C$) ρ ženkliai sumažėja. Tai reiškia, kad krūvio pernašos (elektrinio laidumo) pobūdis iš termiškai aktyvuoto (paramagnetinėje būsenoje) pasikeičia į metalinį (feromagnetinėje fazėje).

Tipiškas elektrinės varžos pokytis vykstant PM-FM virsmui LCMO/LaAlO₃ epitaksiniam sluoksnyje parodytas Pav.1.5a, o panaši $R(T)$ priklausomybė, išmatuota epitaksiniam La_{0,825}Sr_{0,175}MnO₃ sluoksniui yra parodyta Pav.1.5b.



(a)



(b)

Pav.1.5a,b. Elektrinės varžos priklausomybės nuo temperatūros, išmatuotos: a) LCMO/LaAlO₃ (001) feromagnetiniam epitaksiniam sluoksniui, esant magnetiniam laukui $\mu_0 H = 0$ ir 5 T [4]. b) La_{0,825}Sr_{0,175}MnO₃ junginiui [6]. Magnetovarža išauga artėjant prie Kiuri temperatūros T_C , kuri yra artima fazinio virsmo metalas–izoliatorius temperatūrai.

Pastebėsime, kad mangano oksidai išlieka laidūs elektra ir paramagnetinėje fazėje (aukštoje temperatūroje), kitaip tariant jie netampa izolatoriais, tačiau mažinant temperatūrą (kai $T < T_C$) jų elektrinė varža didėja. Paramagnetinėje PM fazėje elektrinis laidumas pasižymi stipria temperatūrine priklausomybe, kuriai aprašyti buvo pasiūlyti šie modeliai:

- Moto (Mott) kintamo šuolio ilgio modelis: $\rho = \rho_\infty \exp[(T_0/T)^{1/4}]$ [8];
- įprastos terminės aktyvacijos dėsnis: $\rho = \rho_\infty \exp(E_0/k_B T)$, kai aktyvacijos energija E_0 yra apie 0,1 eV [9];
- adiabatinių poliaronų šuolinio elektrinio laidumo teorija: $\rho \sim T \exp(E_0/k_B T)$ [10];

Aukštoje temperatūroje ($T > T_C$) yra labiau tikėtinas gardelės poliaronų mechanizmas [11, 12] nors tyrimus atliekant siaurame temperatūrų ruože aukščiau minėti $\rho(T)$ dėsniai vienas nuo kito nedaug skiriasi.

Temperatūroje, žemesnėje už T_C , spontaniškas Mn spinų susitvarkymas įgalina e_g elektronų delokalizaciją (jie nebėra surišti su konkrečiais jonais), ir todėl susidaro laidus FM fazė, kuriai galioja dėsnis $\rho \approx \rho_0 + aT^2$ [13].

Veikiant išoriniam magnetiniam laukui Mn sukiniai yra verčiami orientuotis viena kryptimi netgi kai $T > T_C$, o esant žemai temperatūrai $T < T_C$ veikiant išoriniam magnetiniam laukui Mn jonų sukiniai yra verčiami dar labiau susitvarkyti. Efektyviausia magnetinio lauko įtaka sukinų susitvarkymui, o tuo pačiu ir manganitų elektrinės varžos pokyčiui realizuojama siaurame temperatūrų ruože arti T_C (žr. Pav.1.5a,b). Šis stiprus neigiamos magnetovaržos reiškinys manganituose buvo pavadintas milžiniškosios magnetovaržos (CMR) reiškiniu.

1.1.6 Milžiniškosios magnetovaržos reiškinys manganituose.

Magnetovaržos reiškinys, vadinamas milžiniškąja magnetovarža (angl. colossal magnetoresistance), buvo pastebėtas mangano oksidų sluoksniuose, esant palyginti stipriems magnetiniams laukams ($\mu_0 H \sim 1,0$ T). Šis reiškinys vyksta Kiuri temperatūros T_C aplinkoje, arti izoliatoriaus-metalo arba paramagnetiko-feromagnetiko fazinio virsmo temperatūros ($T_{MI} \cong T_C$). CMR

reiškinį reikėtų skirti nuo taip vadinamo gigantiškosios magnetovaržos (angl. giant magnetoresistance GMR) reiškinių. GMR siekianti iki 10% (esant silpnam magnetiniam laukui, $\mu_0 H < 0,05$ T) [14], yra išmatuojama feromagnetinių–paramagnetinių metalų daugiasluoksniams dariniams.

Manganitų magnetovarža yra neigiama nes įjungus magnetinį lauką jų elektrinė varža sumažėja. Praktiniam manganitų pritaikymui yra labai svarbu turėti kuo didesnę elektrinės varžos pokytį esant ne tik stipriems, bet ir silpniems ($\mu_0 H < 0,1$ T) magnetiniams laukams.

Magnetovarža (MR) aprašomas kaip santykinis elektrinės varžos pokytis magnetiniame lauke [15]:

$$MR = \frac{R(B) - R(0)}{R(0)}, \quad (1.2)$$

čia $R(B)$ ir $R(0)$ – elektrinė varža tiriamajame ($B > 0$) ir labai silpname ($B \sim 0$) išoriniame magnetiniame lauke, esant fiksuotai temperatūrai. Pagal šią išraišką gaunamos MR vertės tarp 0 ir -1.

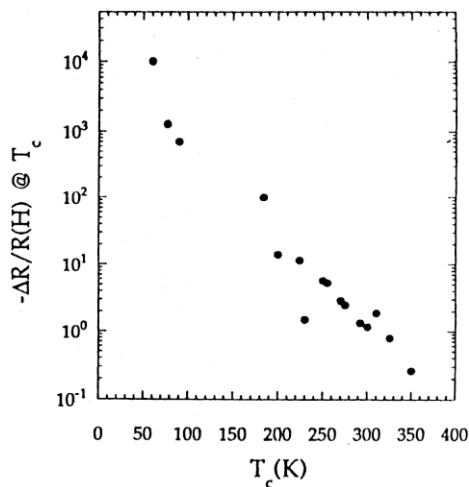
Literatūroje kartais sutinkamas ir kitoks manganitų magnetovaržos apibrėžimas:

$$MR_1 = \frac{R(B) - R(0)}{R(B)}. \quad (1.3)$$

Šiuo atveju magnetovarža MR_1 taip pat yra neigiama, tačiau jos vertės stipriame (keletos teslų) magnetiniame lauke gali būti ypatingai didelės. Pavyzdžiui, LCMO magnetovarža pasiekia beveik 1500 % 200 K temperatūroje ir 10^5 % 77 K temperatūroje [16]. Pažymėtina, kad mangano oksidų plonieji epitaksiniai sluoksniai pasižymi daug didesnėmis milžiniškosios magnetovaržos vertėmis (iki 10^4) negu jų masyvieji bandiniai (10–20 %).

Kadangi paramagnetinės fazės varža stipriai išauga mažinant temperatūrą, o

tuo metu FM fazės varža sumažėja, todėl didžiausios vertės išmatuojamos medžiagoms, kurių T_C yra žemesnė negu 100 K (Pav.1.6).



Pav.1.6. Manganitų magnetovaržos verčių priklausomybė nuo Kiuri temperatūros [17].

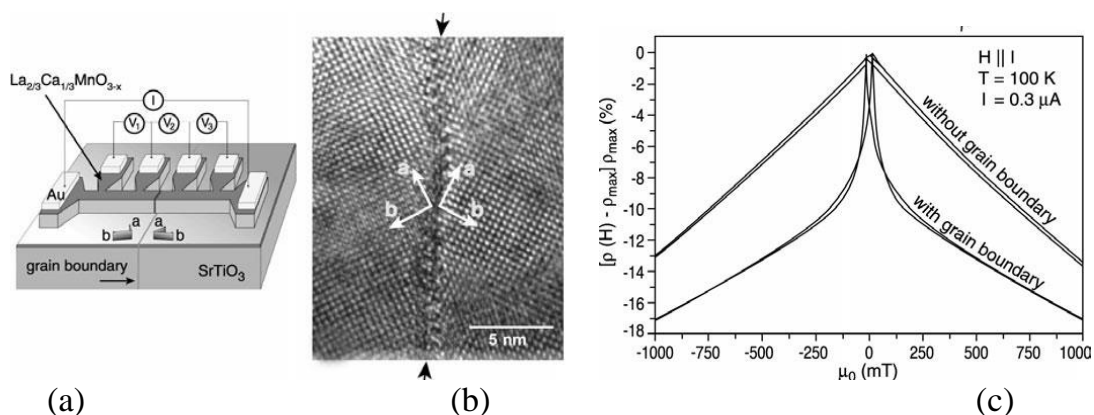
1.1.7 Polikristaliniai manganitai. Silpno lauko magnetovaržos reiškinys.

Milžiniškoji magnetovarža yra vidinė manganitų savybė susijusi su procesais, kurie vyksta tekant elektros srovei medžiagos tūryje. Didžiausios CMR vertės yra išmatuojamos tobulos kristalinės sandaros (epitaksiniuose) manganitų sluoksniuose, tačiau platesnį šio reiškinio panaudojimą įvairiems spintronikos tikslams riboja tai, kad didelės magnetovaržos vertės išmatuojamos tik palyginti siaurame temperatūrų ruože žemiau T_C ir esant palyginti stipriems magnetiniams laukams ($\mu_0 H \geq 0,1$ T) [18, 19], kai tuo tarpu praktiniams tikslams būtų geriau turėti didelį varžos pokytį, esant žymiai silpnesniems magnetiniams laukams. Kaip tik tokiomis savybėmis pasižymi polikristaliniai manganitai, kuriuose didelės magnetovaržos vertės, siekiančios 30%, yra išmatuojamos žemose temperatūrose ($T \ll T_C$) esant palyginti silpniems magnetiniams laukams ($\mu_0 H < 0,1$ T). Šį reiškinį vadinamą silpno lauko magnetovarža (angl. low field magnetoresistance LFMR) lemia tarpkristalitinės ribos (angl. grain boundary GB), kurios savo elgsena primena tunelines FM/I/FM sandūras [18-22]. Nežiūrint iki šiol atliktų gausių šio

reiškinio tyrimų [18-20, 23, 24] natūraliai susidarančių GB savybės tiek keraminiuose manganitų bandiniuose tiek ir jų plonuosiuose (polikristaliniuose) sluoksniuose iki šiol nėra iki galo išaiškintos.

LFMR prigimtį buvo bandoma išaiškinti tiriant kokybiškus manganitų sluoksnius su specialiai sudaryta viena tarpkristalistine sritimi. Prietaisinės struktūros su vienetine GB buvo pagamintos epitaksiškai auginant manganitų sluoksnius ant specialiai paruošto bikristalinio padėklo (žr. Pav.1.7a,b,c). Tyrimai parodė, kad temperatūrai didėjant tarpkristalitinės ribos LFMR vertės mažėja. Dar buvo pastebėta, kad tarpkristalitinė riba pasižymi netiesine voltamperine charakteristika [25-28]. Be to plačiame temperatūrų ruože žemiau T_C [18-20] buvo užregistruotas gana žymus GB elektrinės varžos kitimas, esant stipriam magnetiniam laukui, t. y. stipraus lauko magnetovarža (angl. high field magnetoresistance HFMR).

Polikristalinių manganitų sluoksnių magnetovarža stipriuose magnetiniuose laukuose buvo susieta su tikėtina juostinės struktūros ir tuo pačiu tarpkristalitinėje srityje susidariusio Šotkio barjero aukščio priklausomybe nuo magnetinio lauko [29, 30]. HFMR efektas polikristaliniuose LSMO sluoksniuose, užaugintuose ant polikristalinių Al_2O_3 padėklų, buvo aprašytas taikant modifikuotą Moto šuolinio elektrinio laidumo modelį, darant prielaidą, kad medžiaga tarpkristalitinėje riboje yra feromagnetinė tačiau jos T_C yra žemesnė lyginant su tūriu [31, 32].



Pav.1.7a,b,c. a) Bandinys, skirtas tarpkristalinių sričių tyrimui manganitų plonuose sluoksniuose. b) Tarpkristalitinės srities epitaksiniame $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3$ sluoksnyje (TEM) vaizdas. Šviesiomis rodyklėmis parodytos kristalitų kristalografinės ašys. c) GB įtaka LCMO sluoksnio magnetovaržai. [26].

Silpno lauko magnetovaržos reiškiniui polikristaliniuose sluoksniuose paaiškinti buvo pritaikyta Julliere teorija [33], aprašanti elektronų su orientuotais sukiniais tuneliavimą tarp dviejų feromagnetinių elektrodų, atskirtų nanometrinio storio dielektriko sluoksnių (FM-I-FM tunelinė sandūra) [28, 34]. Deja, minėta teorija negali paaiškinti netiesinių $I-U$ savybių.

Netiesinėms GB voltamperinėms charakteristikoms paaiškinti Gross ir kt. [26] panaudojo Glazmano ir Matvejevo pasiūlytą modelį, aprašantį neelastinį tuneliavimą per tarpines (1, 2 ar daugiau) defektines būsenas [35]. Betgi nei viena nei kita teorija, o taip pat ir kiti iki šiol siūlyti modeliai, kaip antai taip vadinamas mezoskopinės aplinkos modelis [36] negali tinkamai paaiškinti GB magnetovaržos esant stipriems magnetiniams laukams. Tai rodo, kad manganituose natūraliai susidarančios tarpkristalitinės ribos yra kur kas sudėtingesnis objektas lyginant su įprasta tuneline FM-I-FM sandūra. Todėl, siekiant visapusiškai ir galutinai išaiškinti GB įtaką polikristalinių manganitų elektrinėms ir magnetovaržinėms savybėms reikalingi papildomi tyrimai atsižvelgiant į polikristalinių bandinių ir ypač jų plonųjų sluoksnių mikrostruktūrą ir gaminimo ypatumus.

1.2 Plonasluoksniai manganitų dariniai ir jų panaudojimas.

Unikalios manganitų savybės atveria šiai medžiagų grupei plačias galimybes įvairių elektronikos bei spintronikos prietaisų kūrimui [37-39]. Praktiniams taikymams labai svarbu yra tai, kad feromagnetinėje būsenoje manganituose esančių krūvininkų sukiniai yra orientuoti [38], be to kai kurie manganitai, pvz., LSMO ($T_C \cong 370$ K), pasižymi Kiuri temperatūros vertėmis, kurios yra aukštesnės už kambario temperatūrą.

Pastaraisiais metais vis daugiau darbų skiriama sandūrų taip pat daugiasluoksnių darinių su manganitais tyrimui. Manoma, jog tokiose sandūrose galima būtų aptikti naujų fizikinių savybių, lyginant su puslaidininkinėmis $p-n$ bei ME-puslaidininkio sandūromis [40, 41]. Tai galėtų pasitarnauti kuriant daugiafunkcinius prietaisus, pvz., informacijos įrašymo-saugojimo-atgaminimo galvutes, magnetinio lauko jutiklius, valdiklius,

mikrobangų prietaisus ir t.t. [38].

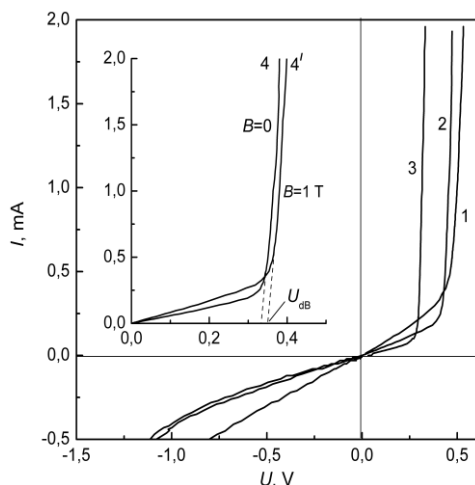
Įterpus ploną dielektrinį sluoksnį tarp dviejų manganitų sluoksnių (feromagnetinių elektrodų) buvo pagamintos kokybiškos trisluoksnės FM-I-FM tunelinės sandūros, taip vadinamos tunelinės sklendės, pasižyminčios tunelinės magnetovaržos reiškiniu, t. y. tunelinės srovės priklausomybe nuo magnetinio lauko [42].

Magnetiniam laukui jautrios LCMO/STO/La_{0.7}Ce_{0.3}MnO₃(LCeMO) heterodariniai (*p-i-n* sandūros) pasižyminčios lyginimo savybėmis pirmą kartą buvo pagamintos 2001 metais (C. Mitra, et. al.) [43]. Užauginus trisluoksnės struktūras, sudarytas iš skirtingu - skyliniu ir elektroniniu elektriniu laidumu pasižyminčių La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃ ir La_{0.05}Sr_{0.95}TiO₃ sluoksnių, atskirtų plonų dielektrinių SrTiO₃ sluoksniu, buvo pagaminti *p-i-n* diodiniai dariniai, pasižymintys tokiems diodams būdinga voltamperinių charakteristikų asimetrija (M. Sugiura et. al.) [44].

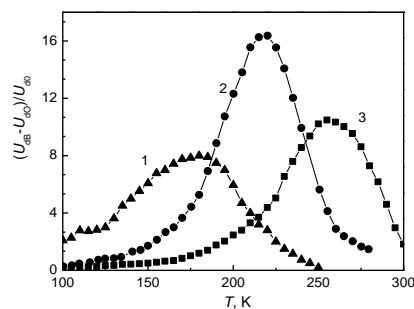
Vėliau nesimetrinės voltamperinės charakteristikos, pasižyminčios srovės lyginimo savybe buvo pademonstruotos eilei diodinių darinių, gautų auginant manganitų sluoksnius ant elektrai laidžių STON padėklų [42, 45-50]. Buvo ištirta magnetinio lauko įtaka diodinių darinių voltamperinėms charakteristikoms.

Tipinė voltamperinė ($I-U$) charakteristika, išmatuota La_{2/3}Ba_{1/3}MnO₃/SrTiO₃<Nb> (LBaMO/STON) heterodariniui, srovei tekant užtveriamąja ($U > 0$) ir tiesiogine ($U < 0$) kryptimis, esant trimis skirtingoms temperatūroms parodyta Pav.1.8.

Iš Pav.1.8 matyti, kad esant mažoms įtampos reikšmėms, t. y. galiojant tiesinei $I - U$ priklausomybei įjungus magnetinį lauką srovė per sandūrą padidėja, o tai reiškia neigiamą magnetovaržą - sandūros elektrinės varžos sumažėjimą magnetiniame lauke. Tačiau įtampai viršijus kritinę vertę ($U > U_d$), įjungus magnetinį lauką U_d nežymiai padidėja, srovė per sandūrą (esant tai pačiai įtampai ($U > U_d$), sumažėja, kas atitinka teigiamą sandūros magnetovaržą.



Pav.1.8. Diodinių LBaMO/STON darinių voltamperinės charakteristikos, išmatuotos 295 K (1), 260 K (2), 78 K (3) temperatūroje kai $\mu_0 H = 0$ T. Intarpe $I(U)$ priklausomybė, išmatuota tiesiogine kryptimi, kai $T=230$ K (4) $\mu_0 H = 0$ (4) ir $=1$ T [4'] [50].

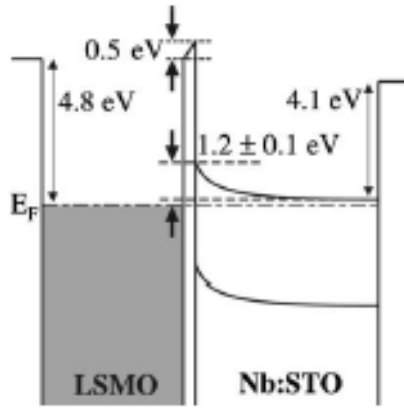


Pav.1.9. LCMO/STON (1), LCeMO/STON (2) ir LBaMO/STON (3) įvairialyčių darinių santykinio kritinės įtampos U_d pokyčio magnetiniame lauke ($\mu_0 H = 1$ T) priklausomybė nuo temperatūros.

Santykinis U_d verčių pokytis $[U_d(B) - U_d(0)]/U_d(0)$, išmatuotas LCMO/STON, LCeMO/STON ir LBaMO/STON heterodariniams įvairiose temperatūrose parodytas Pav.1.9. Kritinės įtampos padidėjimas ($\Delta U_d/U_d$) magnetiniame lauke ($\mu_0 H = 1$ T) buvo paaiškintas tarpfazinėje riboje susidariusio potencialo priklausomybe nuo magnetinio lauko [50].

Paskutiniaisiais metais padidėjo susidomėjimas įvairiausiais dariniais, sudarytais iš manganitų sluoksnių užaugintų ant Si [51, 52]. Tai yra labai svarbu galimiems praktiniams taikymams. Tačiau kol kas neišspręsta problema lieka gana žymus Si ir manganitų kristalinių gardelių nesutapimas, o taip pat riboje tarp padėklo ir sluoksnio vykstančios cheminės reakcijos taip pat ant Si susidarantis amorfinis SiO_2 sluoksnis, kuris, kaip žinia, trukdo užauginti kokybiškus manganito sluoksnius. Geresnį padėklo ir auginamo sluoksnio suderinamumą pavyksta gauti naudojant apsauginius YSZ, STO ar kitų oksidų pasluoksnius [53].

Aiškindami hetrosandūrų, susidariusių tarp p -tipo manganito sluoksnių ir n -tipo STON padėklo elektrines savybes autoriai iki šiol pasinaudodavo žinomais puslaidininkinės p - n sandūros, metalo-puslaidininkio (Šotkio) sandūros taip pat



Pav.1.10. LSMO/STON Šotkio sandūros juostinė struktūra, nustatyta iš fotoelektronų spektroskopijos tyrimų [55].

tunelinės srovės tekėjimo per sandūrą modelius [42, 45]. Iš visų jų populiariausias yra Šotkio sandūros modelis.

Šotkio sandūra vadinama sandūra, susidariusi tarp puslaidininkio ir metalo [54]. Metalo ir puslaidininkio suformuotos Šotkio sandūros termodinaminėje pusiausvyroje juostinė diagrama parodyta Pav.1.10.

Šotkio sandūra tekančios srovės priklausomybė nuo išorinės įtampos U yra aprašoma sąryšiu [56]:

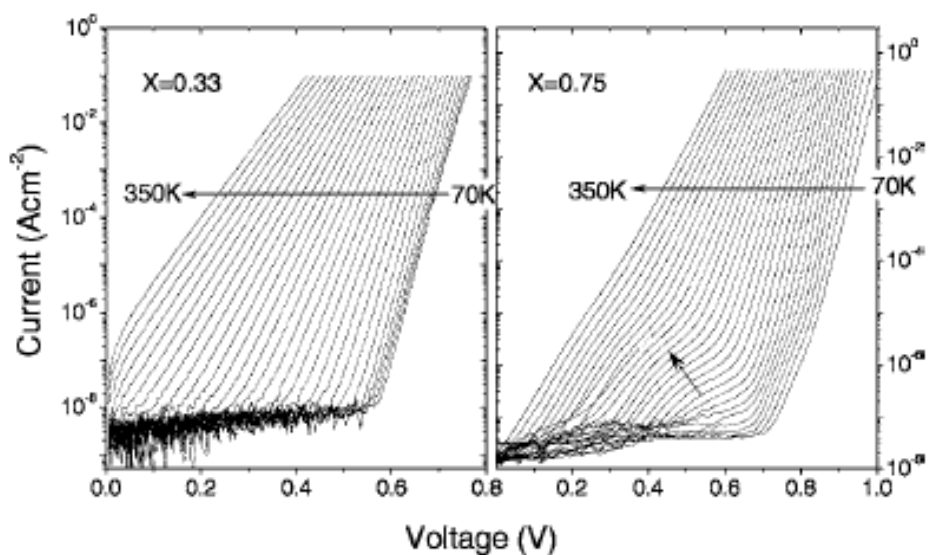
$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{q(U)}{nkT}\right) - 1 \right], \quad (1.4)$$

čia I_0 yra Šotkio diodo soties srovė (kitaip vadinama termojoninės emisijos srove), kuri nusako pastovų elektronų srautą iš metalo į puslaidininkį, esant nulinei išorinei įtampai), k – Bolcmano konstanta, q – elektrono krūvis, n – idealumo faktorius. Šotkio diodo soties srovę nusako Ričardsono lygtis:

$$I_0 = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_b}{kT}\right), \quad (1.5)$$

čia Φ_b yra potencialinio barjero aukštis, $A^* = 4\pi qm^*k^2/h^3$ - efektinė Ričardsono konstanta, m^* - elektrono arba skylės efektinė masė, A – Šotkio sandūros plotas, h – Planko konstanta.

Pav.1.11 parodytos diodinių $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3/\text{STON}$ ($x=0,33$ ir $x=0,75$) darinių voltamperinės charakteristikos, iš kurių matosi, kad $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x=0,33$)/STON sandūrai eksponentinis Šotkio dėsnis galioja plačiame temperatūrų ruože. Nukrypimai nuo tiesinio dėsnio $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$



Pav.1.11. Voltamperinės diodinių $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3/\text{STON}$ ($x=0,33$ ir $x=0,75$) darinių charakteristikos, išmatuotos įvairiose temperatūrose. Tiesinės $\lg I$ - V priklausomybės patvirtina Šotkio dėsnio galiojimą. Nukrypimai nuo tiesinio dėsnio (kai $x=0,75$) rodo sudėtingesnę junginio juostų sandarą [57].

($x=0,75$)/STON sandūrai rodo sudėtingesnę junginio juostų sandarą [57].

1.3 Organinė spintronika.

Dėmesys organiniams puslaidininkiams (OP) ir jų panaudojimui elektronikoje labai padidėjo sukūrus efektyviai veikiančius organinius šviesos diodus (OLED). Šiuo metu intensyviai ieškoma naujų organinių medžiagų, kurios pasižymėtų naujomis naudingomis savybėmis, tiriamos jų elektrinės ir optinės savybės, kuriamos organinių medžiagų plonųjų sluoksnių taip pat daugi sluoksnių darinių, sudarytų iš OP, tradicinių puslaidininkių ir kitų funkcinių medžiagų, technologijos [58]. Svarbiausi OP privalumai yra žemos technologinių procesų temperatūros ir palyginti paprastos ir pigios jų plonųjų sluoksnių ir darinių technologijos, pvz., vakuuminio garinimo ir tirpalo skleidimo (spin coating) technologijos.

OP taip pat pasižymi savybėmis, kurios yra svarbios spintronikai. Iš tikrųjų daugelis organinių junginių yra sudaryti iš lengvų cheminių elementų (C, H, O) ir todėl pasižymi kur kas didesnėmis sukinių relaksacijos vertėmis lyginant su tradiciniais puslaidininkiais ar metalais [59]. Tai įgalina efektyviai injektuoti elektronus su orientuotais sukinių į OP iš feromagnetinių elektrodų, arba

generuoti juos apšviečiant apskritimiškai poliarizuota spinduliuote. Taigi atsiranda naujos galimybės kurti naujus magnetiniu lauku valdomus optoelektronikos prietaisus. Integruojant OP į puslaidininkinius darinius galima būtų kurti daugiafunkcinius prietaisus, kurių veikimas priklausytų nuo įvairių išorinių poveikių: elektrinio ir magnetinio laukų taip pat nuo elektromagnetinės spinduliuotės. Tokių prietaisų savybes galima būtų keisti parenkant tinkamiausias organines medžiagas, keičiant jų cheminę sudėtį bei technologines plonųjų sluoksnių gaminimo sąlygas [58, 59, 60].

1.3.1 Organiniai puslaidininkiai ir jų savybės.

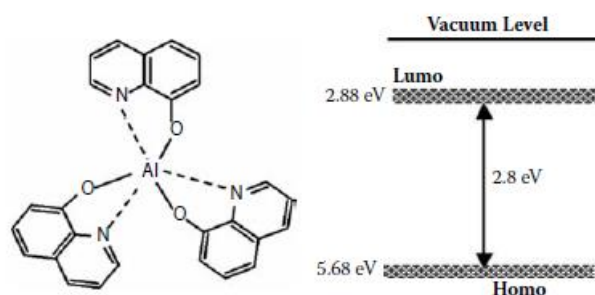
Kietosios organinės medžiagos yra organiniai molekuliniai dariniai, pasižymintys labai didele savo sandaros taip pat fizinių bei cheminių savybių įvairove. Visos jos yra sudarytos iš organinių molekulių, kurios savo ruožtu sudarytos iš dešimčių ar net kelių šimtų atomų. Atomai organinėse molekulėse yra susieti stipriais kovalentiniais ryšiais, kai tuo tarpu tarp atskirų molekulių vyrauja silpna van der Valso (J.D. van der Waals) sąveika. Tokia dviguba sandara lemia esminius organinių kietųjų kūnų savybių skirtumus, lyginant juos su įprastais puslaidininkiais, ir tuo pačiu atveria daug įvairių galimybių keisti organinių kietųjų kūnų savybes.

Daugelis OP yra taip vadinamieji π -konjuguotieji junginiai, t. y., molekulės ar polimerai, kuriuose paeiliui pasikartoja viengubieji ir dvigubieji arba viengubieji ir trigubieji anglies atomų ryšiai ir todėl atskiroms π -konjuguotų junginių molekulėms būdinga delokalizuočiųjų π -elektronų sistema. Optinėms tokių junginių savybėms aprašyti svarbiausios yra viršutinė užpildyta molekulinė orbitalė – HOMO lygmuo (angl. highest occupied molecular orbital) ir žemiausia neužpildyta molekulinė orbitalė – LUMO lygmuo (angl. lowest unoccupied molecular orbital). Šie molekuliniai lygmenys atitinka įprastų puslaidininkų valentinės juostos viršų ir laidumo juostos apačią [61].

Kietosiose organinėse medžiagose iš atskirų molekulių HOMO ir LUMO lygmenų susidaro juostos. HOMO-LUMO šuolio energija atitinka draustinių energijų tarpą, kuris dažnai savo dydžiu ($1,5\div 3,0$ eV) yra panašus į įprastų

puslaidininkų draustinių energijų tarpą. Daugelio šiuo metu žinomų OP elektrofizinės savybės priklauso nuo cheminio grynumo, gaminimo sąlygų bei atmosferos poveikio. Vis tik dėl stiprios elektroninių banginių funkcijų lokalizacijos OP savo elektrinėmis savybėmis yra artimesni dielektrikams. Sąveika tarp atskirų molekulių yra palyginti silpna, todėl daugeliui OP būdingas šuolinis elektrinio laidumo mechanizmas.

Viena iš plačiausiai šiuo metu naudojamų organinių medžiagų yra organinis π -konjuguotas mažamolekulinis puslaidininkis tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum organinis junginys $\text{Alq}_3(\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_3\text{Al})$ (Pav.1.12). Jo aukščiausią elektronais užpildytą molekulinę orbitalę nuo žemiausios neužpildytos molekulinės orbitalės skiria apie $\sim 2,8$ eV draustinės energijos tarpas [60].



Pav.1.12. Alq_3 organinio puslaidininkio energijos lygmenų diagrama. HOMO-LUMO draustinės juostos tarpas – $2,8\text{eV}$.

Daugelio OP draudžiamos energijos tarpas yra platus ($1,5\text{-}3,0$ eV) ir todėl termiškai sukuriamų pusiausvirųjų krūvininkų koncentracija juose yra maža. Be to daugelis OP pasižymi mažomis ($10^{-7}\text{-}10^{-3}$ cm^2/Vs) krūvininkų judrio vertėmis [59, 62]. Todėl organinių puslaidininkių elektrinio laidumo pobūdis dažniausiai apibūdinamas pagal tai, kurio tipo krūvininkai (skylės ar elektronai) yra lengviau injektuojami į tą ar kitą medžiagą. Tačiau daugeliui OP tiek elektronų, tiek ir skylių pernašos reiškiniai iki šiol nėra iki galo išaiškinti.

1.3.2 Hibridiniai organiniai-neorganiniai dariniai ir jų savybės.

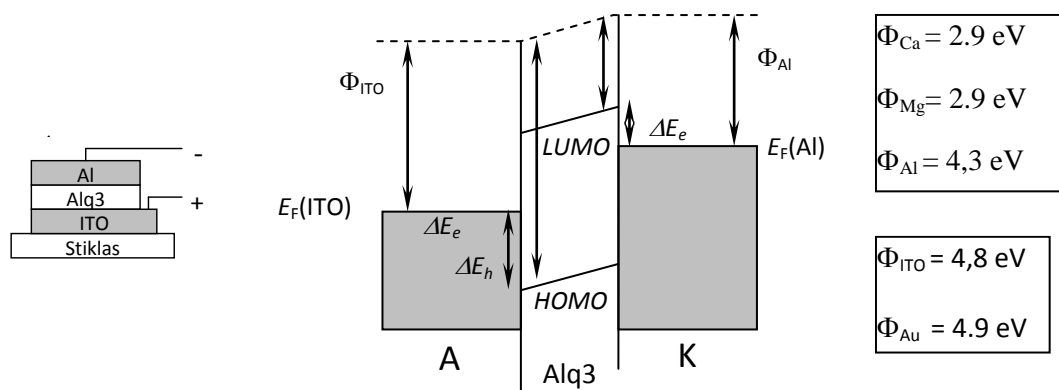
Publikacijų, skirtų hibridinių organinių-neorganinių junginių darinių su manganitų sluoksniais tyrimams, skaičius nuolat auga [58-60, 63]. Tunelinams LSMO/OP/Co dariniams 10 K temperatūroje buvo išmatuotos tunelinės

magnetovaržos vertės, siekiančios apie 40%, esant palyginti silpniems magnetiniams laukams ($\mu_0 H \sim 0,1$ T) [64]. Buvo nustatyta, kad didėjant temperatūrai panašių organinių sukinių sklendžių tunelinė magnetovarža mažėja, tačiau jos išlieka jautrios magnetiniam laukui iki pat kambario temperatūros [65, 66]. Dediu ir kt. nustatė, kad tunelinių sklendžių su nanometriniu storio seksitiopheno sluoksniu įterptu tarp feromagnetinių LSMO elektrodų, didžiausios TMR vertės siekia 30% (kai $\mu_0 H = 0,34$ T) [67]. Buvo parodyta, kad LSMO gali būti panaudotas injektuoti orientuotų sukinių krūvininkus (skylės) į organinio šviesos diodo OP sluoksnį [68, 69].

Nežiūrint visos eilės publikacijų apie heterodarinius kol kas yra dar daug neaiškumų apie kokybiškų ribų sudarymą tarp OP ir manganitų sluoksnių, taip pat trūksta žinių apie tų ribų elektrines savybes [63, 70].

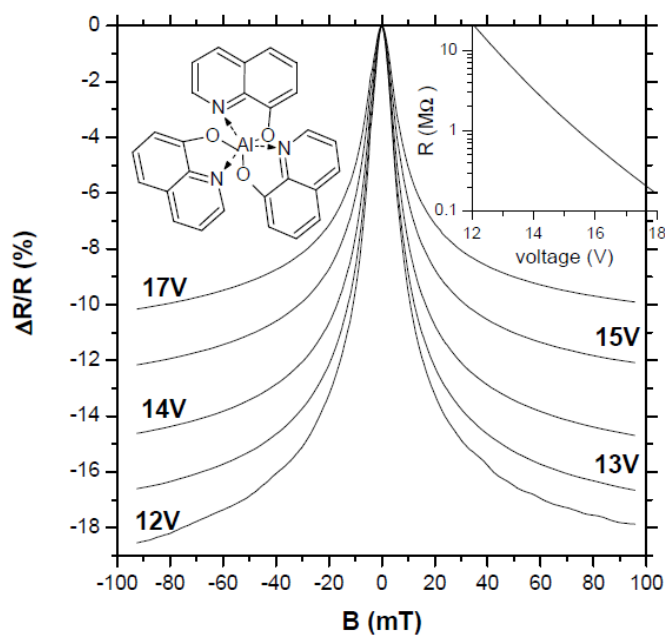
1.3.3 Organinės magnetovaržos reiškinys.

Šiuo metu yra padidėjęs susidomėjimas dariniuose su OP aptikta magnetovarža - OMAR (organic magnetoresistance), žymintį santykinį elektrinės varžos pokytį magnetiniame lauke (apie 10 %, esant silpnam magnetiniam laukui: $\mu_0 H = 10-20$ mT [71-76]). OMAR reiškinys buvo aptiktas hibridiniuose dariniuose, sudarytuose iš OP (tame tarpe ir plačiai žinomo Alq_3 junginio, bei kai kurių kitų mažos molekulinės masės taip pat stambiamolekulinių organinių junginių) sluoksnių, įterptų tarp dviejų nemagnetinių elektrodų (žr. Pav.1.13). Beje Pav.1.13 parodytas plonasluoksnis darinys yra toks pats kaip organinio šviesos diodo. Tokiame darinyje į OP vienu metu gali būti injektuojami elektronai - iš katodo, turinčio mažą išėjimo darbą ir skylės (iš anodo, turinčio didelį išėjimo darbą). Organiniame puslaidininkyje injektuoti elektronai gali rekombinuoti su injektuotomis skylėmis, ir tokiu būdu tekant srovei gali būti generuojamas fotonų srautas. Šiuo atveju turėtume veikiantį organinį šviesos diodą (OLED).



Pav.1.13. Vieno organinio sluoksnio bandinys, kuriame pastebėtas magnetovaržinis efektas yra toks pats kaip ir vienasluoksnio organinio šviesos diodo.

Magnetovaržinio efekto [71-78] prigimtis organinių puslaidininkinių heterodariniuose iki šiol nėra iki galo išaiškinta, nors daugelis autorių linkę manyti, kad magnetinis laukas turi lemiamos įtakos elektronų-skylių rekombinacijos procesams, t. y. krūvininkų tankiui, o tuo pačiu ir pro darinį tekančios srovės dydžiui bei jos elektrinei varžai. Atkreipsime dėmesį į neseniai pasirodžiusį darbą [78], kuriame parodyta, jog realizavus bipolinį elektrinį laidumą hibridiniame darinyje su Alq₃ sluoksniu magnetovaržos reikšmės, esant palyginti silpnam magnetiniam laukui ($\mu_0 H = 100 \text{ mT}$) gali viršyti 10% (žr. Pav.1.14).



Pav.1.14. Magnetovarža $\Delta R/R$, išmatuota ITO(30 nm)/PEDOT (100nm)/Alq₃ (100 nm)/Al (50nm) dariniui kambario temperatūroje, esant skirtingoms įtampoms. Intarpe parodytas darinio elektrinės varžos priklausomybė nuo įtampos [78].

Nežiūrint to, kad heterodarinių su OP magnetovaržinės savybės išmatuotos kambario temperatūroje, minėto reiškimo panaudojimui yra daug kliūčių, taip pat lieka daug neišspręstų OP sluoksnių bei jų darinių technologinių problemų.

OP pasižymi labai didele savo sandaros taip pat fizinių bei cheminių savybių įvairove. Nuolat sintetinami vis nauji organiniai junginiai, pasižymintys naujomis naudingomis elektrofizinėmis savybėmis. Daugelio šiuo metu žinomų OP junginių plonųjų sluoksnių bei jų darinių tyrimai parodė, kad jų elektrofizinės savybės labai priklauso nuo jų cheminio grynumo bei technologinių sąlygų ir atmosferos poveikio. Deja, iki šiol ištirta tik nedidelė jų dalis, be to nuolat tobulinamos plonųjų OP sluoksnių bei darinių technologijos.

Labai svarbu tyrimams parinkti termiškai stabilias organines medžiagas, pasižyminčias tinkamomis elektrinėmis savybėmis ir pasiekti, kad šios savybės kuo mažiau priklausytų nuo aplinkos poveikio ir elektrodų gaminimo sąlygų.

Vienas iš svarbiausių uždavinių - pagaminti kokybiškus plonuosius OP sluoksnius, pasižyminčius terminiu ir struktūriniu stabilumu ir išryškinti jų naudingąsias savybes, visapusiškai ištirti elektrinį transportą OP heterodariniuose ir išaiškinti jo mechanizmus.

2. BANDINIŲ PARUOŠIMAS IR TYRIMO METODAI

2.1 Manganitų plonųjų sluoksnių ir darinių gaminimas.

Plonieji atskirų cheminių elementų bei jų junginių sluoksniai, o taip pat daugiasluoksniai jų dariniai yra plačiai naudojami gaminant daugelį mikroelektronikos bei optoelektronikos prietaisų; pvz., įvairius jutiklius, rezistorius, kondensatorius, integras grandines, optinius filtrus ir t.t. Gaminant heterodarinius yra labai svarbu, kad kiekvienas sluoksnis būtų ištisinis, o jo paviršius - kuo lygesnis. Kokybiškiems sluoksniams auginti reikalingos specialios sąlygos, t. y. reikia ne tik pasirinkti tinkamiausius auginimo būdus, nustatyti tinkamiausias auginimo sąlygas, bet ir parinkti tokius padėklus, kurių gardelių parametrai būtų, kaip galima, artimesni auginamo sluoksnio gardelių parametrams.

Šiame skyriuje aprašyti manganitų plonųjų sluoksnių auginimo metodikos bei jų auginimo ypatumai.

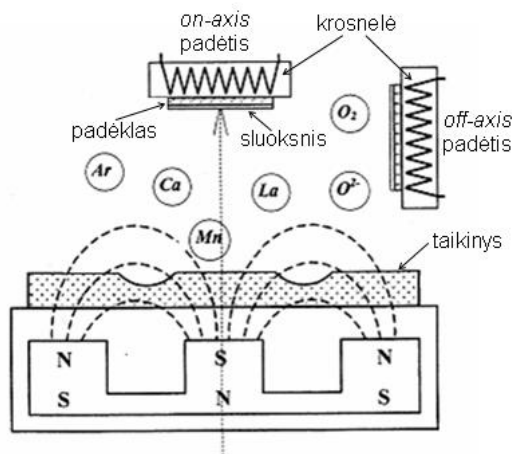
2.1.1 Magnetroninis dulkinimas.

Magnetroninis dulkinimas (angl. magnetron sputtering (MS)) – plonų nanostruktūrizuotų medžiagų sluoksnių nusodinimo iš dujų fazės (plazmos) metodas. Vienas iš pagrindinių šio metodo privalumų – galimybė formuoti daugiakomponentes metalų, lydinių ir dielektrikų sistemas bei jų kompozitus ant įvairių medžiagų. Aukšta formuojamų dangų kokybė, proceso lankstumas, galimybė tiksliai kontroliuoti proceso eigą ir parametrus – yra neabejotini MS metodo pranašumai lyginant su tradicinių puslaidininkinių sluoksnių technologijomis.

MS įrangos schema parodyta Pav.2.1. MS proceso metu sukūrus elektrinį lauką tarp anodo ir katodo taip, kad jo kryptis būtų statmena magnetinio lauko kryptčiai, po gaubtu esančios dujos (Ar ir O₂ mišinys) yra jonizuojamos, ir virš taikinio paviršiaus susidaro žiedo formos plazmos išlydis. Magnetinio lauko

dėka elektronų-jonų plazma yra sutelkiama ties taikinio paviršiumi, dėl to sudaromos sąlygos plazmoje esantiems jonams ir elektronams labiau sąveikauti su taikiniu. Daugelį kartų smūgiuodamos į taikinį, įelektrintos dalelės išmuša iš taikinio atomus arba molekules, kurie nusėda ant įkaitinto padėklo. Kai padėklas nėra specialiai kaitinamas, galima užauginti tik amorfinius ar smulkiadispersinius polikristalinius sluoksnius. Norint užauginti tobulos kristalinės sandaros sluoksnius, technologinio proceso metu yra būtina padėklą kaitinti. Esant aukštai padėklo temperatūrai ant jo nusėdę atomai gali migruoti ant augančio sluoksnio paviršiaus, kol susiranda sau palankiausias vietas kristalinėje gardelėje.

Gaminant manganitų sluoksnius susiduriama su viena pagrindine problema – selektyviu augančio sluoksnio nudulkinimu, veikiant įgreitintiems neigiamiems deguonies jonams, kurie įeina į darbinių dujų sudėtį. Kadangi daugiakomponenčiuose junginiuose skirtingų atomų elektronų ryšio energijos yra nevienodos, todėl jų tikimybės išlėkti iš augančio sluoksnio gali labai skirtis. Siekiant sumažinti šį efektą, galima padidinti darbinių dujų slėgį. Tokiu atveju neigiami deguonies jonai, susidurdami su dujų atomais, praranda dalį savo energijos ir todėl žymiai silpniau veikia augantį sluoksnį. Technologines sąlygas taip pat galima optimizuoti parenkant tinkamą padėklo padėtį taikinio atžvilgiu. Yra naudojamos dvi padėklų padėtys: *on-axis* padėtis („šešėlio“ srityje), kai padėklas tvirtinamas lygiagrečiai taikiniui, arti jo paviršiaus arba *off-axis* padėtis, kai padėklas yra nukreiptas statmenai taikinio plokštumai, auginant sluoksnį už plazmos išlydžio zonos. Naudojant pastarąjį taikinio ir padėklo išdėstymą yra sėkmingai sprendžiama auginamų sluoksnių stochiometrijos problema, nors, esant tokiam padėklo ir taikinio tarpusavio išsidėstymui gali ženkliai sumažėti sluoksnio augimo greitis.



Pav.2.1. Magnetroninio dulkinimo įrangos principinė schema.

Šiame darbe plonieji LCMO ir LSMO sluoksniai buvo auginami MS būdu esant 550-850°C padėklų temperatūroms.

Technologinio proceso metu vakuuminėje kameroje buvo palaikomas 15 Pa Ar-O₂ (1:1) dujų mišinio slėgis. Padėklai buvo tvirtinami lygiagrečiai taikiniui (*on-axis*) vienodu (55 mm) atstumu iki taikinio plokštumos. Vidutinis sluoksnių augimo greitis buvo ~ 2,5 nm/min. Pasibaigus auginimui visi sluoksniai dar būdami vakuuminėje kameroje buvo prisotinami deguonimi. Tuo tikslu pasibaigus auginimo procesui į vakuuminę kamerą būdavo įleidžiamas deguonis ir, esant pastoviam deguonies slėgiui $p_{O_2}=5 \times 10^4$ Pa, visi bandiniai buvo lėtai aušinami nuo auginimo iki kambario temperatūros.

2.1.2 Keraminių taikinių gaminimas.

Auginant plonuosius $La_{1-x}A_xMnO_3$ junginių ($A \equiv Ca, Sr$) manganitų sluoksnius MS būdu buvo naudojami tos pačios cheminės sudėties keraminiai taikiniai, kurie buvo pagaminti kietakūnės (miltelių) sintezės būdu. Gaminant taikinius siekiama gauti kuo homogeniškesnius darinius, o taip pat išsaugoti stechiometrinę jų sudėtį. Pvz., LCMO sluoksnių auginimui keraminiai taikiniai buvo gaminami iš chemiškai švarių La_2O_3 , $CaCO_3$ ir MnO_2 miltelių. Gerai sutrintas ir išmaišytas šių oksidų mišinys buvo supresuojamas į 28 mm diametro tabletes. Daugiakomponenčio oksido sintezė buvo atliekama kaitinant

ruošinius apie 6 val. ore 1200 °C temperatūroje. Po pirminės sintezės sukepinti keraminiai bandiniai buvo pertrinami grūstuvėje, po to vėl supresuojami ir atkaitinami 8 - 10 val. ore esant 1200 °C temperatūrai. Po dar vieno pakartotinio trynimo, presavimo ir galutinio 10-15 val. kaitinimo ore esant 1200 °C temperatūrai buvo gaunami 25÷26 mm diametro ir 2÷3 mm storio keraminiai taikiniai. Jų kristalinė kokybė, buvo nustatoma iš Rentgeno spinduliuotės $\theta - 2\theta$ difrakcijos tyrimų, o cheminė sudėtis – atliekant elektroninės dispersinės spektroskopijos (EDS) analizę.

Šiame darbe auginant manganitų plonuosius sluoksnius ant MgO padėklų medžiagos dulkinimui naudojame pačių pagamintus keraminius $\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ taikinius, kurių diametras 25 mm.

2.1.3 Naudoti padėklai ir jų paruošimas.

Pavienių sluoksnių bei sandūrų elektrinėms ir magnetinėms savybėms didelę įtaką turi ne tik jų auginimo būdas, bet ir galima cheminė sąveika tarp sluoksnio ir padėklo medžiagų, o taip pat jų kristalinių gardelių suderinamumas. Epitaksinių sluoksnių augimui turi įtakos pasirinkto padėklo ir auginamos medžiagos gardelių parametrų nesutapimas. Dažniausiai plonieji manganitų sluoksniai auginami ant MgO, STO, STON, Si padėklų. 2.1 lentelėje pateikti padėklų ir užaugintų plonųjų sluoksnių gardelių parametrai. Auginamo sluoksnio ir parinkto padėklo gardelių nesutapimo parametras f galima apskaičiuoti pagal formulę:

$$f = 2 \frac{(a_{psluoksnio} - a_{ppadeklo})}{a_{psluoksnio} + a_{ppadeklo}} \cong \frac{a_{psluoksnio} - a_{ppadeklo}}{a_{ppadeklo}} \quad (2.1)$$

Kai $f = 0$, sluoksnio gardelės parametras lygus padėklo gardelės parametrai, sluoksnis neturi jokių įtempimų. Neigiamos f vertės atitinka auginamo sluoksnio kristalinės gardelės ištempimą sluoksnio plokštumoje ir suspaudimą augimo kryptimi, tuo tarpu teigiamos f vertės atitinka sluoksnio suspaudimo deformaciją: gardelė yra suspausta sluoksnio auginimo kryptimi ir nežymiai ištempinama sluoksnio plokštumos normalės kryptimi. Kuomet auginamas storesnis sluoksnis, gardelėje gali atsirasti neatitikimo dislokacijos, dėl kurių

sumažėja įtempimai sluoksnyje. Pasiekus sluoksnis-padėklas sistemai būdingąjį storį, sluoksnis relaksuoja ir toliau augantys sluoksniai bendru atveju nebeturi įtempimų, išskyrus tuos atvejus, kai atsiranda lokaliniai įtempimų šaltiniai, pvz., sraigtinės dislokacijos [79].

2.1.Lentelė. Naudotų padėklų ir plonųjų sluoksnių gardelės konstantos bei jų sąryšis su perovskito gardelės konstanta a_p ($a_p \approx 0,387$ nm) [80].

Sluoksniai, padėklai	Gardelės tipas ($T = 300K$)	Gardelės parametras, nm	Ryšys su perovskito parametru, a_p	Santykinė dielektrinė skvarba, ϵ	Šiluminio plėtimosi koeficientas, α , 1/K
MgO	Kubinė	$a = 0,4213$	8%	$\cong 10$	
SrTiO ₃	Kubinė	$a = 0,3905$	$\approx a_p$	>300	$8,63 \times 10^{-6}$
Si	Kubinė	$a = 0,5430$	$\approx \sqrt{2} a_p$	11,7	$2,33 \times 10^{-6}$
La _{0,67} Sr _{0,33} MnO ₃	Kubinė	$a = 0,3876$	$\approx a_p$	≈ 40	11×10^{-6}
La _{0,67} Ca _{0,33} MnO ₃	Kubinė	$a = 0,387$	$\approx a_p$	≈ 40	11×10^{-6}

Reikėtų paminėti, kad f , dažniausiai, yra temperatūros funkcija, kadangi sluoksnio ir padėklo šiluminio plėtimosi koeficientai gali skirtis (žr. 2.1.lent.).

Padėklo neatitikimo įtempimai sukelia auginamo sluoksnio gardelės deformaciją, kuri gali būti analizuojama, kaip elementariojo narvelio deformacija. Šie iškraipymai gali būti pastebėti ir apskaičiuoti išmatuojant, pvz., Rentgeno spindulių difrakcijos $\theta-2\theta$ spektrus ir palyginant juose gautų deformuotos gardelės difrakcijos maksimumus su etaloninės gardelės smailių padėtimi.

Tyrimams reikalingi plonieji LSMO sluoksniai buvo auginami ant šviežiai nuskeltų kristalinių MgO(100) padėklų. Tipiški sluoksnių auginimui skirtų MgO padėklų matmenys buvo $(10 \div 12) \times (10 \div 15) \times (0,5 \div 0,6)$ mm³. Atkreipsime dėmesį, kad padėklams naudotų MgO kristalų gardelės konstanta $a_{MgO} = 0,4201$ nm žymiai skiriasi nuo auginamų LSMO sluoksnių gardelės konstantos $a_{LSMO} = 0,3875$ nm, taigi LSMO sluoksnio ir MgO padėklo gardelių konstantų nesutapimas siekė apie 8%. MgO padėklo pasirinkimą lėmė galimybė panaudojant vienos rūšies padėklą gauti įvairios kristalinės kokybės manganitų sluoksnius.

2.1.4 Elektrodo gaminimas.

Plonasluoksniai Ag elektrodai, reikalingi plonųjų manganitų sluoksnių ir jų darinių elektrinės varžos bei magnetovaržos tyrimams buvo užgarinami ant tiriamųjų sluoksnių paviršių terminio garinimo arba magnetroninio dulkinimo būdu.

Naudojant terminį garinimą į volframo garintuvo lovelį, esantį vakuuminėje kameroje, buvo įdedamas (0,1-0,3 g) garinamo metalo gabalėlis. Bandiniai buvo tvirtinami 5 cm atstumu nuo garintuvo ir uždengiami specialia diafragma, pagaminta iš metalo folijos. Esant 1200°C garintuvo temperatūrai, sidabras išgaruodavo ir nusėdavo ant padėklo. Garinimo metu slėgis kameroje buvo apie 10^{-3} Pa, o garinimo greitis - apie 500 Å/min.

Magnetroniniam dulkinimui buvo naudojamas disko formos 25 mm diametro ir 2 mm storio Ag taikiny. Bandiniai buvo tvirtinami 50 mm atstumu virš taikinio, lygiagrečiai taikinio plokštumai. Plazmos išlydis vyko Ar dujose. Jų slėgis vakuuminėje kameroje buvo 1 Pa. Elektrodai buvo gaminami ant specialiai nekaitinamų bandinių. Vidutinė išlydžio srovė per taikinį siekė 60 mA, įtampa – 440 V, augimo greitis buvo nuo 15 iki 30 nm/min. Tokiu būdu pagamintų plonasluoksnių Ag elektrodų storis siekė $1 \div 2$ μm.

Elektriniams tyrimams ruošiami sluoksniai tiek vienu tiek kitu atveju buvo pridengiami metaline diafragma (folija, turinčia specialias išpjovas), kuri įgalino suformuoti ant tiriamojo sluoksnio paviršiaus norimo ploto Ag aikšteles.

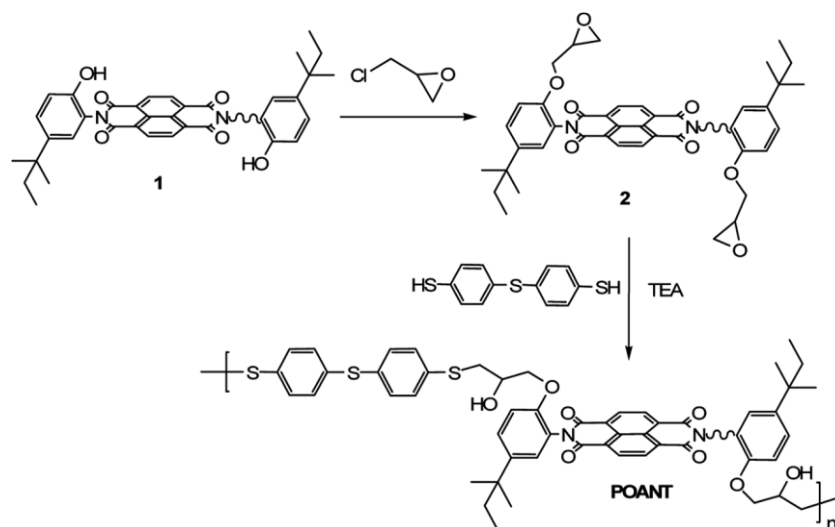
2.2 Organinių puslaidininkinių sintezė ir jų plonųjų sluoksnių gaminimas.

2.2.1 Naftaleno diimido grupės organinių junginių sintezė.

Tyrimams buvo pasirinkti du nauji naftaleno diimido (naphthalene diimide)-pagrindu pagaminti organiniai junginiai: didelės molinės masės organinis junginys POANT, turintis elektriškai izoliuotas 1,4,5,8-

naphthalenetetracarboxylic diimido grupės ir FCAND – mažos molinės masės junginys su dviem skirtingomis (fluorenono ir 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic diimido) elektronų akceptorių grupėmis.

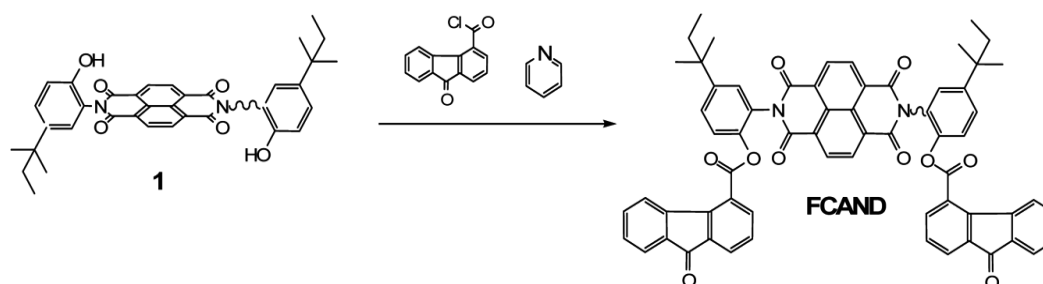
POANT junginys, kurio pilnas pavadinimas - Poly{N,N'-bis-[2-(oxiran-2-ylmethoxy)-5-tert-amylphenyl]-1,4,5,8 naphthalenetetracarboxylic diimide-alt-4,4'-thiobisbenzenethiol}, buvo gautas nukleofilinės reakcijos metu, reaguojant bifunkciniam naphthalene diimide su 4,4'-thiobisbenzenethiol (Pav.2.2).



Pav.2.2. POANT organinės medžiagos sintetinio eiga.

Galutinės reakcijos produktas buvo nusodintas, nufiltruotas ir išgrynintas koloninės chromatografijos būdu naudojant diethyl eterio/toluene= 1/3 mišinio ploviklį. Visų tarpinių ir galutinių junginių struktūra buvo patvirtinta ^1H BMR, infraraudonosios spektroskopijos ir masių spektrometrijos metodais.

FCAND arba tiksliau - N,N'-bis-[2-(9-fluorenone-4-carboxylate)-5-tert-amylphenyl]-1,4,5,8 naphthalenetetracarboxylic diimido organinis junginys buvo pagamintas reaguojant 9-fluorenone-4-carbonyl chloride su N,N'-bis-(2-hydroxy-5-tert-amylphenyl)-1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic diimide (1), esant pyridine katalizatoriui (Pav.2.3).



Pav.2.3. FCAND organinės medžiagos sintetinimo schema.

Visų aukščiau paminėtų junginių temperatūrinės charakteristikos buvo ištirtos diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSC) ir termogravimetrijos (TGA) metodais. Būdingosios stiklėjimo (T_s) ir medžiagų skaidymosi (T_{sk}) temperatūros pateiktos 2.2 lentelėje.

2.2.Lentelė. Organinių medžiagų iš Naphthalene Diimide elementų temperatūrinės charakteristikos.

Junginys	T_{lyd} , [°C] ^a	T_s , [°C] ^a	T_{sk} , [°C] ^b
PEPK	-	78	300
POANT	-	152	305
FCAND	341	-	390

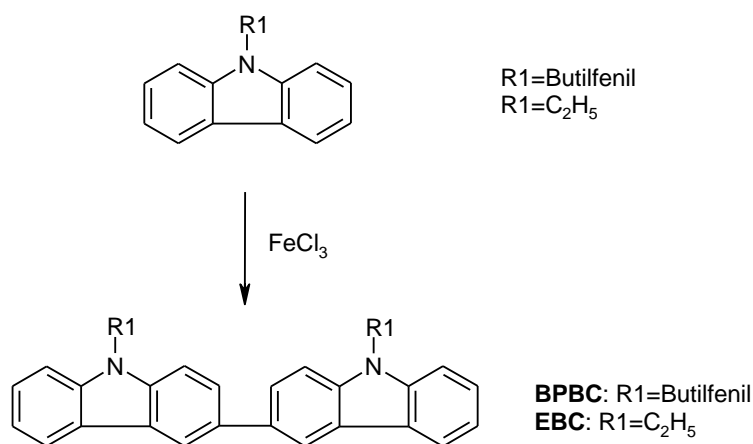
^aNustatyta DSC būdu, skanavimo greitis 10°C/min, N₂ aplinkoje.
^bSkaidymosi pradžia nustatyta TGA būdu, kaitinimo greitis 10°C/min.

Iš 2.2 lentelės matome, kad POANT ir FCAND turi gana aukštas skaidymosi pradžios temperatūras. Aukščiausią $T_{sk} = 390^\circ\text{C}$ turi FCAND. Didelis šio junginio temperatūrinis stabilumas gali būti paaiškinamas tuo, kad jame yra tvarios esterio jungtys.

2.2.2 Perimidino grupės organinių junginių sintezė.

Iš daugelio šios grupės organinių junginių tyrimams buvo pasirinkti du organiniai puslaidininkiai: 9,9'-Bis(4-butilphenyl)-3,3'-bikarbazolyl (BPBC) ir 9,9'-Dietil-3,3'-bikarbazolyl (EBC). Abu šie junginiai buvo susintetinti KTU taip vadinamu Ullmann'o metodu, kaitinat karbazolą nitrobenzene su 1-brom-4-butilbenzenu. Naudojant bevandenį K₂CO₃ ir elektrolitiškai pagamintą varį buvo susintetintas 9-(4-butilfenil)-9H-karbazolas (Pav.2.4). Toliau naudojant bevandenį FeCl₃ ir 9-etilkarbazolą oksiduojuant 25°C temperatūroje buvo išskirti

dimerai. Visų tarpinių ir galutinių junginių struktūra buvo patvirtinta ^1H branduolinio magnetinio rezonanso (BMR), infraraudonosios spektroskopijos ir masių spektrometrijos metodais.



Pav.2.4. BPBC ir EBC organinių junginių sintetinimo schema.

Dimerų BPBC ir EBC terminės savybės buvo ištirtos DSC ir TGA metodais (žr. 2.3 lentelę).

2.3.Lentelė. BPBC ir EBC junginių terminės analizės duomenys.

Junginys	$T_{\text{lyd}}, [^{\circ}\text{C}]^{\text{a)}}$	$T_{\text{s}}, [^{\circ}\text{C}]^{\text{a)}}$	$T_{\text{sk}}, [^{\circ}\text{C}]^{\text{b)}}$
BPBC	---	62	390
EBC	193	---	390

^{a)}Nustatyta DSC būdu, skanavimo greitis $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, N_2 aplinkoje.
^{b)}Skaidymosi pradžia nustatyta TGA būdu, kaitinimo greitis $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Iš 2.3. lentelės matome, kad abiejų šių junginių skilimas prasideda tik 390°C temperatūroje (T_{sk}). Taigi, galima tikėtis, kad minėti organiniai junginiai galėtų būti naudojami ten, kur reikalingas aukštas terminis stabilumas. Buvo nustatyta, kad BPBC gali būti pervestas į stikliškąją būseną, šios medžiagos stiklėjimo temperatūra (T_{s}) yra apie 62°C . Taip pat buvo pastebėta, kad EBC junginys yra linkęs kristalizuotis (lydymosi temperatūra (T_{lyd}) yra apie 193°C). Taigi, trumpos alkilinės EBC junginio grandinės įtakoja geresnes sąlygas formuoti kristalinei gardelei, priešingai nei butilfenilo radikalas, kuris trukdo sėkmingam kristalinės gardelės formavimuisi.

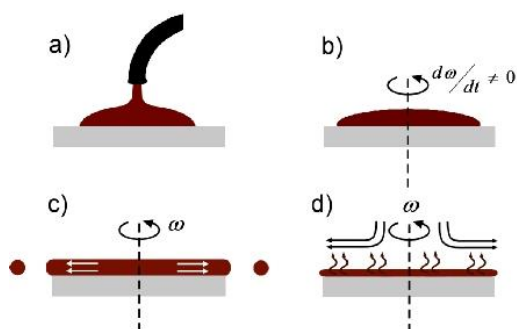
2.2.3 Organinių puslaidininkių plonųjų sluoksnių gaminimo technologijos.

Organinių medžiagų nusodinimui ant tam tikslui skirtų kietų paviršių-padėklų šiame darbe buvo naudojamos terminio garinimo ir tirpalo skleidimo technologijos. Tirpalo skleidimo technologija gali būti pritaikyta tiek mažamolekulinių, tiek stambiamolekulinių organinių junginių plonųjų sluoksnių gaminimui. Vienas iš svarbiausių reikalavimų yra rasti tinkamus organinius tirpiklius, kuriuose būtų galima ištirpinti reikiamą kiekį garinimui skirto OP ir kurie įgalintų pagaminti vienodo storio ir geros paviršiaus kokybės plonuosius OP sluoksnius. Tuo tarpu terminio garinimo technologija, kaip taisyklė, taikoma tik mažamolekulinių OP sluoksnių gaminimui. Taip yra todėl, kad daugelis stambiamolekulinių junginių kaitinami vakuume suskyla į keletą komponentų, pasižyminčių skirtingais garavimo ir sublimacijos greičiais.

2.2.3.1 Tirpalo skleidimo technologija.

Tirpalo skleidimo (angl. spin-coating (SC)) technologija yra viena iš paprasčiausių būdų greitai užnešti plonus organinius sluoksnius ant plokščio padėklo. SC būdo fizikinis principas yra pagrįstas pusiausvyra tarp išcentrinės jėgos, valdomos sukimo greičiu, ir klampumo jėgos, kurią apsprendžia tirpalo klampumas [81].

Tirpalo skleidimo procesas apima šiuos pagrindinius etapus (žr. Pav.2.5): a) iš pradžių padėklas pritvirtinamas prie laikiklio, ir ant jo paviršiaus užlašinamas organiniame tirpiklyje ištirpintas organinis junginys. b) Padėklas išsukamas, ir tirpalas tolygiai pasiskirstydamas ant padėklo, suformuoja vientisą sluoksnį. c) Pasiekus 2000-4000 aps/min greitį padėklas toliau sukamas pastoviu greičiu, ko pasekoje ant padėklo suformuojama vienodo storio tirpalo plėvelė. d) Besisukant padėklui pastoviu greičiu paskleistas tirpalas yra išdžiovinamas.



Pav.2.5. Tirpalo skleidimo technologijos pagrindiniai etapai: (a) užlašinimas, (b) paskirstymas, (c) pastovus sukimosi greitis, (d) džiovinimas.

SC technologija yra gerai ištyrinėta ir yra daug žinoma apie faktorius, kurie kontroliuoja nusodinto sluoksnio savybes ir storį. Suformuoto organinio sluoksnio savybės priklauso nuo sukimosi greičio, tirpalo sudėties, temperatūros, tirpalo

garų slėgio [82]. Technologinius procesus apibūdinantys parametrai yra: tirpalo klampumas, sudėtis, sukimosi greitis, sukimosi trukmė. SC būdu suformuotų sluoksnių storis dažniausiai būna 1-200 nm. Formuojant storesnius sluoksnius, reikia didesnio klampumo tirpalo, mažesnio sukimosi greičio, ir trumpos sukimosi trukmės. Tačiau šie parametrai gali įtakoti sluoksnio vientisumą.

Sluoksnio storis d yra netiesiogiai proporcingas sukimosi greičiui: $d \sim \omega^{-N}$, kur N - priklauso nuo tirpiklio garavimo greičio. Kai nėra garavimo – sluoksnio storis priklauso nuo sukimosi greičio ir trukmės: $d \sim \omega^{-1} t^{1/2}$. Esant pastoviam garavimo greičiui $d \sim \omega^{-2/3}$. Daugeliu atvejų sluoksnio storio priklausomybė nuo sukimosi greičio yra $d \sim \omega^{-1/2}$. Formuojamo sluoksnio storis taip pat gali priklausyti nuo paviršinio (angl. *skin*) sluoksnio susidarymo. Paviršinis sluoksnis susiformuoja dėl tirpalo savybių skirtumo sandūroje su oru ir medžiagos tūryje. Jeigu paviršinis sluoksnis formuojasi iš karto proceso pradžioje, garavimo procesas yra nereikšmingas ir N reikšmė yra artima 1. Jeigu paviršinis sluoksnis formuojasi vėliau, garavimo procesas yra žymus ir N vertė artėja prie 5. Formuojamo organinio sluoksnio vientisumui įtakos gali turėti ant padėklo likę nešvarumai, dėl kurių sluoksnyje gali susidaryti nuo centro į pakraščius nukreipti dryžiai [83].

Speciali tirpalo skleidimo įranga buvo naudojama stambiamolekulinių POANT, PEPK organinių junginių taip pat mažamolekulinio Alq₃ junginio, sluoksnių gaminimui. Tuo tikslu chemiškai išgrynintų ir išdžiovintų POANT ir

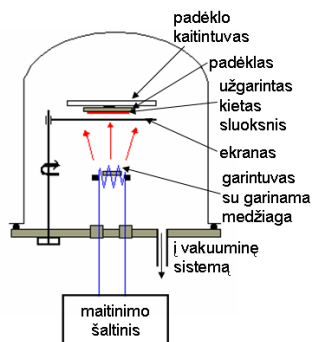
PEPK organinių junginių milteliai buvo ištirpinami chloroforme ir 1÷5% koncentracijos jų tirpalai buvo paskleidžiami ant stiklo, Si ir kitų medžiagų padėklų įprastiniu tirpalo skleidimo būdu (sukimosi greitis – 5000 rpm, trukmė 60 s). OP sluoksniai buvo gaunami džiovinant paskleistas dangas 2 val. ore, esant 60°C temperatūrai. Taip pagamintų sluoksnių storis kito nuo 100 nm iki 500 nm.

Alq₃ tirpalui paskleisti naudojome mažesnę centrifugos stalelio sukimosi greitį (~1000 rpm). Paskleistas tirpalo sluoksnis buvo džiovinamas 150 °C sauso oro aplinkoje. Tokiu būdu pagamintų Alq₃ sluoksnių storis buvo (100 ÷ 300) nm.

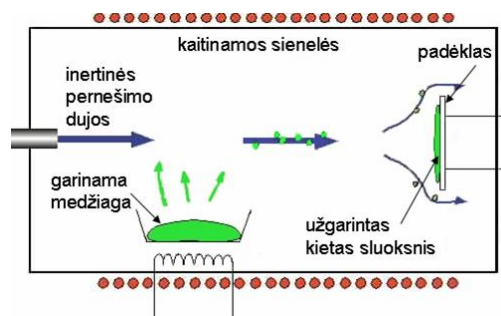
2.2.3.2 Terminio garinimo technologija.

Terminis garinimas (angl. thermal evaporation (TE)) yra vienas paprasčiausių ir plačiai naudojamų plonųjų sluoksnių gamybos būdų. Terminiam garinimui skirta įranga parodyta Pav.2.6a. Garinimui pasirinkta organinė medžiaga yra kaitinama vakuume, esant liekamajam dujų slėgiui ~10⁻⁷ Pa. Garintuvo temperatūra turi būti tokia, kad medžiaga imtų garuoti arba sublimuoti. Cheminiai elementai ar jų junginiai dažniausiai yra garinami didelės elektrinės varžos garintuvuose, pagamintuose iš sunkiai besilydančių metalų (pvz., volframo, molibdeno), o chemiškai aktyvūs elementai (pvz., aliuminis, silicis) garinami iš keramika padengtų garintuvų. Užgarinto sluoksnio storis priklauso nuo garinamos medžiagos kiekio ir atvirkščiai proporcingas atstumo (tarp lovelio ir padėklo) kvadratui.

Kai kurie organiniai puslaidininkiai yra nusodinami ant padėklų iš organinių dujų fazės (Pav.2.6b). Šiuo atveju išgarintos organinės medžiagos molekulės (Alq₃) yra pernešamos inertinėmis dujomis (Ar) link padėklo.



(a)



(b)

Pav.2.6a,b. a) Terminio garinimo įrangos principinė schema. b) Nusodinimas iš organinių dujų fazės.

Mažamolekulinių (Alq_3 , BPBC, EBC ir FCAND) organinių junginių ploniesiems sluoksniams gaminti buvo naudojama VUP-5 garinimo įranga. Ši įranga buvo pertvarkyta taip, kad tiktų gaminti laidžiųjų medžiagų sluoksnius ir organinių puslaidininkių sluoksnius paeiliui toje pačioje vakuuminėje kameroje, neišimant bandinių į oro atmosferą ir tuo būdu apsaugant aktyvųjį organinį sluoksnį nuo galimo atmosferos ar drėgmės poveikio.

Organinių puslaidininkių BPBC, EBC ir FCAND plonieji sluoksniai buvo užgarinami ant nekaitinamų padėklų, esant liekamajam dujų slėgiui vakuuminėje kameroje $\sim 6 \times 10^{-6}$ Pa. Organinių medžiagų milteliai buvo įdedami į tantalio garintuvą. Per garintuvą tekanti elektros srovė buvo didinama pastoviu greičiu kol maždaug po 1 min. garintuvo temperatūra pakildavo iki 50°C . Pasiekus reikiamą temperatūrą, organinių puslaidininkių milteliai pradėdavo garuoti, ir ant nekaitinamo padėklo susikondensavę garai sudarydavo ploną garinamos medžiagos sluoksnį. Atstumas nuo garintuvo iki padėklo buvo 0,1 m. BPBC, EBC, FCAND sluoksnių augimo greitis buvo 2 Å/s, 1,5 Å/s, ir 1-2 Å/s, atitinkamai. Užauginti sluoksniai buvo laikomi 1 val. vakuuminėje kameroje. Sluoksnių storis $d \cong (100 \div 300)$ nm buvo keičiamas parenkant garavimo greitį arba laiką. 2.4 lentelėje pateikiama sluoksnių auginimo temperatūros, vidutiniai augimo greičiai ir sluoksnių storiai.

2.4.Lentelė. Sluoksnių augimo charakteristikos.

Organinis junginys	Sluoksnių augimo temperatūra, °C	Sluoksnių augimo greitis, Å/s	Sluoksnių storis, nm
BPBC	200	2	200
EBC	210	1,5	150
FCAND	200	1,0-2,0	100-300
Alq ₃	250	3	250

Alq₃ sluoksniai buvo užgarinami vakuume, esant liekamųjų dujų slėgiui $\sim 8 \times 10^{-4}$ Pa. Padėklai buvo įtvirtinti vakuuminėje kameroje iš karto po jų esdinimo procedūros. Organinės medžiagos milteliai buvo garinami tantalono vonelėje. Siekiant išvengti organinio junginio susiskaidymo garintuve, vonelės temperatūra buvo palaipsniui didinama iki maksimalios vertės (250 °C). Atstumas tarp garintuvo ir padėklo buvo apie 10 cm, tokiu būdu buvo stengiamasi nusodinti kaip galima labiau sumažinti augimo sluoksnių temperatūrą. Vidutinis Alq₃ sluoksnių augimo greitis siekė $\sim 0,03$ nm/s. Tokiu būdu pagamintų Alq₃ sluoksnių storis d , išmatuotas profilometru, buvo (100 ÷ 300) nm.

2.2.4 Padėklai, jų pasirinkimas ir paruošimas.

Organinių sluoksnių auginimui buvo pasirinkti kristaliniai *n*-Si (savitoji varža 0,5 Ωcm), *p*-Si (savitoji varža 0,05 Ωcm), STO, STON padėklai (žr. 2.5 lentelę).

Prieš auginant sluoksnius, visi padėklai buvo nuriebalinami. Iš pradžių padėklai buvo valomi H₂O₂:H₂SO₄ (1:5), plaunami distiliuotu vandeniu ir džiovinami N₂ srautu. Taip paruošti padėklai buvo įdedami į stiklinę indelį su švarių acetonu, kuris kartu su padėklais buvo įstatytas į ultragarsinę vonelę Sonic-2. Veikiant ultragarsui, padėklai buvo valomi 15 min, esant 60°C temperatūrai. Šio proceso metu nuo padėklo paviršiaus buvo nuvalomos dulkės ir neriebalinės kilmės dalelės. Po valymo ultragarsinėje vonelėje padėklai buvo nuplaunami distiliuotu vandeniu ir nudžiovinami karšto oro srautu. Prieš pradėdant gaminti OP sluoksnius, padėklai dar buvo kaitinami vakuuminėje garinimo kameroje, esant 700°C temperatūrai.

2.5.Lentelė. OP plonųjų sluoksnių auginimui naudoti padėklai ir jų apibūdinimas.

Padėklas	Gaminimas	Storis
$n\text{-Si}(111) \langle P \rangle$	Komercinis	$d \cong 0,390 \text{ mm}$, $\rho \sim (0,5-1) \Omega\text{cm}$
$n\text{-Si}(111) \langle P \rangle$ sluoksnis ant stipriai legiruoto $n\text{-Si}(111)$ padėklo	Komercinis	$d_{sl} \cong 0,1 \text{ mm}$, $\rho \sim (1-2) \Omega\text{cm}$ $d_{pad} \cong 0,5 \text{ mm}$, $\rho \sim 0,01 \Omega\text{cm}$
$p\text{-Si}(111) \langle B \rangle$	Komercinis	$d \cong 0,350 \text{ mm}$, $\rho \sim 3-5 \Omega\text{cm}$
$n\text{-SrTiO}_3 \langle \text{Nb} \rangle$	Komercinis	$d \cong 0,50 \text{ mm}$
$\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3(100)$	(MS)	$d \cong 0,1-0,2 \mu\text{m}$

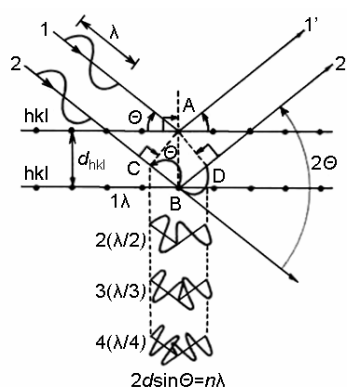
Elektriniams vertikaliosios pernašos tyrimams atlikti ant Si padėklų drėgnosios oksidacijos būdu buvo užauginamas $0,2 \mu\text{m}$ storio silicio dioksido sluoksnis. Vėliau, naudojant standartinę fotolitografijos techniką ir HF ėsdinimą, oksiduotame padėkle buvo išėsdintos $2 \times 2 \text{ mm}^2$ angos ir ant atsivėrusio šviežio Si paviršiaus nedelsiant buvo auginami tyrimams skirti plonieji OP sluoksniai

2.3 Plonųjų sluoksnių kristalinės sandaros ir paviršiaus kokybės tyrimai.

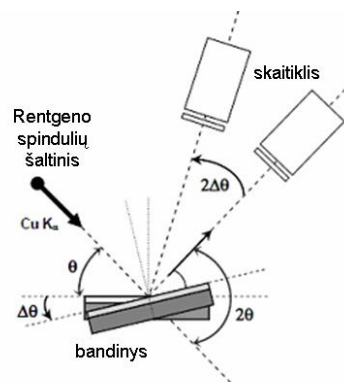
2.3.1 Kristalinės sandaros tyrimas naudojant Rentgeno spinduliuotės difrakciją.

Rentgeno spinduliuotės difrakcijos tyrimo schema parodyta Pav.2.7a,b. Spinduliuotės bangos ilgis turi būti artimas kristalų gardelės konstantai. Tokiu atveju kristalai šiems spinduliams yra natūralios erdvinės difrakcinės gardelės.

a)



b)



Pav.2.7a,b. a) Difrakcija kristaluose. b) Rentgeno spindulių difrakcijos θ – 2θ spektrų matavimo schema.

Rentgeno spindulių difrakcijos (angl. X-ray diffraction (XRD)) Θ – 2Θ spektrai leidžia ištirti medžiagos kristalinę sandarą ir fazinę sudėtį. Matavimo metu rentgeno spindulių pluoštelis krenta į bandinį ir, atspindėjęs nuo įvairių jo kristalografinių plokštumų, tenkinančių Brego difrakcijos sąlygą (2.2), patenka į skaitiklį, registruojantį atspindžio intensyvumą.

Iš gautų Θ – 2Θ spektrų, suradus difrakcines linijas atitinkančius kampus, ir panaudojus Brego sąryšį:

$$2d_{hkl} \sin\Theta = n \lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots), \quad (2.2)$$

apskaičiuojama tarpplokštuminio atstumo d_{hkl} vertė. Žinant tarpplokštuminius atstumus, galima rasti kristalinių gardelių parametrus.

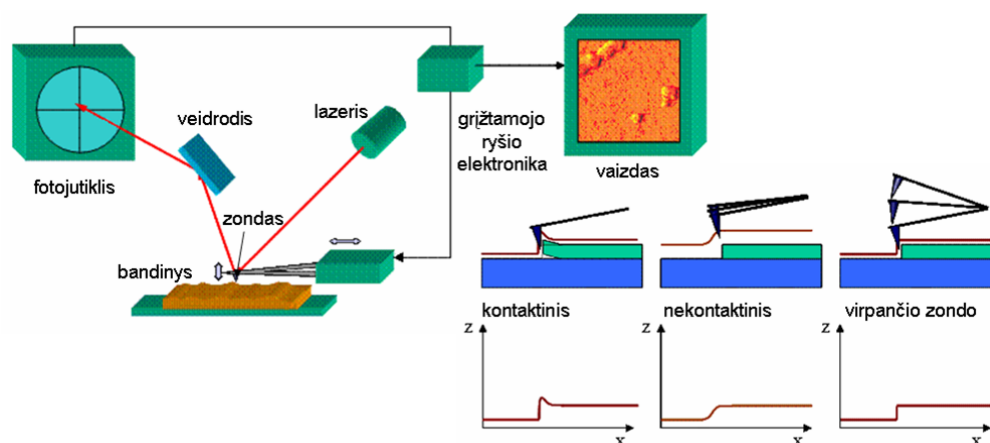
Šiame darbe plonųjų sluoksnių kristalinė sandara buvo tiriama "SmartLab (Rigaku ®)" difraktometru. Matavimams buvo naudojama $\text{CuK}\alpha$ spinduliuotė, kurios bangos ilgis $\lambda = 0,15406$ nm.

2.3.2 Atominių jėgų mikroskopija.

Atominių jėgų mikroskopas (angl. atomic force microscope (AFM)) leidžia tirti bet kokią elektrinį laidumą turinčio bandinio paviršiaus morfologiją. Yra žinoma, kad esant mažam atstumui (apie 1 Å) tarp dviejų atomų veikia stūmos jėgos, o esant didesniems atstumams – traukos jėgos. AFM veikimo principas pagrįstas šių jėgų naudojimu.

AFM zondai – tai ant lanksčios plokštelės pritvirtinti specialios formos smaigaliai (dažniausiai silicio arba silicio nitrido), kurie liečia paviršių arba yra nutolę nuo jo per būdingąjį Van der Waals jėgų veikimo nuotolį. Skenavimo metu grįžtamojo ryšio mechanizmas palaiko vienodą sąveikos jėgą tarp zondo ir paviršiaus. Sąveikos jėga yra proporcinga lanksčios plokštelės atsilenkimui, kuris registruojamas zondo padėties fotojutikliu. AFM jutikliai yra ypatingai tikslūs ir jautrūs (gali būti optiniai, talpiniai arba tuneliniai) postūmio matuokliai. Taigi, lazerio spindulys, atspindėjęs nuo lanksčios plokštelės,

patenka į dviejų sekcijų fotodiodą, registruojantį skirtuminį signalą tarp atskirų fotodiodo sekcijų. AFM principinė schema pateikta Pav.2.8. Tyrimo metu padėklas su ant jo esančiu bandiniu yra stumdomas X ir Y kryptimis pjezomechaniniu valdikliu taip, kad mikroskopo zondas po vieną eilutę nuskenuoja visą tiriamą bandinio plotą. Pagal gaunamą signalą iš fotojutiklio elektronika valdo postūmį Z ašies kryptimi. Tokiu būdu yra palaikomas grįžtamasis ryšys tarp ateinančio iš fotojutiklio signalo ir zondo atstumo nuo paviršiaus. Kompiuteris apdoroja gautą elektrinį signalą paversdamas jį bandinio paviršiaus topografiniu ar faziniu vaizdu. Galimas ir darbo režimas be grįžtamojo ryšio tarp fotojutiklio signalo ir zondo Z ašies postūmio mechanizmo, tokiu atveju fotojutiklio signalo priklausomybė nuo X ir Y ir yra matuojamas dydis. Tokiu atveju yra gaunama mažiau triukšmų ir vėlinimo iš valdymo elektronikos, tačiau dažniausiai zondas su paviršiumi sąveikauja labai mažu atstumu, todėl yra neleistini didesni paviršiaus nelygumai. Yra keletas AFM darbo režimų: kontaktinis, nekontaktinis ir virpančio zondo.



Pav.2.8. Atominių jėgų mikroskopo principinė schema ir darbo režimai.

Mikroskopui veikiant kontaktiniu režimu zondas skenuoja paviršių priartintas mažesniu nei 1 \AA atstumu. Tokiu atstumu persidengia zondo ir bandinio atomų elektroninės orbitalės, o stūmos jėga tarp zondo ir paviršiaus tostant zondui mažėja eksponentiniu dėsniu. Šiuo režimu gaunama didžiausia AFM skiriamoji geba, tačiau jo taikymą riboja keletas trūkumų. Sąveikos jėgos

tarp zondo ir bandinio vertikaliąja kryptimi yra didelės (iki keleto nN), be to, zondui slenkant paviršiumi, dėl adhezijos atsiranda santykinai didelės horizontaliosios jėgos, todėl galima pažeisti minkštus bandinius. Nepaisant didelės skiriamosios gebos, šis metodas labai ribotai taikomas biologinės kilmės bandiniams tirti.

Mikroskopui veikiant nekontaktiniu režimu, zondas yra gana toli nuo bandinio paviršiaus (100-250 Å atstumu). Tokiu atstumu esantis zondas, su bandiniu sąveikauja Van der Waals jėgomis, taigi šiuo atveju vyrauja silpna (apie 100-200 pN) traukos jėga. Tokiu būdu gaunamas vaizdas yra blankus ir netikslus.

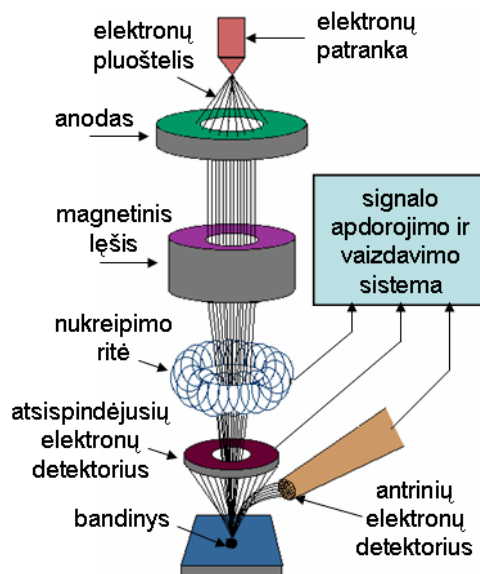
AFM tikslumas padidėja, jei zondas virpinamas 3-5 nm amplitude. Dirbant virpančio zondo režimu išlieka nedidele tikimybė pažeisti bandinį, tačiau ji yra ženkliai mažesnė nei kontaktiniame režime. Šiuo metodu papildomai galima fiksuoti fazinius virpėjimo skirtumus. Fazių skirtumą lemia ne tik paviršiaus reljefas, bet ir mechaninės paviršiaus savybės, taip pat adhezijos jėgos tarp zondo ir bandinio. Matavimo metu registruojama zondo virpėjimo amplitudė, o taip pat ir fazių skirtumas tarp zondą virpinančio ir realių zondo virpėjimo signalų. Šiuo metodu galima analizuoti plonus organinius sluoksnius, kurių storis mažesnis už vertikaliąją mikroskopo skiriamąją gebą, tačiau mechaninės savybės ir sąveikos su zonu pobūdis skiriasi. Naudojant fazinį vizualizavimą yra suformuojami dviejų tipų vaizdai – topografinis, kuris pateikia informaciją apie bandinio aukštį ir fazinis – kontrastingesnis ir didesnės horizontalios skiriamosios gebos. Pastarasis vaizdas yra praktiškai nesusijęs su bandinio reljefu ir remiantis vien tik šiuo vaizdu negalima daryti jokių išvadų apie bandinio paviršių.

Šiame darbe pagamintų plonųjų sluoksnių ir darinių paviršiai buvo tiriami „Digital Instruments“ gamintojo skenuojančio zondo atominių jėgų mikroskopu „Dimension 300“. Bandinių paviršiaus AFM vaizdai gauti naudojant virpančio zondo darbo režimą.

2.3.3 Rastrinė elektronų mikroskopija.

Rastrinis elektroninis mikroskopas (angl. scanning electron microscope (SEM)) – yra elektroninio mikroskopo atmaina. Šiuo prietaisu galima gauti iki 0,4 nm erdvinės raiškos bandinio paviršiaus atvaizdą, informaciją apie bandinio paviršiaus sudėtį, struktūrą, topografiją bei kitas bandinio medžiagos savybes. Jo veikimo principas pagristas elektronų spindulio sąveika su tiriamu objektu. SEM privalomai turi turėti vakuuminę sistemą.

Principinė SEM schema pavaizduota Pav.2.9. SEM pagrindiniai elementai yra elektronų patranka ir elektrinė kolona, kurios funkcija yra suformuoti sufokusuotą (nm eilės) elektroninį vidutinių energijų (200 eV – 50 keV) zondą. Elektroninio zondo padėtis ant bandinio paviršiaus yra valdoma nukreipimo rite. Elektronų pluošteliai sąveikaujant su bandinio paviršiaus atomais gaunami kelių tipų signalai, kiekvienas iš kurių yra fiksuojamas specialiu detektoriumi. Iš atsispindėjusių ir antrinių elektronų detektorių gauti signalai apdorojami signalo apdorojimo ir vaizdavimo sistema. Registruojamas signalas priklauso nuo bandinio savybių tiriamoje srityje. Kadangi elektronų pluoštelį valdanti sistema yra sinchronizuota su detektavimo sistema, tai galima gauti viso skenuojamo paviršiaus vaizdą.



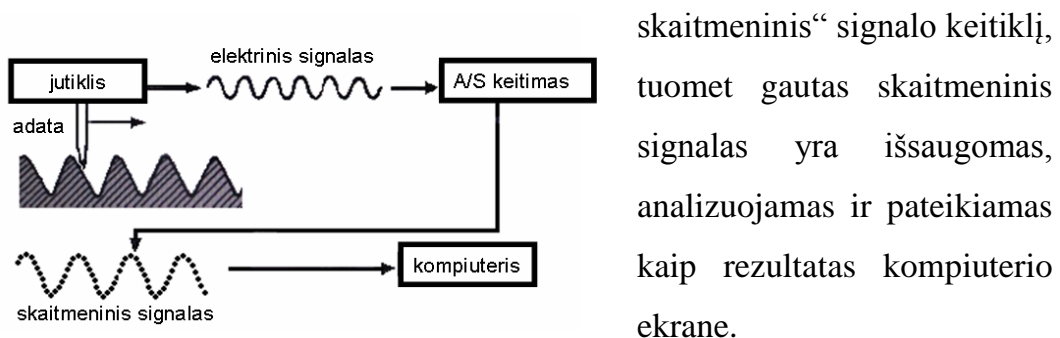
Pav.2.9. Rastrinio elektronų mikroskopo principinė schema.

Šio darbo metu pagaminti dariniai buvo tirti SEM „Tabletop microscope TM3000“, kurio skiriamoji geba $\pm 50\mu\text{m}$, kai elektronų pluošto įtampa 15 kV.

2.3.4 Sluoksnių storio matavimai.

Profilometras – prietaisas, skirtas bandinio paviršiaus topografijos matavimams atlikti, siekiant nustatyti ir įvertinti reljefo nelygumus, šiurkštumą, sluoksnio storį. Profilometrai skirstomi į kontaktinius ir optinius (nekontaktinius). Tipiniu kontaktiniu profilometru galima atvaizduoti vertikalius paviršiaus nelygumus (nuo 10 nm iki 1 mm) kaip adatos vertikalios padėties funkciją $z = f(x, y)$. Prietaiso vertikali skyra dažniausiai yra nanometro eilės. Ji priklauso nuo deimantinės adatos spindulio (nuo 20 nm iki 25 μm). Tuo tarpu horizontali skyra priklauso nuo adatos braukimo greičio, prispaudimo jėgos bei duomenų signalo diskretizacijos dažnio.

Principinė kontaktinio profilometro schema yra pavaizduota Pav.2.10. Kontaktiniame profilometre smaili adata yra prispaudžiama prie bandinio paviršiaus kontroliuojama jėga ir braukiama išilgai bandinio paviršiaus. Adatos vertikalios padėties jutiklis perduoda elektrinį signalą į „analoginis/



Pav.2.10. Profilometro principinė schema.

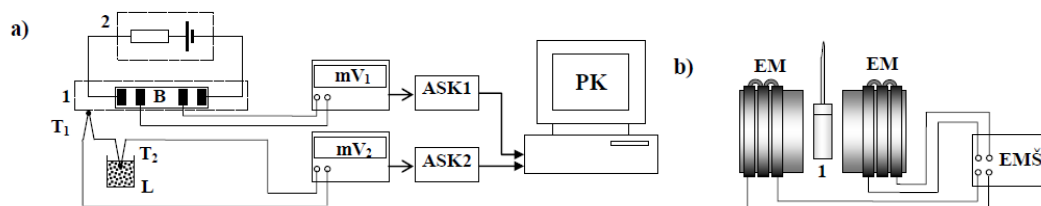
skaitmeninis“ signalo keitiklį, tuomet gautas skaitmeninis signalas yra išsaugomas, analizuojamas ir pateikiamas kaip rezultatas kompiuterio ekrane.

Veikiant paviršių didesne jėga gaunami tikslesni rezultatai, tačiau tokiu atveju padidėja tikimybė pažeisti bandinio paviršių (organiniai sluoksniai) arba sulaužyti adatą. Esant per mažai jėgai atsiranda triukšmai. Galimybė tiesiogiai liesti paviršių, dažnai yra didelis privalumas dirbant su “nešvariais” bandiniais, nes nekontaktiniu metodu yra rizika matuoti ne paviršių, o ant jo esančius nešvarumus.

Šiame darbe sluoksnių storis d buvo matuojamas naudojant kontaktinį adatinį profilometrą Dektak 6M. Profilometru išmatuotas užaugintų LSMO sluoksnių storis d buvo $100 \div 250$ nm.

2.4 Elektrinių matavimų metodikos.

Šiame darbe elektrines bandinių savybes tyrėme naudodamiesi automatizuotu stendu, kurio schema yra pavaizduota Pav.2.11a. Milivoltmetras (V1) matuoja įtampą tarp kontaktų, ją atitinkantis elektrinis signalas perduodamas į kompiuterį per analoginį-skaitmeninį keitiklį (ASK1). Bandinio temperatūra matuojama diferencialinė vario-konstantano termopora (T), kurios vienas iš dviejų suvirintų galų įdedamas į diuaro indą su tirpstančiu ledu ($T \approx 0$ °C), o kitas - prispaudžiamas prie bandinio paviršiaus. Milivoltmetru (V2) matuojama termoporos termo evj reikšmė perduodama į kompiuterį per kitą analoginį-skaitmeninį keitiklį (ASK2). Gautiems signalams apdoroti naudojama specialiai šiems matavimams sukurta kompiuterinė programa „Black Tool 7.1“. Atliekant matavimus, bandinys įdedamas į specialų masyvų laikiklį, turintį keturis stangrius iš fosforo bronzos pagamintus elektrodus, kurių apatinė dalis, prispaudžianti bandinį, yra padengta sidabru. Matuojant varžos priklausomybę nuo magnetinio lauko, laikiklis su jame įtvirtintu bandiniu įdedamas tarp elektromagneto (EM) polių (Pav.2.11b).



Pav.2.11a,b. a) Automatizuoto elektrinių matavimų stendo schema: B – bandinys, 1 – bandinio laikiklis, 2 – pastovios įtampos šaltinis ir apkrovos varža, T1, T2 – vario-konstantano termopora, mV1 ir mV2 – milivoltmetrai, ASK1 ir ASK2 – analoginiai-skaitmeniniai keitikliai, L – diuaras su ledu, PK asmeninis kompiuteris; b) Bandinio padėties tarp elektromagneto polių schema: 1 – bandinio laikiklis, EM – elektromagnetas, EMŠ – elektromagneto valdymo įrenginys su maitinimo šaltiniu.

Elektromagneto magnetinio lauko indukcijos vertę galima keisti nuo 0 T iki 1 T, parenkant ritės apvijomis tekančios srovės stiprį. Bandinį tarp magneto polių galima sukinėti, tokiu būdu keičiant jo paviršiaus padėtį magnetinio lauko linijų atžvilgiu.

2.4.1 Elektrinės varžos ir jos priklausomybės nuo temperatūros ir magnetinio lauko matavimas.

Matuojant bandinio varžos priklausomybę nuo temperatūros $R(T)$, bandinys įdedamas į specialų cilindro laikiklį, įleidžiamas į diuaro indą su skystu azotu. Laikant laikiklį su bandiniu azoto garuose bandinys palaipsniui vėsta. Parenkant atstumą tarp azoto paviršiaus ir bandinio laikiklio galima keisti temperatūros kitimo greitį. Matuojamojo bandinio temperatūra registruojama $\pm 0,2$ K tikslumu. Elektrinės varžos matavimai buvo atliekami keturių elektrodų būdu, praleidžiant per bandinį pastovaus dydžio nuostoviąją srovę. Parinkus apkrovos elektrinę varžą taip, kad ji būtų žymiai didesnė ($R_{ap} > 100R_B$) už bandinio varžą (R_B), srovę, tekančią per bandinį galima laikyti nesikeičiančia, keičiant matavimo sąlygas (pvz., temperatūrą). Šių matavimų schema pavaizduota Pav.2.12a,b.



Pav.2.12a,b. Elektrinės varžos matavimo keturių elektrodų būdu schemas: a) elektrinė schema; b) ekvivalentinė schema. R_{ap} – apkrovos varža, R_{k1} , R_{k2} , R_{k3} , R_{k4} – kontaktinės varžos; R_{12} , R_{23} , R_{34} – plonojo sluoksnio varžos.

Elektrinės varžos temperatūrinė priklausomybė buvo matuojama šildant arba šaldant bandinį temperatūrų ruože nuo 390 K iki skysto azoto (≈ 78 K) temperatūros. Kaip jau aprašyta aukščiau, keičiant bandinio temperatūrą, matuojama tarp 2 ir 3 elektrodų susidariusi įtampa U_{23} . Kadangi bandiniu

tekančios srovės stipris yra žinomas, tai pagal Omo dėsnį galima apskaičiuoti bandinio varžą R_B ir jo savitąją varžą ρ .

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

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{U_{23}ad}{Il} = R_B \frac{ad}{l}, \quad (2.4)$$

čia l – atstumas tarp 2 ir 3 elektrodų, a – sluoksnio plotis, d – sluoksnio storis.

Matuojant bandinių elektrinės varžos priklausomybę nuo magnetinio lauko laikiklis su jame įtvirtintu bandiniu įdedamas tarp elektromagneto (EM) polių, kaip parodyta Pav.2.12b. Darbe naudojamo elektromagneto magnetinio lauko indukcijos vertę galima keisti nuo 0 T iki 1 T, parenkant elektromagneto apvijomis tekančios srovės stiprio vertes. Iš šių matavimų galima įvertinti magnetovaržos priklausomybę nuo temperatūros. Magnetovaržos vertės buvo nustatomos naudojant išraišką:

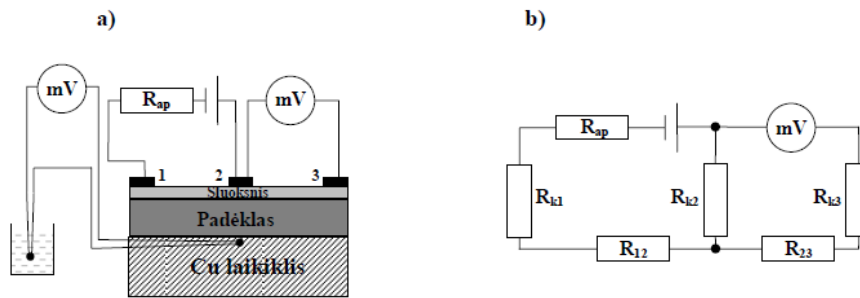
$$MR = \frac{R(0) - R(B)}{R(0)}, \quad (2.5)$$

čia $R(B)$ - bandinio elektrinė varža, esant magnetiniam laukui, $R(0)$ - bandinio varža, kai nėra magnetinio lauko.

2.4.2 Kontaktinės elektrinės varžos matavimai.

Kontaktinės elektrinės varžos matavimo metodika tokia pat kaip 2.4.1 skyriuje aprašyta metodika, tik kontaktinė sanglaudų (tarp elektrodo ir sluoksnio, tarp dviejų laidžiųjų sluoksnių arba tarp sluoksnio ir laidaus padėklo) elektrinė varža buvo įvertinama naudojant trijų elektrodų būdą, kaip parodyta Pav.2.13a,b. Srovei I tekant tarp elektrodų 1 ir 2 buvo matuojamas įtampos kritimas tarp taškų 2 ir 3 - U_{23} . Kontaktinė varža R_{k2} buvo įvertinama iš sąryšio:

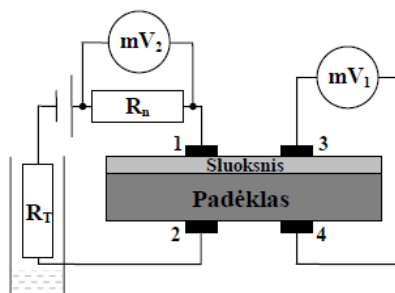
$$R_{k2} = \frac{U_{23}}{I}, \quad (2.6)$$



Pav.2.13a,b. Elektrinės varžos matavimo trijų elektrodų būdu schemas: a) elektrinė schema; b) ekvivalentinė schema. R_{ap} – apkrovos varža; R_{k1} , R_{k2} , R_{k3} – kontaktinės varžos; R_{12} , R_{23} – plonojo sluoksnio varžos.

2.4.3 Voltamperinių charakteristikų matavimai.

Bandinių voltamperinės charakteristikos matuojamos srovei tekant statmenai tiriamųjų sluoksnių paviršiui. Matuojant bandinių $I-U$ charakteristikas, į matavimo grandinę nuosekliai įjungiamo puslaidininkinė termovarža (R_T), kurios elektrinė varža $R = f(T)$. Matavimo metu buvo palaikoma pastovi bandinio temperatūra, o termovaržos elektrinė varža buvo palaipsniui keičiama šaldant ją skysto azoto garais. Temperatūrai mažėjant nuo 300 K iki 78 K, termovaržos varžą galima buvo keisti švelniai be trūkių ir užlaikymų nuo keletos Ω iki 100 M Ω . Kintant apkrovos varžai srovė, tekanti per bandinį (esant fiksuotai šaltinio įtampai), mažėjo nuo maksimalios vertės (10-100 mA) iki mažiausios vertės (< 1 nA). Šių matavimų schema parodyta Pav.2.14. Įtampa tarp kontaktų 3 ir 4 buvo matuojama milivoltmetru mV1. Tuo tarpu, bandiniu tekančios srovės pokytis buvo registruojamas milivoltmetru mV2, matuojant įtampos kritimą nuosekliai įjungtoje varžoje R_n .



Pav.2.14. Voltamperinių charakteristikų matavimo schema.

3. TEKSTŪRUOTŲ IR POLIKRISTALINIŲ LSMO/MgO(001) SLUOKSNIŲ ELEKTRINĖS VARŽOS IR MAGNETOVARŽOS TYRIMAS

$\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ (LSMO) junginys, pasižymintis aukšta Kiuri temperatūra ($T_C \sim 370$ K) yra viena iš svarbiausių spintronikos medžiagų. Gaminant daugiasluoksnius darinius, kuriuose šio junginio sluoksniai naudojami kaip plonasluoksniai feromagnetiniai elektrodai, yra svarbu žinoti kokias tokių darinių elektrines savybes lemia pačių elektrodų medžiaga ir kokias orientuotų sukinių pernaša per tunelinius barjerus, p - n ar p - i - n sandūras. Svarbu pažymėti, kad pačių LSMO sluoksnių elektrinės ir magnetovaržinės savybės labai priklauso nuo jų struktūrinio tobulumo. Todėl svarbiausias šių tyrimų tikslas buvo ištirti kaip keičiasi LSMO sluoksnių kristalinė sandara, jų elektrinė varža ir jos temperatūrinė priklausomybė ir magnetovaržinės savybės auginant LSMO sluoksnius magnetroninio dulkinimo būdu ant kristalinių MgO(001) padėklų. Atkreipsime dėmesį, kad padėklams naudotų MgO kristalų gardelės konstanta $a_{\text{MgO}} = 0,4201\text{nm}$ žymiai skiriasi nuo auginamų LSMO sluoksnių gardelės konstantos ($a_{\text{LSMO}} = 0,3875\text{ nm}$), taigi LSMO sluoksnio ir MgO padėklo gardelių konstantų nesutapimas siekė apie 8%. Nežiūrint tokio didelio gardelės konstantų nesutapimo buvo parodyta, kad esant palyginti aukštai padėklo temperatūrai ($T_p = 800^\circ\text{C}$), ant MgO padėklų užaugintų LSMO sluoksnių kristalinė struktūra gali būti artima epitaksiniam sluoksniams [84].

Šiame darbe sluoksnių auginimui pasirinkome 6 skirtingas padėklų temperatūras: 800°C , 750°C , 700°C , 650°C , 600°C ir 550°C . Tuo tarpu visas kitas technologines sąlygas buvo stengiamasi išlaikyti tokias pačias. Bandinių paruošimas plačiau aprašytas 2 skyriuje. Profilometru išmatuotas užaugintų LSMO sluoksnių storis d buvo $150 \div 200\text{ nm}$. Vėliau, išėmus iš vakuuminės kameros, buvo atliekami įvairiose temperatūrose išaugintų LSMO/MgO sluoksnių kristalinės sandaros ir jų elektrinių bei magnetinių savybių tyrimai.

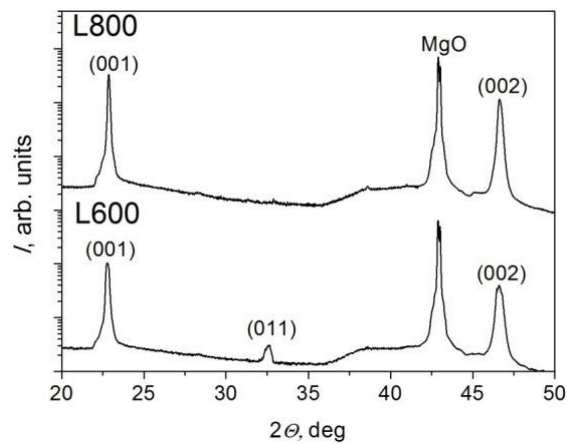
Lygindami duomenis, gautus įvairiems sluoksniams, siekėme išaiškinti tarpkristalitinių ribų įtaką auginamų sluoksnių elektrinei varžai ir magnetovaržai bei jos sudėtinėms dalims, t. y. silpno (LFMR) ir stipraus (HFMR) lauko magnetovaržai bei atskleisti šių reiškinių prigimtį.

3.1 LSMO sluoksnių kristalinė sandara ir paviršiaus morfologija.

Pav.3.1 parodyti skirtingose (800°C ir 600°C) temperatūrose MS būdu užaugintų L800 ir L600 sluoksnių būdingieji rentgeno difrakcijos (θ -2 θ skleidimo) refleksai. Intensyvūs L800 sluoksnio (001) ir (002) refleksai rodo, kad šio sluoksnio kristalografinės (100) plokštumos yra orientuotos lygiagrečiai padėklo plokštumai.

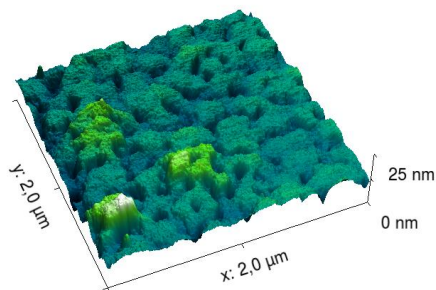
Panaši orientuota kristalinė sandara buvo būdinga ir kitiems LSMO sluoksniams, išskyrus tai, kad esant 750°C arba žemesnei padėklo temperatūrai be pagrindinių (001) ir (002) refleksų buvo matomi papildomi (011) rentgeno difrakcijos refleksai. Pažymėtina, kad žeminant padėklo temperatūrą šių papildomų refleksų intensyvumas (lyginant su pagrindiniu (001) refleksu) didėjo.

Iš rentgeno difrakcijos (002) reflekso kampinės padėties buvo nustatytas L800 sluoksnio pseudokubinės gardelės parametras sluoksnio normalės kryptimi $a_c \approx 0,3875$ nm. Ši vertė gerai sutapo su literatūroje pateiktomis a_c vertėmis [84, 96], kurios buvo išmatuotos tos pačios cheminės sudėties tūriniais LSMO bandiniams. Tai reiškia, kad užaugintame sluoksnyje nėra liekamųjų įtempių. Taigi, galima manyti, kad įtempiai, kurie galėtų atsirasti LSMO/MgO sluoksnyje, esant dideliame gardelių nesutapimui, turėtų būti relaksavę susidarant dislokacijoms. Panaši gardelės parametro vertė buvo nustatyta ir L750, L700, L650 sluoksniams, tuo tarpu nežymiai didesnės a_c vertės ($\approx 0,3890$ nm) buvo išmatuotos L550 sluoksniui. Tai gali būti susiję su lėtesne taškinių defektų difuzija ir didesniu galimų antistruktūrinių defektų tankiu auginant sluoksnius palyginti žemoje (550°C) temperatūroje.

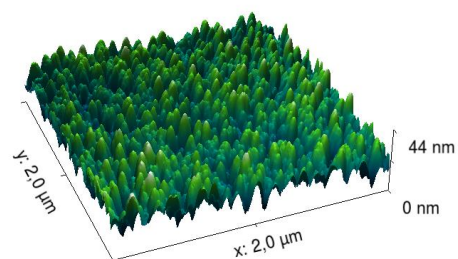


Pav.3.1. Būdingieji rentgeno difrakcijos θ - 2θ skleistinės refleksai, išmatuoti L800 ir L600 sluoksniams, kurie buvo auginami ant MgO(001) padėklų, esant skirtingoms (800°C ir 600°C) temperatūroms.

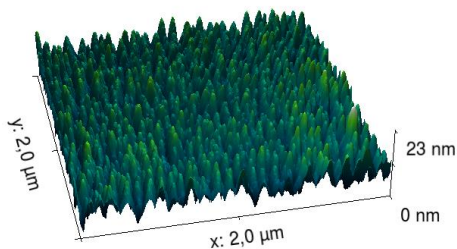
Sluoksnių paviršiaus morfologija buvo tiriama atominių jėgų mikroskopu. Pav.3.2a,b,c,d yra pateiktos keturiose skirtingose temperatūrose augintų sluoksnių AFM paviršiaus nuotraukos. Iš pateiktų AFM nuotraukų aiškiai matosi, kad visi sluoksniai yra sudaryti iš tarpusavyje suaugusių kristalitų, be to žeminant auginimo temperatūrą, vidutinis kristalitų dydis d_G mažėja.



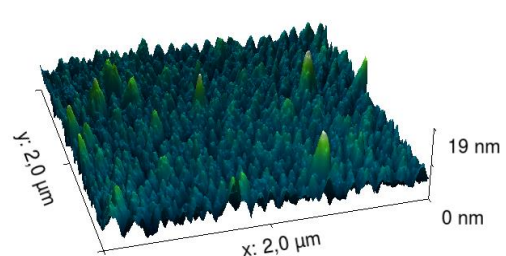
a) L800



b) L750



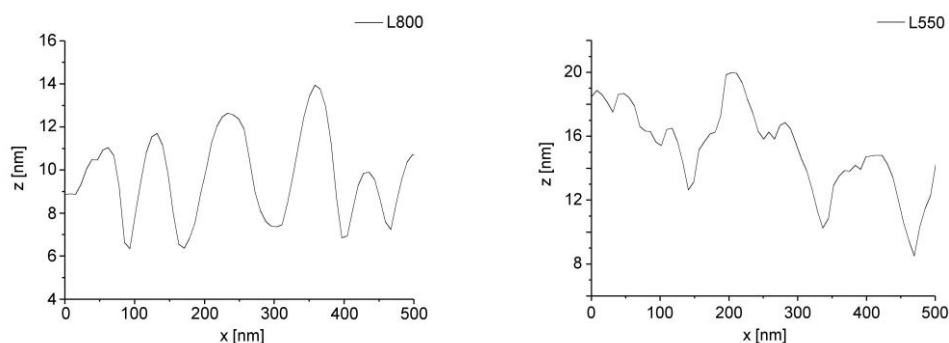
c) L650



d) L550

Pav.3.2a,b,c,d. L800 (a), L750 (b), L650 (c) ir L550 (d) sluoksnių užaugintų ant MgO(001) padėklų, esant skirtingoms (800°C, 750°C, 650°C ir 550°C) temperatūroms, AFM paviršiaus nuotraukos.

Tipiški L800 ir L550 sluoksnių paviršiaus reljefo pjūviai parodyti Pav.3.3a,b. Analizuojant užaugintų sluoksnių reljefo smulkiąją struktūrą iš penkių skirtingų kiekvieno tiriamojo bandinio vietų buvo įvertinti vidutiniai kristalitų matmenys ir nustatyta jų priklausomybė nuo auginimo temperatūros (žr. 3.1.lent.).



Pav.3.3a,b. L800 (a) ir L550 (b) sluoksnių užaugintų ant MgO(001) padėklų skirtingose (800°C ir 550°C) temperatūrose, paviršiaus reljefo pjūviai.

3.1.Lentelė. LSMO sluoksnių, užaugintų skirtingose temperatūrose, storis (d_f), iš AFM paviršiaus tyrimų įvertintas paviršiaus šiurkštumas (R) ir vidutinis kristalito dydis d_G .

T_s , °C	800	750	700	650	600	550
d_f , nm	210	180	220	215	195	160
R , nm	2,51	2,83	2,60	3,2	3,95	4,22
d_G , nm	286	133	95	69	57	45

3.2 Auginimo temperatūros įtaka LSMO/MgO(001) sluoksnių elektrinėms ir magnetovaržinėms savybėms.

Elektrinės varžos, magnetovaržos ir voltamperinių charakteristikų tyrimai buvo atliekami plačiame temperatūrų ruože (78 K - 350 K), keičiant magnetinio lauko dydį (-0,73 T ir 0,73 T) ir kryptį ($\alpha = 0$ ir 90°) sluoksnio normalės atžvilgiu.

Pav.3.4a. yra pateiktos šešių skirtingose temperatūrose ($T_s = 550 \div 800^\circ\text{C}$) augintų LSMO sluoksnių savitosios elektrinės varžos $\rho(T)$ priklausomybės nuo temperatūros. Iš Pav.3.4a. matyti, kad L800 sluoksnio $\rho(T)$ priklausomybė yra

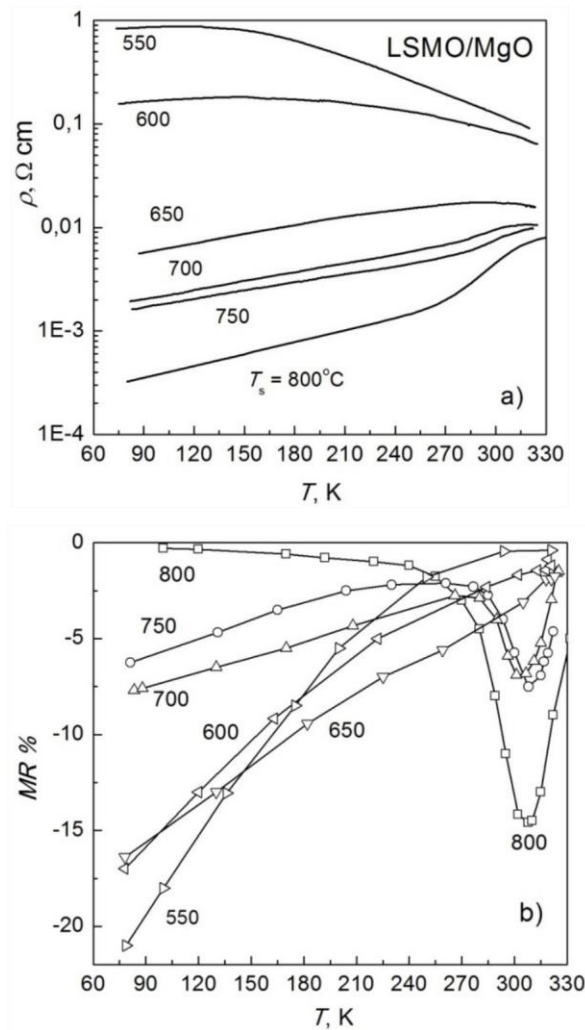
tokia kaip geriausios kristalinės kokybės (epitaksinių) LSMO sluoksnių, kurių auginimui dažniausiai naudojami monokristaliniai SrTiO_3 , NdGaO_3 ar kitų suderintų kristalinių gardelių padėklai [19]. Maksimali elektrinės varžos vertė išmatuota šiam bandiniui ties $T = T_p \approx 330 \text{ K}$ ir staigus ρ mažėjimas žeminant temperatūrą nuo $T = T_p$ iki 270 K rodo, jog šaldant bandinį ties būdingąja Kiuri temperatūra $T_C \cong T_p$ vyksta fazinis virsmas ir medžiaga iš didelės elektrinės varžos paramagnetinės būsenos pereina į mažos elektrinės varžos feromagnetinę būseną. Tuo tarpu tolesnį elektrinės varžos mažėjimą šaldant bandinį nuo 270 K iki 78 K lemia fononinė krūvininkų sklaida [4].

Gerą L800 sluoksnio kristalinę struktūrą rodo staigus ρ kitimas kai $T < T_p$ ir palyginti didelė varžos temperatūrinio koeficiento $TCR = 1/R \times dR/dT$ (temperature coefficient of resistance TCR) vertė, siekianti apie 2% (kai $T = 295 \text{ K}$). Pažymėsime, kad šiek tiek didesnės TCR vertės (iki 3%) yra išmatuotos tik epitaksinės kokybės LSMO sluoksniams, užaugintiems ant suderintų gardelių SrTiO_3 padėklų [19].

Iš Pav.3.4a matyti, kad visų LSMO sluoksnių, kurie buvo auginami žemesnėje temperatūroje ($T_p = 750 \div 550^\circ\text{C}$) savitosios elektrinės varžos vertės visame temperatūrų ruože yra žymiai didesnės lyginant su L800 sluoksnio vertėmis. Žymus ρ didėjimas žeminant sluoksnių auginimo temperatūrą nuo 800°C iki 550°C rodo didėjančią tarpkristalitinių ribų įtaką polikristalinių LSMO sluoksnių elektrinei varžai [19, 20]. Iš tikrųjų, esant žemesnei auginimo temperatūrai ant padėklo susidaro didesnis kristalizacijos gemalų skaičius, dėl to užauga mažesni kristalitai ir užaugintame sluoksnyje yra daugiau tarpkristalitinių sričių, kurios ir lemia žymų elektrinės varžos padidėjimą.

Pav.3.4b parodyta tų pačių bandinių magnetovaržos $MR = [R(H) - R(0)]/R(0)$, priklausomybė nuo temperatūros. Visais atvejais MR buvo įvertinama esant fiksuotam magnetiniam laukui ($\mu_0 H_{\parallel} = 0,73 \text{ T}$), kuris būdavo nukreipiamas lygiagrečiai matuojamojo sluoksnio plokštumai. Iš Pav.3.4b matome, kad L800 sluoksniui, pasižyminčiam tobuliausia kristaline sandara,

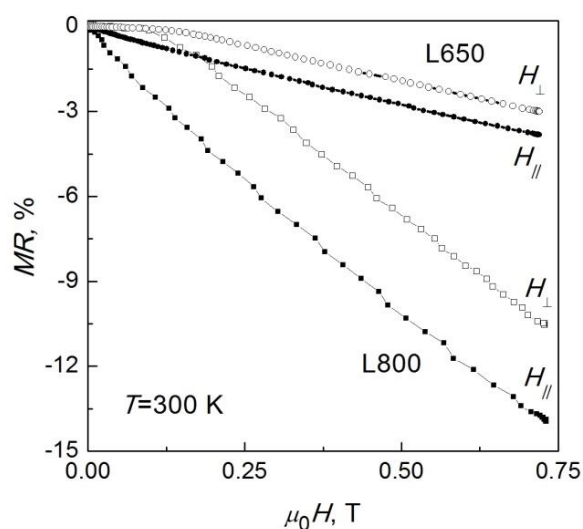
didžiausios neigiamos MR vertės, siekiančios apie 14%, buvo išmatuotos palyginti siaurame temperatūrų ruože ($T=300-310\text{K}$).



Pav.3.4a,b. Įvairiose temperatūrose ($T_s = 550 \div 800$ °C) ant MgO(001) padėklų užaugintų LSMO sluoksnių savitosios elektrinės varžos (a) ir magnetovaržos ($\mu_0 H_{\parallel} = 0,73$ T) (b) priklausomybės nuo temperatūros.

Polikristaliniams sluoksniams, užaugintiems žemesnėse temperatūrose (750 °C, 700 °C ir 650 °C) ties kambario temperatūra buvo išmatuotos panašios $MR(T)$ priklausomybės, nors nurodytame temperatūrų intervale visų jų neigiamos MR vertės buvo gerokai mažesnės lyginant su L800 sluoksniu. Iš Pav.3.4b matyti, kad dar mažesnės MR vertės ties kambario temperatūra buvo išmatuotos sluoksniams, kurie buvo auginti žemiausiose (600 °C ir 550 °C) temperatūrose. Betgi skirtingai nuo L800 bandinio abu šie sluoksniai pasižymėjo didžiausiomis MR vertėmis žemoje (78 K) temperatūroje.

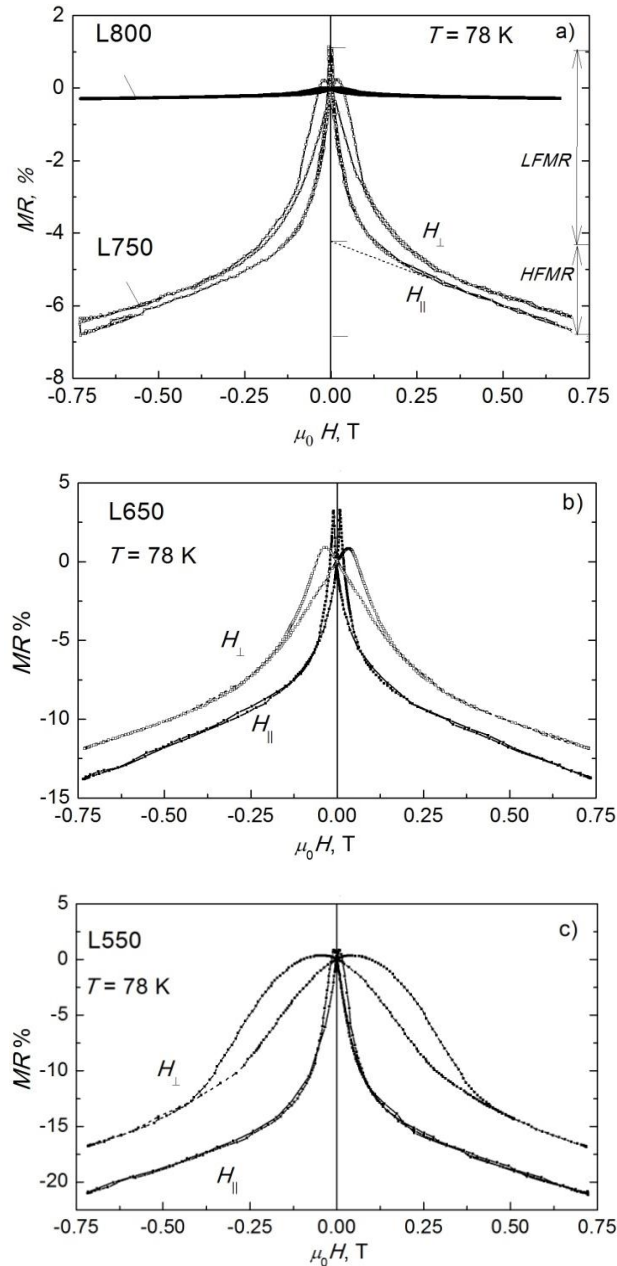
Pav.3.5 parodytos tekstūruoto (L800) ir polikristalinio (L650) sluoksnių magnetovaržų MR priklausomybės nuo magnetinio lauko, išmatuotos 300 K temperatūroje nukreipiant \mathbf{H} lygiagrečiai (H_{\parallel}) ir statmenai (H_{\perp}) sluoksnio plokštumai. Iš Pav.3.5 matyti, kad sluoksnių MR vertės, esant tam pačiam magnetinio lauko stiprumui, yra didesnės, kai magnetinis laukas yra lygiagretus sluoksnio paviršiui ir mažesnės, kai statmenas. Žymią MR verčių anizotropiją tiek vienu tiek ir kitu atveju galima paaiškinti atsižvelgiant į skirtingas feromagnetinių sluoksnių įmagnetėjimo sąlygas nukreipiant magnetinį lauką lygiagrečiai ir statmenai sluoksnio plokštumai (taip vadinama formos anizotropija). [85, 86]. Didesnės neigiamos MR vertės, išmatuotos nukreipiant magnetinį lauką lygiagrečiai sluoksnio plokštumai, rodo, kad ir vieno ir kito sluoksnio lengvo įmagnetėjimo kryptis turi būti lygiagreti sluoksnio plokštumai.



Pav.3.5. L800 and L650 sluoksnių magnetovaržos priklausomybė nuo magnetinio lauko, išmatuota 300 K temperatūroje magnetinį lauką nukreipiant lygiagrečiai (H_{\parallel}) ir statmenai (H_{\perp}) sluoksnio plokštumai.

3.3 Silpno lauko magnetovaržos tyrimai polikristaliniuose LSMO/MgO(001) sluoksniuose.

Tekstūruoto (L800) ir polikristalinių (L750, L650, L550) LSMO sluoksnių magnetovaržos priklausomybės nuo magnetinio lauko, išmatuotos žemoje (78 K) temperatūroje, magnetinį lauką nukreipus lygiagrečiai (H_{\parallel}) ir statmenai (H_{\perp}) sluoksnio plokštumai yra pateiktos Pav.3.6a,b,c.



Pav.3.6a,b,c. Tekstūruoto L800 (a) ir polikristalinių L750 (a), L650 (b), L550 (c) sluoksnių magnetovaržos priklausomybės nuo magnetinio lauko stiprio ($\mu_0 H = -0,73 \text{ T} \div 0,73 \text{ T}$), išmatuotos 78 K temperatūroje magnetinį lauką nukreipiant lygiagrečiai (H_{\parallel}) ir statmenai (H_{\perp}) sluoksnio plokštumai.

Svarbu pažymėti, kad Pav.3.6a,b,c matomų $MR(H)$ smailių amplitudė monotoniškai mažėjo temperatūrai didėjant nuo 78 K iki 300 K, kas sutampa su ankstesniais kitų autorių stebėjimais [18-20].

Įvairių sluoksnių LFMR vertės buvo suskaičiuotos iš didžiausios teigiamos MR vertės, (esant koerciniam laukui) atėmus MR vertes, kurias galima gauti pratęsiant tiesines $MR(H)$ priklausomybes (stiprių laukų ruože) į silpnų laukų ($H=0$) sritį, kaip parodyta Pav.3.6a. Tuo tarpu iš maksimalių MR smailių padėčių buvo nustatytos koercinio lauko $H_{c||}$ vertės, atitinkančios nulinio įmagnetėjimo būseną tiriamuosiuose sluoksniuose [18-20].

Iš pateiktų duomenų galima pastebėti keletą svarbių dėsningumų:

1) aiškiai išreikštos smailės formos $MR(H)$ anomalijas (susijusias su liekamuoju įmagnetėjimu), esant palyginti silpniems magnetiniams laukams ($\mu_0 H < 0,25$ T) arba taip vadinamą silpno lauko magnetovaržą (LFMR). Panašios smailės formos $MR(H)$ priklausomybės (LFMR), išmatuotos anksčiau keraminiams bandiniams taip pat polikristaliniams sluoksniams, buvo susietos su tarpkristalitinėmis ribomis ir krūvininkų su orientuotais sukiniais tuneliavimu tarp skirtingomis kryptimis orientuotų kristalitų [18-20];

2) žymią $MR(H)$ verčių histerezę, kuri susijusi su feromagnetinių domenų permagnetinimu;

3) MR verčių anizotropiją, kuri labiausiai išryškėja nukreipus magnetinį lauką išilgai ir statmenai tiriamojo sluoksnio plokštumai;

4) tiesinį $MR(H)$ kitimą, esant stipriems magnetiniams laukams ($\mu_0 H > 0,25$ T), arba, taip vadinamą, stipraus lauko magnetovaržą (HFMR).

Svarbiausi tiriamųjų LSMO sluoksnių parametrai, t. y. magnetovarža $MR_{||}(305\text{ K}, \mu_0 H_{||} = 0,73\text{ T})$, silpno lauko magnetovarža $LFMR_{||}(78\text{ K})$, stipraus lauko magnetovarža $HFMR_{||}(78\text{ K}, \mu_0 H_{||} = 0,73\text{ T})$ ir MR smailių padėtis atitinkantis koercinis laukas $H_{c||}(78\text{ K})$, pateikti 3.2 lentelėje.

3.2.Lentelė. Įvairiose temperatūrose išaugintų LSMO sluoksnių magnetovarža $MR_{||}(T=305K, \mu_0H_{||} = 0,73 \text{ T})$, silpno lauko magnetovarža $LFMR_{||}(T=78K)$, stipraus lauko magnetovarža $HFMR_{||}(T=78K, \mu_0H_{||} = 0,73 \text{ T})$ taip pat koercinio lauko $H_{c||}$ vertės, esant 78 K temperatūrai.

$T_s, ^\circ\text{C}$	$MR_{ }(305K)\%$	$LFMR_{ }(78K)\%$	$HFMR_{ }(78K)\%$	$\mu_0H_{c }(78K)\text{mT}$
800	-16	-0,3	-0,2	-
750	-8,0	-5,4	-2,5	4,5
700	-7,0	-7,9	-3,1	7,0
650	-3,0	-10,2	-6,5	7,5
600	-2,0	-10,5	-4,7	9,7
550	-0,3	-14,1	-8,0	9,0

3.4 Polikristalinių LSMO sluoksnių elektrinės varžos modeliavimas.

XRD tyrimai parodė, kad visuose sluoksniuose, kurių auginimo temperatūra T_s buvo žemesnės už 800°C buvo nedidelis kiekis kitos (011) orientacijos kristalitų. Tai rodo, kad visi šie sluoksniai yra polikristaliniai. Todėl didesnes šių sluoksnių savitosios elektrinės varžos vertes (lyginant su tekstūruoto L800 sluoksnio elektrine varža) (žr. Pav.3.4a) mes siejame su didelio išorientavimo kampo tarpkristalitinėmis ribomis. Esant dideliame sluoksnio ir padėklo gardelių nesutapimui tokios ribos gali susidaryti tarp įtemptų (001) orientacijos sričių pradinėje sluoksnio augimo fazėje. Esant aukštesnei (800°C) auginimo temperatūrai spartesni difuzijos procesai, matyt, lemia tvarkingesnę (001) kristalitų suaugimą susidarant dislokacijoms ar mažo išsiorientavimo kampo tarpkristalitinėmis riboms. Didelę tarpkristalitinių ribų elektrinę varžą gali lemti nutraukti ar pakitę cheminiai ryšiai tarp atomų, taip pat padidinta vakansijų ar kitų taškinių defektų koncentracija GB aplinkoje. [26].

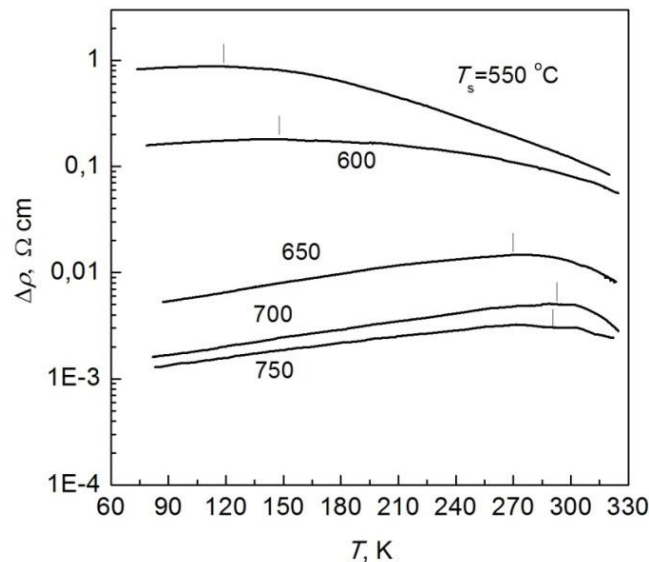
Siekdami išaiškinti tarpkristalitinių ribų įtaką polikristalinių LSMO sluoksnių elektrinei varžai, srovei tekant išilgai bandinio paeiliui per kristalitus (G) ir ribas tarp kristalitų (GB), polikristalinių sluoksnių savitajai elektrinei varžai $\rho(T)$ įvertinti pritaikėme kvazivienmatį tiesinį (1D) artėjimą [22]:

$$\rho(T) = \rho_G(T) + \left(\frac{d_{GB}}{d_G} \right) \rho_{GB}(T), \quad (3.1)$$

čia $\rho_G(T)$ ir $\rho_{GB}(T)$ žymi savitosios varžos sandus, kuriuos lemia atitinkamai kristalitai (G) ir didelės elektrinės varžos tarpkristalitinės ribos (GB), o d_G, d_{GB} yra atitinkami jų vidutiniai dydžiai. Supaprastinimui (3.1) buvo priimta, kad $d_G \gg d_{GB}$.

Tarpkristalitinių ribų įtaka turėtų būti mažiausia L800 sluoksniui, todėl šio sluoksnio elektrinę varžą turėtų pagrinde lemti pirmasis (3.1) narys. Iš Pav.3.4a matome, kad L550 ir L600 sluoksnių elektrinė varža visame temperatūrų ruože yra žymiai didesnė už L800 sluoksnio varžą. Tai reiškia, kad L550 ir L600 sluoksnių elektrinę varžą turėtų lemti antrasis narys, tuo tarpu likusių L750, L700 and L650 sluoksnių elektrinei varžai įvertinti reikėtų atsižvelgti tiek į pačių kristalitų tiek ir tarpkristalitinių ribų elektrinę varžą.

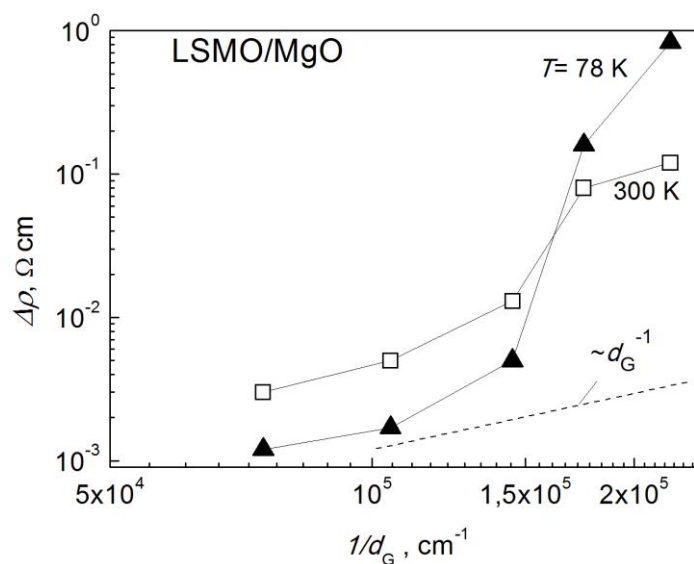
Siekiant įvertinti tarpkristalitinių ribų elektrinę varžą Pav.3.7 atidėta papildoma elektrinė varža $\Delta\rho(T)$, gauta įvairiems sluoksniams iš jų $\rho(T)$ priklausomybių (Pav.3.4a) eliminavus tobuliausios kristalinės sandaros (tekstūruoto) L800 sluoksnio elektrinę varžą (kurią pagrinde lemia vidinė kristalitų varža).



Pav.3.7. Papildomos savitosios elektrinės varžos dalis $\Delta\rho$, kurią polikristaliniuose LSMO sluoksniuose lemia tarpkristalitinės sritys. Visos $\Delta\rho(T)$ priklausomybės buvo gautos iš atitinkamų $\rho(T)$ priklausomybių Pav.3.4a eliminavus L800 sluoksnio elektrinę varžą, kuri apibūdina tūrinės kristalitų savybės.

Iš Pav.3.7 matyti, kad maksimalios $\Delta\rho(T)$ vertės yra pasiekiamos palyginti žemose temperatūrose. Turint omenyje, kad šias priklausomybes pagrindinai lemia PM-FM fazinis virsmas, tarpkristalitinėje srityje, galima daryti išvadą, kad krūvininkų tankis tarpkristalitinėje srityje turėtų būti mažesnis lyginant su krūvininkų tankiu kristalituose. Iš tikrųjų, yra žinoma, kad mažėjant krūvininkų tankiui LSMO ir kituose manganituose jų būdingoji PM-FM fazinio virsmo temperatūra T_C mažėja [18, 19]. Ypač didelis T_p verčių poslinkis į žemas temperatūras, matomas iš $\Delta\rho(T)$ kreivių, pateiktų L600 and L550 sluoksniams, rodo, kad krūvininkų koncentracija tarpkristalitinėse srityse yra mažiausia esant žemiausiai auginimo temperatūrai (kuomet defektų tankis tarpkristalitinėje srityje yra didžiausias).

Papildomos elektrinės varžos $\Delta\rho$ priklausomybės nuo tarpkristalitinių ribų tankio $1/d_G$, (čia d_G yra iš AFM vaizdų įvertintas vidutinis kristalitų dydis) dviejose skirtingose ($T=300$ K ir 78 K) temperatūrose yra parodytos Pav.3.8.



Pav.3.8. Papildomos elektrinės varžos $\Delta\rho$ priklausomybės nuo $1/d_G$, (čia d_G yra vidutinis kristalitų dydis) esant dviem skirtingoms temperatūroms ($T=300$ K ir 78 K).

Iš Pav.3.8 matyti, kad ($\Delta\rho \sim 1/d_G$) tik sluoksniams, kurie buvo auginti palyginus aukštose temperatūrose (L750, L700 ir L650), t. y. tik tuose bandiniuose, kuriuose GB tankis yra mažiausias. Iš tikrųjų iš Pav.3.8 matyti,

kad šių sluoksnių $\Delta\rho(T)$ priklausomybės yra panašios: atidėtos logaritminiame mastelyje, jos gali būti gaunamos viena iš kitos padauginus iš tam tikro koeficiento. Tokiu būdu galima tvirtinti, kad L750, L700 ir L650 sluoksnių papildoma elektrinė varža dėl GB ($\Delta\rho$) iš tikrųjų priklauso nuo GB tankio. Šis eksperimentinis faktas patvirtina rezultatus, kurie buvo gauti tiriant polikristalinius sluoksnius, užaugintus ant polikristalinių LCMO padėklų [21]. Tuo tarpu sluoksniams, kurie buvo auginami žemose temperatūrose ($T_s = 600^\circ\text{C}$ ir 550°C), buvo išmatuotos žymiai didesnės $\Delta\rho$ vertės. Tai rodo, kad tarpkristalinių ribų susidarymas ir jų elektrinės savybės žemose ir aukštose temperatūrose augintuose sluoksniuose turėtų būti skirtingos.

L750, L700 ir L650 sluoksniams įvertinta savitosios elektrinės varžos dalis ($\Delta\rho \times d_G$), kurią lemia tarpkristalitinės sritys, siekė apie $10^{-8} \Omega\text{cm}^2$ (kai $T = 78$ K). Tuo tarpu žymiai didesnės vertės (apie $10^{-6} \Omega\text{cm}^2$, kai $T = 78$ K) gali būti įvertintos L600 ir L550 sluoksniams, kurie buvo auginti žemose temperatūrose. Nurodytos vertės gali būti palygintos su savitąja GB elektrine varža ($2 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}^2$) gauta LCMO sluoksniams (kai $T = 10$ K) [22], nors žymiai didesnės vertės (nuo 10^{-2} iki $1 \Omega\text{cm}^2$) $T \ll T_C$ buvo įvertintos dirbtinai sudarytoms tarpkristalitinėms riboms, gautoms auginant LCMO sluoksnius ant specialiai paruoštų bikristalinių padėklų [26].

3.5 Polikristalinių LSMO sluoksnių magnetovaržos modeliavimas.

Pasinaudojant (3.1) polikristalinių sluoksnių magnetovaržai (MR) įvertinti galima gauti išraišką:

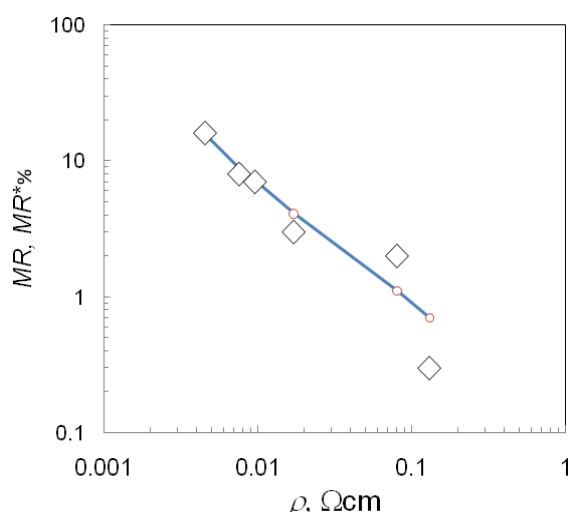
$$MR = \alpha MR_G + (1 - \alpha) MR_{GB}, \quad (3.2)$$

čia MR_G ir MR_{GB} yra sudėtinės magnetovaržos dalys, kurias lemia kristalitinė ir tarpkristalitinė ribos, o $\alpha = \rho_G / \rho$.

Aukštų temperatūrų sritis ($T < T_C$). Aukštų temperatūrų srityje (žemiau T_C), didžiausios neigiamos milžiniškosios magnetovaržos vertės siekiančios apie 14 % buvo išmatuotos L800 sluoksniui, kai $T = 305$ K. Šio sluoksnio elektrinę varžą pagrindinai lemia milžiniškosios magnetovaržos efektas kristalituose ir todėl šio sluoksnio MR aprašo pirmasis narys formulėje (3.2), priėmus $\alpha = 1$.

Polikristalinių LSMO sluoksnių elektrinė varža priklauso tiek nuo kristalitų tiek ir nuo tarpkristalinių ribų varžos, tačiau šių sluoksnių magnetovaržos vertės aukštose temperatūrose ($T < T_C$) turėtų pagrindinai lemti kristalitų magnetovarža. Vis tik iš (3.2), matyti, kad polikristalinių sluoksnių magnetovaržos vertės aukštose temperatūrose ($T < T_C$) turėtų būti mažesnės lyginant su L(800) bandinio magnetovaržos vertėmis, t. y. jos turėtų būti padaugintos iš daugiklio $\alpha = \rho_G/\rho (< 1)$.

Iš sąryšio (3.2) suskaičiuotos įvairių polikristalinių LSMO sluoksnių $MR^*(305\text{ K})$ vertės (kai $T = 305$ K) yra atidėtos Pav.3.9. Skaičiavimui buvo panaudota iš eksperimentų surasta $MR_G(305\text{ K})$ vertė (-14 %), išmatuota L800 sluoksniui 305 K temperatūroje, tuo tarpu įvairių sluoksnių α vertės buvo gautos iš atitinkamų polikristalinių sluoksnių $\rho(T)$ priklausomybių (Pav.3.4a), darant prielaidą, kad kristalitų savitoji elektrinė varža visuose sluoksniuose yra



Pav.3.9. Polikristalinių LSMO sluoksnių magnetovaržos verčių priklausomybė nuo jų savitosios varžos $\rho(305\text{ K})$. Simboliais pažymėtos išmatuotos $MR(305\text{ K})$ vertės, ištisine linija - $MR^*(305\text{ K})$ vertės, suskaičiuotos vadovaujantis sąryšiu (3.2).

tokia pati ($\rho_G = 6,0 \text{ m}\Omega\text{cm}$). Palyginti geras suskaičiuotų $MR^*(305 \text{ K})$ verčių sutapimas su išmatuotomis $MR(305 \text{ K})$ vertėmis rodo, kad polikristalinių LSMO sluoksnių magnetovaržą aukštesėse temperatūrose (žemiau T_c) lemia savitoji kristalinių magnetovarža (CMR efektas).

Svarbu pažymėti, kad aukštų temperatūrų srityje visų polikristalinių sluoksnių magnetovaržos vertės ($T < T_c$), yra mažesnės lyginant su tekstūruoto L800 sluoksnio magnetovarža. Tai nesunku paaiškinti tuo, kad polikristalinių sluoksnių elektrinė varža yra didesnė: ji priklauso nuo nuosekliai grandinėje sujungtų ρ_G ir ρ_{GB} varžų, iš kurių tik pirmoji priklauso nuo magnetinio lauko.

Žemų temperatūrų sritis ($T = 78 \text{ K} \ll T_c$). Iš Pav.3.4a,b matyti, kad žemoje (78 K temperatūroje) visų polikristalinių LSMO sluoksnių savitoji varža yra žymiai didesnė už L800 sluoksnio varžą: $\rho \gg \rho_G$. Be to yra žinoma, kad žemose temperatūrose ($T \ll T_c$) tobulos sandaros manganitų sluoksnių magnetovarža yra maža, ir todėl galima teigti, kad įvertinant polikristalinių sluoksnių magnetovaržą žemoje temperatūroje (3.2) sąryšyje turėtume pagrindinai atsižvelgti į II-jį narį, t. y. ne į kristalinių, o į tarpkristalinių ribų magnetovaržą MR_{GB} .

Analizuojant Pav.3.6a,b,c pateiktas $\rho(H)$ priklausomybes matyti, kad smailių formos (esant silpniems magnetiniams laukams) taip pat žymi jų histerezė, yra būdingos visiems polikristaliniams sluoksniams nežiūrint to, kad visų jų $\rho(T)$ priklausomybės yra skirtingos, o elektrinė varža kinta labai plačiose ribose. Taigi, norint pritaikyti tunelinio elektrinio laidumo modelį šiame darbe tyrinėtiems polikristaliniams LSMO sluoksniams, tenka daryti prielaidą, kad labai plonas ($\sim 1\div 3 \text{ nm}$) ir kokybiškas tunelinis barjeras tarp gretimų FM sričių susidaro visiems sluoksniams nepriklausomai nuo jų elektrinės varžos dydžio.

Kitą vertus didelę L550, L600 sluoksnių varžą, taip pat puslaidininkinę $\rho(T)$ priklausomybę plačiame temperatūrų ruože galima paaiškinti tarpkristalitinėmis sritimis taikant ne tunelinio, bet šuolinio elektrinio laidumo

modelį [23]. Iš tikrųjų, tarpkristalitinėse srityse visada yra daugiau defektų ir jose krūvininkų tankis yra mažesnis, lyginant su kristalitų tūriu. Žeminant temperatūrą šuolio tikimybė turėtų mažėti, o bandinio varža – didėti pagal gerai žinomą kintamo ilgio šuolio $\frac{1}{4}$ dėsnį [31]. Darant prielaidą, kad srovės tekėjimas per didelės elektrinės varžos tarpkristalitines sritis yra šuolinis, galima paaiškinti stipraus lauko magnetovaržos reiškinį (HFMR). Iš tikrųjų, esant stipriam išoriniam magnetiniam laukui GB srityje esančių Mn^{3+} ir Mn^{4+} jonų magnetiniai momentai yra suorientuojami viena kryptimi, dėl ko padidėja tikimybė vykti krūvininkų šuoliams tarp gretimų jonų [31]. Betgi šuolinio elektrinio laidumo per GB modelis negali paaiškinti LFMR ir kodėl tame pačiame bandinyje žemose temperatūrose vienu metu galima stebėti silpno (LFMR) ir stipraus lauko (HFMR) magnetovaržos reiškinius.

3.6 Fazinis išsisluoksniavimas tarpkristalitinėje srityje ir jo įtaka polikristalinių LSMO sluoksnių elektrinei varžai ir magnetovaržai

Norint paaiškinti, kodėl polikristaliniams LSMO sluoksniams žemose temperatūrose išmatuojama tiek silpno tiek stipraus lauko magnetovarža tenka pripažinti, kad tarpkristalitinės sritys nėra vienalytės: dalis srovės teka pro susidariusius tunelinius barjerus, o likusi – pro didelės elektrinės varžos sritis. Beje, dviejų kanalų GB elektrinio laidumo modelio koncepcija buvo panaudota ankstesniuose darbuose [23, 87-89], tačiau skirtingo elektrinio laidumo kanalų prigimtis likdavo neišaiškinta.

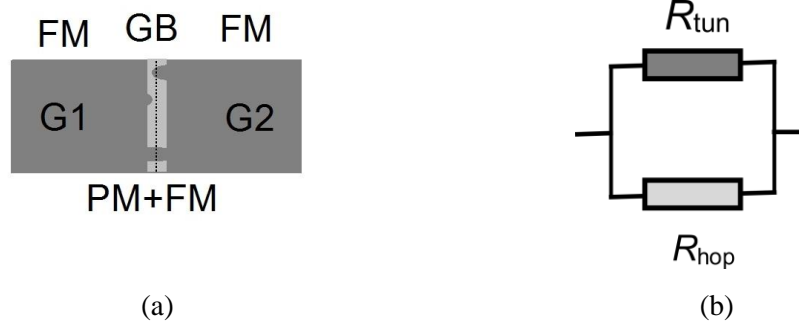
Dviejų skirtingų elektrinio laidumo sričių susidarymą, srovei tekant pro tarpkristalitines sritis, mes siejame su fazinio išsisluoksniavimo reiškiniu, kuris, kaip atrodo yra viena iš esminių manganitų savybių [19, 90]. Tikslingi eksperimentiniai taip pat teoriniai manganitų tyrimai parodė, kad žeminant temperatūrą perėjimas iš aukštatemperatūros paramagnetinės į žematemperatūrinę feromagnetinę fazę prasideda ne vienu metu visame kristalo tūryje, o tik tam tikrose kristalo dalyse: iš pradžių PM matricoje atsiranda atskiri FM fazės intarpai, kurių santykinis tūris didėja, palaipsniui

užpildydamas visą bandinio tūrį. Esant nepakankamam legiravimui (sumažintai krūvininkų koncentracijai) PM-FM virsmo temperatūra T_C pasislenka į žemų temperatūrų pusę ir pats virsmas vyksta platesniame temperatūrų ruože ($T < T_C$). Esant dar mažesnei krūvininkų koncentracijai FM sritys nebeužpildo viso bandinio tūrio ir kai $T \ll T_C$. Modeliniai išsisluoksniavimo reiškinių tyrimai parodė, kad manganituose žemiau jų būdingosios temperatūros T_C gali susidaryti: a) nanometrinių matmenų fazės su skirtingomis krūvininkų koncentracijomis ir b) stambesni ($\sim 1 \mu$) elektrai laidūs FM klasteriai, pasižymintys didele krūvininkų (ir jonizuotų priemaišų) koncentracija, įsiterpę į didelės elektrinės varžos PM matricą su mažesne krūvininkų koncentracija [19, 91]. Į fazinio išsisluoksniavimo reiškinių svarbą analizuojant pernešimo reiškinių ypatumus polikristaliniuose manganitų sluoksniuose ir keramikose buvo atkreipę dėmesį daugelis autorių [92-94].

Siekdami paaiškinti šiame darbe tyrinėtų polikristalinių LSMO sluoksnių elektrines bei magnetines savybes mes atsižvelgiame į tai, kad, esant žemai temperatūrai ($T \ll T_C$), tarpkristalitinėse srityse susidaro ypač palankios sąlygos išsisluoksniavimo reiškiniui realizuotis, nes ties GB yra daugiau gardelės defektų. GB aplinkoje krūvininkų koncentracija turėtų būti žymiai mažesnė negu kristalitų tūryje ir todėl PM-FM virsmas turėtų įvykti ne visame tūryje, o tik tam tikrose jo vietose, kur krūvininkų koncentracija yra didžiausia. Papildomą įtaką medžiagos nehomogeniškumams ar cheminės sudėties nukrypimams ties GB gali turėti nevienalyčiai įtempiai. [19, 91].

Schematinis paveikslas, rodantis elektrai laidžių FM klasterių susidarymą didelės elektrinės varžos PM matricoje ties riba tarp dviejų FM kristalitų (kai $T < T_C$), parodytas Pav.3.10a. Vadovaujantis pateiktu GB modeliu galima kokybiškai paaiškinti visa eilę stebėtų dėsningumų. Pirmiausia, iš paveikslo matyti, kad kokybiška tunelinė sandūra, per kurią orientuoti elektronai galėtų tuneliuoti iš vieno kristalito į kitą gali susidaryti tik tuo atveju, kai FM sritys yra išsidėsčiusios viena priešais kitą abiejose tarpkristalitinės ribos pusėse. Tokiu atveju gana didelės silpno lauko magnetovaržos (LFMR) vertės, išmatuotas 78 K, galima paaiškinti tuo, kad dalis srovės per tarpkristalitinę ribą

(GB) teka laidžiais kanalais, t. y. krūvininkams tuneliuojant per FM-I-FM sritis, o likusi dalis – per didelės elektrinės varžos (PM) sritis. Ekvivalentinė srovės tekėjimo per tarpkristalitinės sritis schema pavaizduota Pav.3.10b. Joje aukščiau minėtus laidžius kanalus ir didelės varžos sritis atitinka dvi lygiagrečiai sujungtos varžos, atitinkamai R_{tun} ir R_{hop} .



Pav.3.10a,b. Siūlomas tarpkristalitinės ribos modelis, rodantis, kad dėl fazinio išsiskyrimo dalis srovės gali tekėti pro susidariusius FM-I-FM tunelinius darinius, o likusi – pro didelės elektrinės varžos sritis (a) ir supaprastinta tokios tarpkristalitinės ribos elektrinė schema (b).

Iš Pav.3.6a,b,c pateiktų priklausomybių, matyti, kad įvairiose temperatūrose užaugintų polikristalinių L750, L650 ir L550 LSMO sluoksnių $MR(H)$ smailių forma (esant silpniems laukams), o taip pat ir LFMR vertės (78 K temperatūroje) skiriasi palyginti nedaug, nors šių bandinių elektrinė varža skiriasi beveik 1000 kartų (žr. Pav.3.4a). Šį dėsnį galima paaiškinti tuo, kad L550 ir L600 bandiniuose, kurių elektrinė varža yra didžiausia, krūvininkų koncentracija tarpfazinėse (PM) ribose yra mažiausia ir todėl jose susidaro palyginti mažai FM intarpų. Nors santykinis laidžių kanalų plotas šiuose bandiniuose yra palyginti nedidelis (S_{tun}), jų indėlis į bendrą srovę gali būti žymus, nes PM sričių elektrinė varža yra didelė.

Atsižvelgiant į tai, kad elektros srovė gali tekėti ne tik per laidžias GB sritis (per tunelines FM-I-FM) sandūras, bet ir per aplinkines didelės elektrinės varžos PM sritis nesunku paaiškinti stipraus lauko magnetovaržos (HFMR) reiškinį, kuris, buvo stebėtas 78 K temperatūrai visiems polikristaliniams LSMO sluoksniams, esant stipriems magnetiniams laukams ($\mu_0 H > 0,2$ T). Iš tikrųjų, įjungus stiprų magnetinį lauką ($\mu_0 H \sim 0,2$ T) už šuolinį elektrinį laidumą atsakingi Mn^{3+} ir M^{4+} jonai yra orientuojami magnetinio lauko kryptimi, dėl to

padidėja šuolio tikimybė, o elektrinė varža sumažėja. Papildomą elektrinės varžos sumažėjimą, esant stipriems magnetiniams laukams, gali lemti santykinis PM sričių tūrio mažėjimas. Matyt, dėl šios priežasties polikristalinių manganitų HFMR nepasiekia įsisotinimo esant 10 T ir netgi stipresniems magnetiniams laukams.

Skyriaus išvados

1. Parodyta, kad aukštadažnio magnetroninio dulkinimo būdu 800°C temperatūroje, ant kristalinių MgO(001) padėklų, esant dideliame (~8,0 %) kristalinių gardelių nesutapimui, galima užauginti (001) plokštumoje orientuotus (tekstūruotus) LSMO sluoksnius, kurie savo elektrinėmis savybėmis prilygsta epitaksiniais LSMO sluoksniams, užaugintiems ant suderintų gardelių padėklų, tuo tarpu auginant LSMO sluoksnius žemesnėse temperatūrose ($T_s=750\div550^\circ\text{C}$) ant tokių pačių padėklų užauga polikristaliniai LSMO sluoksniai, kuriuose tarp (001) orientuotų sričių yra įsiterpę kitos (011) orientacijos kristalitai.
2. Didžiausios magnetovaržos reikšmės, išmatuotos 305 K temperatūroje orientuotos kristalinės sandaros LSMO sluoksniams kai $\mu_0 H_{||}=0,73$ T siekė 14%. Visų žemesnėse temperatūrose užaugintų polikristalinių LSMO sluoksnių magnetovaržos vertės, esant tai pačiai (305 K) temperatūrai buvo mažesnės.
3. Ištirta kristalitų ir tarpkristalitinių sričių įtaka sluoksnių elektrinei varžai ir magnetovaržai plačiame temperatūrų ruože. Nustatyta, kad mažesnes polikristalinių sluoksnių MR vertes kambario temperatūroje lemia papildoma tarpkristalitinių sričių varža, kuri šioje temperatūrų srityje silpnai priklauso nuo magnetinio lauko.
4. LFMR reiškinyje polikristaliniuose LSMO sluoksniuose paaiškintas krūvininkų su orientuotais sukiniais tuneliavimu per magnetiniu lauku valdomą tunelinį barjerą, susidarantį technologinio proceso metu riboje tarp gretimų skirtingai orientuotų kristalitų.

5. Žymi polikristalinių sluoksnių magnetovarža, esant žemoms temperatūroms ir stipriems magnetiniams laukams, buvo susieta su šuoline krūvininkų pernaša per tarpkristalines sritis, pasižyminčias sumažinta krūvininkų koncentracija.
6. Tarpkristalitinių ribų magnetovarža, stebėta tuo pačiu metu silpnuose (LFMR) ir stipriuose (HFMR) magnetiniuose laukuose, paaiškinta pasitelkus dviejų lygiagrečiai sujungtų elektrai laidžių kanalų modelį. Aptarta galima fazinio išsisluoksniavimo reiškinio įtaka nevienalytės tarpkristalitinės srities susidarymui tiriamuosiuose polikristaliniuose LSMO sluoksniuose.

4. MAŽO PLOTO Ag/LSMO SANDŪRŲ ELEKTRINĖS IR MAGNETOVARŽINĖS SAVYBĖS

Skirtingai nuo tokių metalų kaip Ag, Au ir Pt daugelio manganitų kristalų (plonųjų sluoksnių) paviršius yra chemiškai aktyvus. Reaguojant su aplinkoje esančia drėgme, per ilgą laiką, ant manganitų sluoksnių paviršiaus gali susidaryti padidintos elektrinės varžos paviršinis sluoksnis. Tai reikia turėti omenyje, gaminant elektrodus. Dažniausiai siekiama, kad sanglaudos (tarp metalinio elektrodo ir manganito sluoksnio) kontaktinė varža būtų kuo mažesnė. Vienas iš galimų techninių sprendimų yra didinti sanglaudos plotą. Tačiau tokiu atveju srovės tankis po elektrodu turėtų pasiskirstyti nevienodai. Kita vertus mikroelektronikai reikalingi maži bandiniai ir mažų matmenų elektrodai, o esant mažam sanglaudos plotui kontaktinė varža gali viršyti paties bandinio elektrinę varžą. Tokiu atveju labai svarbu įvertinti kontaktinę varžą, nustatyti kaip ji priklauso nuo temperatūros, magnetinio lauko ir sluoksnio paviršiaus savybių.

Žemiau aprašyti mažo ploto Ag/La_{0,67}Sr_{0,33}MnO₃ (Ag/LSMO) sandūrų elektrinės ir magnetovaržos savybės. Tiriamoji metalo-manganito sandūra buvo sudaroma mechaniškai prispaudžiant ploną sulenktos Ag vielutės zoną prie LSMO) sluoksnio paviršiaus. Tyrimai parodė, kad mažo ploto Ag/LSMO sandūrų elektrinės ir magnetovaržinės savybės lemia po elektrodu esantis ribotas medžiagos tūris, kuriame srovės tankis yra didžiausias, ir šiam tūriui priskiriama vadinamoji sutelktoji elektrinė varža.

4.1 Tyrimams naudoti LSMO/MgO(001) sluoksniai ir jų apibūdinimas.

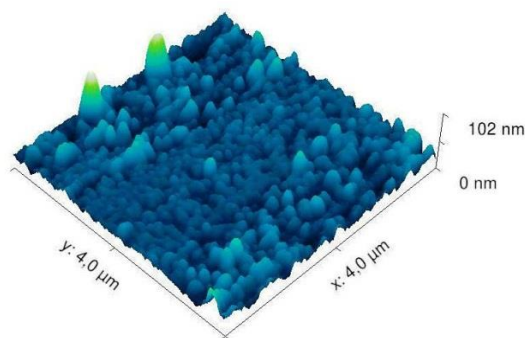
Plonieji LSMO sluoksniai buvo užauginti aukštadažnio magnetroninio dulkinimo būdu ant šviežiai nuskeltų monokristalinių MgO padėklų (100) kristalografinių plokštumų naudojant keraminį LSMO taikinį. Plačiau LSMO

plonųjų sluoksnių auginimas aprašytas 2 skyriuje. Profilometru išmatuotas užaugintų LSMO sluoksnių storis d buvo $150 \div 200$ nm.

Siekiant pakeisti tiriamųjų sluoksnių paviršiaus elektrines savybes, ant kai kurių užaugintų ir deguonimi prisotintų LSMO sluoksnių buvo užgarinti ploni didelės elektrinės varžos multiferoinėmis savybėmis pasižyminčio BiFeO_3 (BFO) junginio sluoksniai. BFO sluoksniai buvo auginami kintamosios srovės magnetroninio dulkinimo būdu esant 750°C temperatūrai. Medžiagos dulkinimui buvo naudojamas 25 mm diametro keraminis BFO taikiny, kurio gaminimas aprašytas [95]. BFO sluoksnių storis ($d \sim 3\text{--}5$ nm) buvo įvertintas registruojant medžiagos garinimo trukmę.

LSMO sluoksnių kristalinė sandara buvo tiriama XRD. Tipiški 800°C temperatūroje užauginto LSMO/MgO(100) sluoksnio θ - 2θ Rentgeno difrakcijos refleksai buvo panašūs į Pav.3.1 L800 bandiniui pavaizduotus refleksus. Iš (200) kampinės padėties buvo nustatytas pseudokubinės gardelės parametras padėklo plokštumos normalės kryptimi $a_{\text{LSMO}} = 0,3885$ nm. Geras šio vertės parametro sutapimas su tos pačios cheminės sudėties tūrinių bandinių gardelės konstantos verte [84, 96] rodo, kad įtempiai, kurie galėtų susidaryti sluoksnyje, esant padėklo ir sluoksnio gardelių parametų nesutapimui, turėtų būti relaksavę prie padėklo susidarius dislokacijų tinklui.

Būdingas LSMO sluoksnių paviršiaus vaizdas, užregistruotas atominių jėgų mikroskopu, parodytas Pav.4.1. Iš šių paviršiaus vaizdų surasta vidutinė užaugintų LSMO/MgO sluoksnių paviršiaus šiurkštumo vertė buvo 5,5 nm.



Pav.4.1. Tipiškas 800°C temperatūroje aukštadažnio magnetroninio dulkinimo būdu užaugintų LSMO/MgO(100) sluoksnių AFM paviršiaus vaizdas.

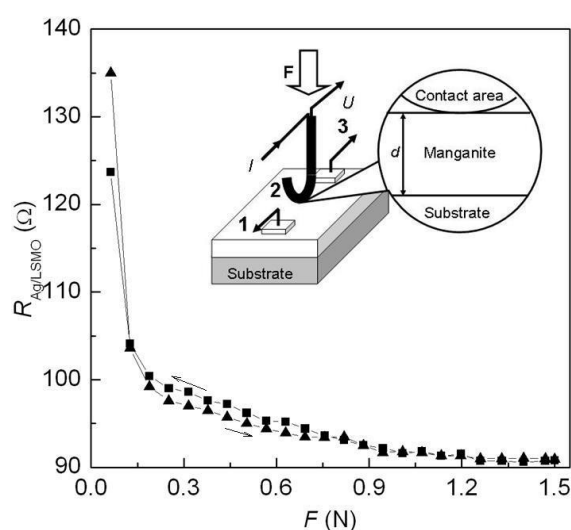
4.2 Ag/LSMO sandūrų sudarymas.

Ag/LSMO sandūrų sudarymui ir jų elektrinių savybių tyrimui šiame darbe buvo panaudotas mechaniškai prispaudžiamas Ag elektrodas. Siekdami užtikrinti mažą sandūros plotą ir kaip galima geresnį rezultatų atsikartojimą testuojančiu elektrodu buvo kilpelės formos sidabro vielutė (vielutės diametras buvo 0,25 mm, o kilpelės radiusas – apie 0,6 mm) (žr. intarpą Pav.4.2). Ag elektrodas buvo tvirtinamas prie specialaus strypelio formos laikiklio, kuris galėjo judėti tik viena (sluoksnio normalės vektoriaus) kryptimi. Specialiai sukonstruotas laikiklis įgalino švelniai nuleisti (pakelti) zoną, o taip pat prispausti ją prie sluoksnio paviršiaus tam tikro dydžio jėga F , kurią nepriklausomai nuo temperatūros ir įjungto magnetinio lauko buvo galima keisti ribose $0 \div 2,0$ N.

Tyrimams buvo naudojamos trijų rūšių Ag/LSMO sandūros: Vienos iš jų buvo sudaromos prispaudžiant Ag elektrodą prie šviežiai pagaminto LSMO sluoksnio paviršiaus, antru atveju Ag vielutės elektrodas buvo prispaudžiamas prie LSMO sluoksnio, kuris po gaminimo 1 mėn buvo išlaikytas kambario temperatūroje ir trečiuoju atveju Ag/LSMO kontaktas buvo formuojamas ant sluoksnio, padengto plonu didelės elektrinės varžos BFO sluoksniu.

Kontaktinės Ag/LSMO sandūros tyrimui buvo naudojamas 3 elektrodų metodas, aprašytas 2 skyriuje. Siekiant padidinti kontaktinės varžos matavimo tikslumą buvo tiriama kaip kontaktinė varža priklauso nuo apkrovos dydžio. Pav.4.2 parodyta kontaktinė Ag/LSMO sandūros varža ($R_{Ag/LSMO}$), išmatuota trijų elektrodų būdu kambario temperatūroje ($T = 295$ K) pirmajai bandinių grupei, t. y. formuojant kontaktą ant šviežiai pagaminto LSMO sluoksnio paviršiaus. Atliekant matavimus elektrodą prispaudžianti jėga buvo nuosekliai didinama iki 1,5 N, o po to mažinama iki 0 N. Atliekant $R_{Ag/LSMO}$ matavimus veikiant maksimaliai 1,5 N jėgai Ag zondas buvo laikomas 1 val., kol nusistovės stacionari vertė. Iš Pav.4.2 matome, kad iš pradžių apkrovos jėgai didėjant nuo 0 iki 0,2 N kontaktinė varža $R_{Ag/LSMO}$ gana staigiai mažėja. Vėliau jos kitimas sulėtėja, o intervale $F = (1,2 \div 1,5)$ N kontaktinė varža praktiškai

nebesikeičia. Esant mažoms apkrovoms ($F < 0,2$ N) matavimo tikslumas buvo mažiausias. Tai rodo, jog šioje srityje elektrinis kontaktas nebuvo stabilus. Galima numanyti, kad zondas lietė laidųjį LSMO sluoksnį tik atskiruose jo taškuose. Tarpinėje srityje, kuriai būdingas lėtesnis $R_{\text{Ag/LSMO}}$ kitimas (žr. Pav.4.2), didinant ir mažinant apkrovą buvo stebima nežymi histerezė. Minėtus dėsningumus mes aiškiname kontakto ploto kitimu dėl galimų vienos ar kitos medžiagos elastinių deformacijų.



Pav.4.2. Kontaktinės Ag/LSMO sandūros varža, išmatuota 295 K temperatūroje 3 elektrodų būdu nuosekliai didinant ir mažinant Ag zondą veikiančią apkrovos jėgą. Intarpe parodytas schematinis elektrodų išsidėstymas ant LSMO sluoksnio paviršiaus.

Tyrimai parodė, kad didžiausią matavimų tikslumą galima pasiekti kai $F = (1,2 \div 1,5)$ N. Todėl vėliau visi kontaktinės elektrinės varžos matavimai buvo atliekami, esant tai pačiai $F \cong 1,5$ N apkrovai. $R_{\text{Ag/LSMO}}$ vertės buvo nustatomos vidurkinant 3-5 vertes. Betgi šių verčių išsibarstymas (lyginant su vidutine verte) matuojant skirtingose sluoksnio vietose dažniausiai neviršydavo ± 15 %. Susidariusios kontaktinės srities apytikris plotis ($3-5 \mu\text{m}$) naudojant Ag vielutės zondą buvo nustatytas iš SEM atvaizde paliekamo pėdsako, po to kai $1,5$ N jėga prispaustas Ag zondas buvo braukiamas LSMO sluoksnio paviršiumi.

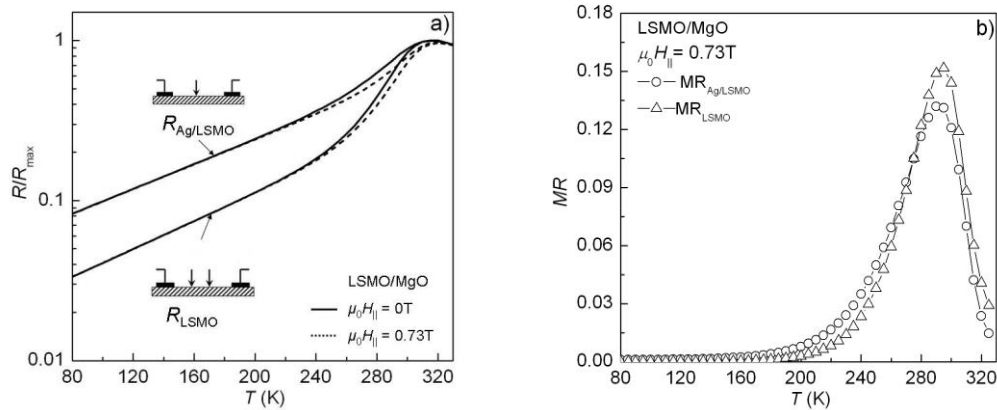
4.3 Ag/LSMO kontaktinės varžos tyrimas.

Pav.4.3a parodytos LSMO sluoksnio elektrinės varžos (R_{LSMO}) ir jo paviršiuje sudarytos Ag/LSMO sandūros kontaktinės varžos ($R_{\text{Ag/LSMO}}$) priklausomybė nuo temperatūros kai nėra magnetinio lauko (išsistinės kreivės) ir įjungus magnetinį lauką ($\mu_0 H_{\parallel} = 0,73 \text{ T}$) išilgai sluoksnio plokštumos (punktyrinės kreivės). Siekdami palyginti skirtingas $R_{\text{LSMO}}(T)$ ir $R_{\text{Ag/LSMO}}(T)$ priklausomybes Pav.4.3a atidėjome normuotas vertes, t. y. padalintas iš jų maksimalių verčių.

Iš Pav.4.3a matome, kad žeminant temperatūrą nuo 330 K iš pradžių LSMO sluoksnio elektrinė varža nežymiai padidėja, pasiekia maksimalią vertę ties $T_p \cong 310 \text{ K}$, kuri daugeliui manganitų yra artima PM-FM fazinio virsmo temperatūrai T_C ($T_C \cong T_p$), o toliau, šaldant iki 78 K ji sumažėja apie 30 kartų. Toks žymus varžos sumažėjimas rodo gerą sluoksnio kristalinę kokybę, nes panašus varžos sumažėjimas žemiau PM-FM fazinio virsmo temperatūros T_C išmatuojamas epitaksiniais LSMO sluoksniais, kai tuo tarpu polikristaliniams sluoksniais jis būna žymiai mažesnis.

Iš Pav.4.3a matyti, kad kontaktinės elektrinės varžos $R_{\text{Ag/LSMO}}(T)$ priklausomybė nuo temperatūros yra daug kuo panaši į sluoksnio elektrinės varžos $R_{\text{LSMO}}(T)$ priklausomybę. Abiem atvejais stebimos būdingosios varžos smailės, esant tai pačiai temperatūrai $T_p \cong 315 \text{ K}$. Manganituose tokia elektrinės varžos priklausomybė yra siejama su juose vykstančiu PM-FM faziniu virsmu. Yra patikimai nustatyta, kad LSMO ir kitų manganitų Kiuri temperatūra T_C priklauso nuo krūvininkų koncentracijos: koncentracijai mažėjant T_C slenka į žemesnių temperatūrų pusę. Taigi, lygindami Pav.4.3a pateiktas priklausomybes galima daryti išvadą, kad krūvininkų koncentracija prie šviežiai pagaminto LSMO sluoksnio paviršiaus turėtų būti artima krūvininkų koncentracijai sluoksnio gilumoje (toli nuo paviršiaus). Kita vertus, iš Pav.4.3a matyti, kad žeminant temperatūrą nuo T_p iki 78 K kontaktinė varža sumažėja mažiau (tik 13 kartų) lyginant su paties sluoksnio varža. Šį skirtumą, mūsų manymu, galėtų lemti nanometrinio storio paviršinis sluoksnis, kuris natūraliai

susidaro žemoje temperatūroje ($T \ll T_c$) ant LSMO ir kitų feromagnetinių manganitų sluoksnių paviršiaus. [97].



Pav.4.3a,b. LSMO sluoksnio elektrinės varžos ir kontaktinės Ag/LSMO sandūros varžos (a), sluoksnio magnetovaržos (MR_{LSMO}) ir sandūros magnetovaržos ($MR_{\text{Ag/LSMO}}$) (b) priklausomybės nuo temperatūros. Magnetovaržos vertės išmatuotos magnetinį lauką $\mu_0 H_{\parallel} = 0.73\text{ T}$ nukreipus lygiagrečiai sluoksnio plokštumai.

Pav.4.3b parodytos LSMO sluoksnio magnetovarža (MR_{LSMO}) ir Ag/LSMO sandūros magnetovarža ($MR_{\text{Ag/LSMO}}$), išmatuotos plačiame temperatūrų ruože magnetinį lauką ($\mu_0 H_{\parallel} = 0,73\text{ T}$) nukreipus lygiagrečiai padėklo plokštumai. Iš šio paveikslo matyti, kad ir vienu ir kitu atveju maksimalios magnetovaržos vertės buvo išmatuotos 290 K temperatūroje, t. y. šiek tiek žemiau PM-FM virsmo temperatūros. Šiek tiek mažesnes kontaktinės magnetovaržos vertes (apie 13%) lyginant su didžiausia sluoksnio magnetovaržos verte (~15%) galima paaiškinti atsižvelgiant į galimą aukščiau minėto didelės elektrinės varžos sluoksnio susidarymą ant LSMO paviršiaus. Ypač mažos MR_{LSMO} ir $MR_{\text{Ag/LSMO}}$ vertės esant žemai temperatūrai ($T < 100\text{ K}$) rodo, kad tarpkristalitinės ribos tiek paties sluoksnio tiek ir sandūros magnetovaržai didesnės įtakos neturi.

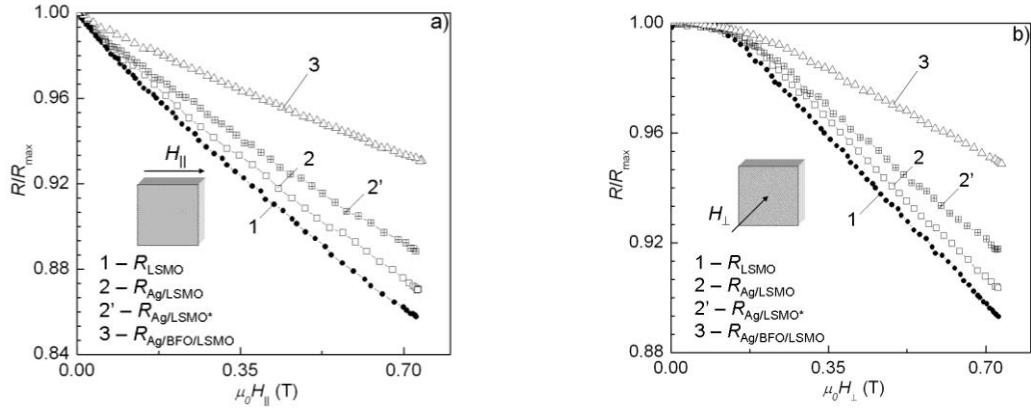
Siekdami detaliau išsiaiškinti Ag/LSMO sandūros susidarymą ir paaiškinti kontaktinės magnetovaržos prigimtį buvo tiriami trijų rūšių kontaktai. Pirmuoju atveju Ag vielutės zondas buvo prispaustas prie šviežiai pagaminto LSMO sluoksnio paviršiaus, antruoju atveju - prie sluoksnio, kuris buvo

išlaikytas 1 mėn. ore, o trečiuoju atveju Ag/LSMO sandūros sudarymui buvo naudojamas LSMO sluoksnis, ant kurio buvo užgarintas didelės elektrinės varžos nanometrinio (3-5 nm) storio BiFeO₃ (BFO) sluoksnis.

Tipinės kontaktinės elektrinės varžos vertės, išmatuotos kambario temperatūroje prispaudus Ag zondą ant šviežiai pagaminto LSMO sluoksnio paviršiaus kito ribose nuo 90 Ω iki 120 Ω. Šiek tiek didesnės $R_{\text{Ag/LSMO}}$ vertės siekiančios iki 200 Ω buvo išmatuotos prispaudus zondą prie 1 mėn ore išbuvusio LSMO sluoksnio, tuo tarpu sandūroms tarp Ag zondo ir plonu BFO sluoksniu padengto LSMO $R_{\text{Ag/LSMO}}$ vertės siekė ~ 1 kΩ. Svarbu pažymėti, kad skirtingai nuo žymaus kontaktinės varžos pokyčio pačių sluoksnių elektrinės savybės tiek padengus juos plona BFO danga, tiek ilgą laiką (keletą mėnesių) laikant ore išlikdavo nepakitusios

Pav.4.4a,b LSMO sluoksnio elektrinės varžos priklausomybė nuo magnetinio lauko palyginta su panašiomis kontaktinės Ag/LSMO varžos priklausomybėmis, kurios buvo išmatuotos Ag/LSMO sandūroms, sudarytoms ant trijų skirtingai paruoštų LSMO sluoksnių. Matavimai buvo atliekami 295 K temperatūroje magnetinį lauką nukreipiant lygiagrečiai (H_{\parallel}) ir statmenai (H_{\perp}) padėklo plokštumai. Patogumo dėlei visos Pav.4.4a,b pateiktos priklausomybės yra normuotos, t. y. padalintos iš atitinkamų verčių kai $H = 0$.

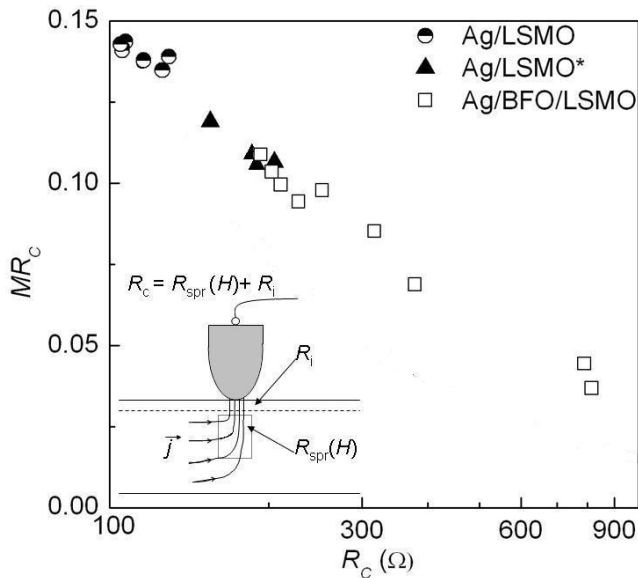
Iš Pav.4.4a,b matome, kad visais atvejais, esant tam pačiam magnetiniam laukui, sandūrų magnetovaržos vertės (kreivės 2, 2', 3), buvo mažesnės už sluoksnio magnetovaržą (kreivė 1). Tiek vienai tiek ir kitai magnetinio lauko kryptčiai didžiausiomis neigiamos magnetovaržos vertėmis (žr. kreivę 2) pasižymėjo Ag/LSMO sandūra, suformuota ant šviežiai pagaminto LSMO sluoksnio tuo tarpu sandūroms ant ilgą laiką ore laikyto sluoksnio ir BFO padengto LSMO sluoksnio (kreivės 2' ir 3 atitinkamai) magnetovaržos vertės buvo dar mažesnės.



Pav.4.4a,b. LSMO sluoksnio elektrinės varžos R_{LSMO} (1) ir Ag/LSMO (2), Ag/LSMO* (2') ir Ag/BFO/LSMO (3) sandūrų kontaktinių varžų priklausomybės nuo magnetinio lauko, išmatuotos 295 K temperatūroje, magnetinį lauką nukreipus lygiagrečiai (H_{\parallel}) (a) ir statmenai (H_{\perp}) (b) padėklo plokštumai.

Netiesinės $R_{\text{LSMO}}(H)$ ir $R_{\text{Ag/LSMO}}(H)$ priklausomybės silpnų magnetinių laukų srityje ($\mu_0 H_{\parallel}$, $\mu_0 H_{\perp} < 0,2$ T) (žr. palyginimui kreives Pav.4.4a ir Pav.4.4b) gali būti paaiškintos atsižvelgiant į tai, kad paties feromagnetinio LSMO sluoksnio tiek ir Ag/LSMO sandūrų elektrinė varža priklauso ne tik nuo išorinio, bet ir nuo vidinio magnetinio lauko (t. y. nuo įmagnetėjimo vektoriaus). Žymi $R_{\text{LSMO}}(H)$ ir $R_{\text{Ag/LSMO}}(H)$ anizotropija rodo, kad įmagnetėjimo sąlygos magnetinį lauką nukreipiant statmenai ir lygiagrečiai sluoksnio plokštumai yra skirtingos ir lengviausio įmagnetėjimo kryptis yra lygiagreti sluoksnio plokštumai [98].

Pav.4.5 parodyta kontaktinės magnetovaržos ($\mu_0 H_{\parallel} = 0,73$ T), išmatuotos 295 K temperatūroje įvairioms (Ag/LSMO, Ag/LSMO* ir Ag/BFO/LSMO) sandūroms priklausomybė nuo išmatuotų tų pačių sandūrų kontaktinės varžos verčių. Pažymėsime, kad visų trijų grupių sandūros tiriamos atsitiktinai skirtingose naudojamų LSMO sluoksnių vietose.



Pav.4.5. Ag/LSMO, Ag/LSMO* and Ag/BFO/LSMO sandūrų kontaktinės magnetovaržos (MR_c) ($\mu_0 H_{\parallel} = 0,73\text{T}$) verčių, išmatuotų 295 K temperatūroje, priklausomybė nuo tų pačių sandūrų kontaktinės varžos verčių. Intarpe parodytas tikėtinas srovės tankio pasiskirstymas LSMO sluoksnyje prie pat Ag elektrodo.

Iš Pav.4.5 matyti, jog prispaudus Ag vielos elektrodą skirtingose šviežiai pagaminto sluoksnio vietose kontaktinės magnetovaržos vertės išlieka beveik nepakitusios. Pastebimą kontaktinės varžos verčių padidėjimą ir kontaktinės magnetovaržos sumažėjimą prispaudus elektrodą prie ore laikyto sluoksnio, matyt, galima paaiškinti tuo, jog dėl ore esančios drėgmės LSMO sluoksnio paviršiuje pakinta deguonies kiekis ir dėl to prie pat paviršiaus susidaro didesnės elektrinės varžos paviršinis sluoksnis.

Iš Pav.4.5 matyti, jog kontakto magnetovarža dar labiau padidėjo, o kontaktinė varža sumažėjo ant LSMO užgarinus ploną BFO sluoksnį. Žymų R_c and MR_c verčių kitimą šiuo atveju galima paaiškinti tuo, jog pro BFO sluoksnį krūvininkai iš Ag elektrodo į LSMO sluoksnį pagrindinai patenka tuneliuodami, o tuneliavimo tikimybė, kaip žinia, eksponentiškai priklauso nuo tunelinio barjero storio.

Svarbu pažymėti, kad kontaktinė magnetovarža, išmatuota Ag/LSMO sandūrai suformuotai ant šviežiai pagaminto LSMO sluoksnio yra artima paties sluoksnio magnetovaržai. Toliau šiame darbe detalčiau aptarsime kontaktinės

magnetovaržos prigimtį tuo atveju, kai srovė teka tarp LSMO sluoksnio ir mažo ploto Ag elektrodo.

Atkreipsime dėmesį į tai, kad aukščiau aprašytų Ag/LSMO sandūrų elektrinės savybės iš esmės skiriasi nuo Šotkio sandūrų elektrinių savybių. Iš tikrųjų, šiame darbe tyrinėtos mažo ploto Ag/LSMO sandūros (skirtingai nuo Ag/BFO/LSMO sandūrų) visame temperatūrų ruože (nuo 330 K iki 78 K) pasižymėjo tiesinėmis voltamperinėmis charakteristikomis. Be to, prispaudžiant Ag vielutę prie šviežiai užauginto LSMO sluoksnio esant 295 K temperatūrai buvo gautos palyginti mažos savitosios kontaktinės varžos vertės: įstatę iš AFM vaizdų įvertintą efektinį sandūros plotą $S = 10 \mu\text{m}^2$, esant 295 K temperatūrai gauname $\rho_c = R_{\text{Ag/LSMO}}/S \sim 10^{-5} \Omega\text{cm}^2$. Iš tikrųjų, tipiška krūvininkų (skylių) koncentracija LSMO sluoksniuose siekia $\sim 10^{21} \text{cm}^{-3}$ todėl Šotkio barjero plotis, esant didelei LSMO krūvininkų koncentracijai ($\sim 10^{21} \text{cm}^{-3}$) turėtų būti mažesnis už 1 nm, t. y. toks barjeras turėtų pasižymėti maža elektrine varža ir tiesine voltamperine charakteristika.

Atsižvelgdami į mažą kontakto plotą ir palyginti dideles kontaktinės varžos vertes ($R_c \sim 100 \Omega$) nagrinėsime galimą sutelktosios varžos (angl. spreading resistance) R_{spr} įtaką [99] Ag/LSMO sandūrų elektrinėms ir magnetovaržinėms savybėms. Sutelktąją varžą lemia prie pat elektrodo esanti sritis (laidusis kanalas), kurioje srovės tankis yra didžiausias. Tuo atveju, kai disko formos metalinis elektrodas sudaro elektrinį kontaktą su laidžia medžiaga, kurios savitoji varža $\rho \ll \rho_M$ (čia ρ_M yra elektrodo savitoji varža), sutelktąją varžą galima įvertinti iš sąryšio [99]:

$$R_{\text{spr}} = \rho \frac{l^*}{S_c^*} = \frac{\rho}{4a}, \quad (4.1)$$

kur $S_c^* = \pi a^2$ yra laidžiojo kanalo kontaktinės srities plotas, $l^* = \pi a/4$ yra jo efektinis ilgis, o a yra kontaktinės srities radiusas.

Disko formos Ag elektrodui ($a = 3\text{-}5 \mu\text{m}$), formuojamam ant tūrinio LSMO kristalo iš (4.1) suskaičiuotos R_{spr} vertės siekia $\sim 1\text{-}2 \Omega$. Betgi reikia turėti omenyje, kad tokiam pačiam elektrodui ant plono tos pačios medžiagos

sluoksnio, kurio storis $d \ll a$, R_{spr} vertės turėtų būti žymiai didesnės. Iš tikrųjų, gaminant kontaktą ant plonojo sluoksnio sutelktą varžą lemtų išlenktos formos laidusis kanalas, kurio defektinį skerspjūvio plotą ribotų sluoksnio storis $d \ll a$ (žr. Pav.4.5 intarpą). Toliau atsižvelgiant į gūbriuotą LSMO sluoksnio paviršių natūralu manyti, kad elektrinis Ag/LSMO kontaktas susidaro ne visame kontakto plote, o tik tam tikroje jo dalyje. Taigi, atsižvelgiant į visas aukščiau minėtas aplinkybes galima tikėtis, kad realiai įvertinamos R_{spr} vertės gali būti artimos šiame darbe išmatuotoms mažiausioms Ag/LSMO sandūrų vertėms.

Atsižvelgiant į tai, kad didžiausios kontaktinės magnetovaržos vertės buvo išmatuotos dariniams, kurių kontaktinė varža buvo mažiausia ir į nuoseklų MR_c verčių mažėjimą didėjant kontaktinei varžai R_c stebėtą gaminant Ag/LSMO kontaktus ant ore laikytų LSMO sluoksnių paviršiaus ir BFO danga padengtų LSMO sluoksnių, mes darome išvadą, kad bendru atveju mažo ploto Ag elektrodų kontaktinė varža turėtų būti sudaryta iš dviejų sudedamųjų dalių:

$$R_{Ag/LSMO}(H) = R_{spr}(H) + R_i, \quad (4.2)$$

čia $R_{spr}(H)$ yra sutelktoji varža, kuri yra būdinga mažo ploto elektrodams ir kuri nuo magnetinio lauko priklauso panašiai kaip ir sluoksnio elektrinė varža [99], o R_i yra papildoma elektrinė varža, kurią gali lemti padidintos elektrinės varžos paviršinis sluoksnis (pasižymintis mažesne krūvininkų koncentracija ir pakitusiomis magnetinėmis savybėmis [97] arba papildomai užgarintas didelės elektrinės varžos (pvz., BFO) sluoksnis.

Skyriaus išvados

1. Darbe buvo tirtos mažo ploto Ag/LSMO sandūrų elektrinės ir magnetovaržos savybės. Didžiausios tokių sandūrų magnetovaržos vertės, siekiančios 13 % (kai $\mu_0 H = 0,73$ T), buvo išmatuotos 295 K temperatūroje naudojant 3-jų elektrodų būdą.

2. Nustatyta, kad mažo ploto Ag/LSMO sandūrų elektrinės ir magnetovaržinės savybės paaiškina vadinamoji sutelktoji elektrinė varža R_{spr} . Ją lemia po elektrodu esantis ribotas medžiagos tūris, kuriame srovės tankis yra didžiausias. Didžiausios tokių sandūrų magnetovaržos vertės, siekiančios 13 % (kai $\mu_0 H = 0,73 \text{ T}$), buvo išmatuotos 295 K temperatūroje naudojant 3-jų elektrodų būdą.
3. Papildoma didelės elektrinės varžos paviršinio sluoksnio įtaka buvo parodyta tiriant sandūras, sudarytas ant LSMO sluoksnių, kurie po pagaminimo 1 mėn buvo laikomi kambario temperatūroje ore, taip pat ant šviežiai pagaminto sluoksnio paviršiaus papildomai užgarinus ploną ($d \sim 3\text{--}5 \text{ nm}$) didelės elektrinės varžos BiFeO_3 junginio sluoksnį.

5. ORGANINIŲ PUSLAIDININKIŲ PLONŲJŲ SLUOKSNIŲ IR JŲ DIODINIŲ DARINIŲ TYRIMAS

Įvairiems elektronikos taip pat spintronikos poreikiams tenkinti yra svarbu surasti patvarias organines medžiagas, pasižyminčias pageidaujamomis elektrinėmis, optinėmis ir kt. fizinėmis savybėmis, pagaminti kokybiškus plonuosius šių medžiagų sluoksnius bei daugiasluoksnius darinius. Elektrofizinės OP savybės priklauso nuo jų cheminio grynumo bei technologinių sąlygų bei atmosferos poveikio [58, 63], todėl labai svarbu pasirinkti tinkamiausias jų plonųjų sluoksnių, bei darinių gaminimo technologijas. Taip pat yra reikalinga ištirti elektrinį transportą OP heterodariniuose, išaiškinti jo mechanizmus išryškinti naudingąsias savybes [100].

Pasirenkant tyrimams organinių puslaidininkių (OP) medžiagas buvo atsižvelgiama į jų elektrinį laidumą, prognozuojamą terminį stabilumą bei polinkį kristalizuotis, kas dažniausiai ir nulemia didelį organinių junginių elektrinį laidumą. Tuo tikslu buvo bendradarbiaujama su Kauno technologijos universiteto Polimerų chemijos ir technologijos katedros darbuotojais, kurie pagal pateiktus reikalavimus susintetino ir išgrynino keletą naujų elektrai laidžių organinių junginių. Tuo tarpu plonieji organinių puslaidininkių sluoksniai, taip pat jų heterodariniai su neorganiniais puslaidininkiais (*n*-Si, *p*-Si, STON) bei manganitais (LSMO, LCMO) buvo gaminami ir tiriami FTMC.

5.1 Plonųjų organinių junginių sluoksnių apibūdinimas.

Tyrimams buvo pasirinkti du nauji naftalen diimido (naphthalene diimide)-pagrindu pagaminti organiniai junginiai: didelės molinės masės organinis junginys POANT, turintis elektriškai izoliuotas 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic diimido grupes ir FCAND – mažos molinės masės junginys su dviem skirtingomis (fluorenono ir 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic diimido) elektronų akceptorinių grupėmis.

Trečias organinis puslaidininkis, vadinamas, poly[9-(2,3-epoxypropyl)carbazole] (PEPK) buvo gautas iš „Biolar“ (Latvija). Jis buvo pagamintas 9-(2,3-epoxypropyl) carbazole anijoninės polimerizacijos būdu ir išgrynintas adsorbcijos chromatografijos būdu [118].

Iš daugelio perimidino grupės organinių junginių tyrimams buvo pasirinkti du organiniai puslaidininkiai 9,9'-Bis(4-butylphenyl)-3,3'-bicarbazolyl (BPBC), ir 9,9'-Diethyl-3,3'-bikarbazolyl (EBC). Abu šie junginiai buvo susintetinti KTU taip vadinamu Ullmann'o metodu.

Tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq_3) yra gaminamas pramoniniu būdu. Tai vienas iš labiausiai žinomų ir labiausiai šiuo metu ištirtų organinių puslaidininkių (žr. junginio struktūrinę schemą Pav.1.12), nes yra plačiai naudojamas OLED ir kitų elektronikos prietaisų gaminimui. [58, 60]. Šiame darbe daug dėmesio buvo skiriama plonųjų Alq_3 sluoksnių, diodinių $\text{Al}/\text{Alq}_3/p\text{-Si}$ ir $\text{Al}/\text{Alq}_3/n\text{-Si}$ darinių bei hibridinių darinių su feromagnetiniais oksidais gaminimui ir tyrimui. Būdingieji diodinių darinių su Alq_3 parametrai, tokie kaip barjero aukštis, idealumo faktorius ir diodo varžos reikšmė, nustatytos iš V-Ach buvo lyginamos su panašiais parametrais, gautais hibridiniams diodiniams dariniams su mažiau ištirtų organinių puslaidininkinių junginių tarpais.

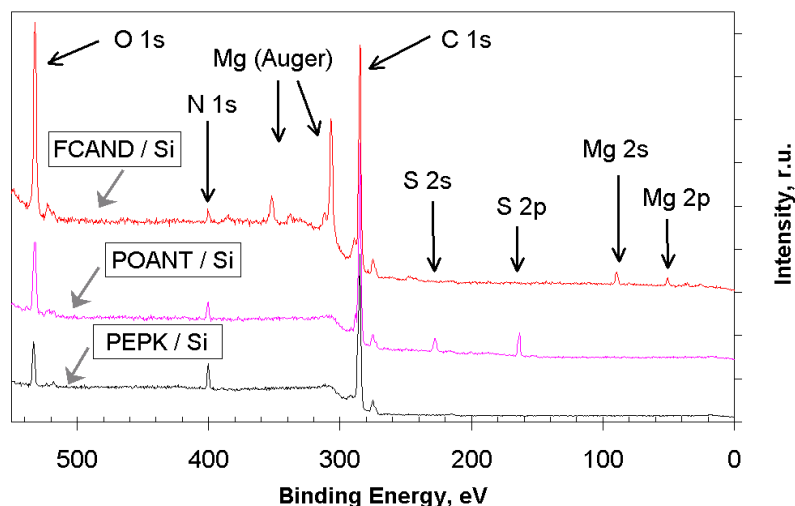
Speciali tirpalo skleidimo įranga buvo naudojama stambiamolekulinių POANT, PEPK organinių junginių taip pat mažamolekulinio Alq_3 junginio, sluoksnių gaminimui. Taip pagamintų POANT, PEPK sluoksnių storis kito nuo 100 nm iki 500 nm. O tokiu būdu pagamintų Alq_3 sluoksnių storis buvo (100 ÷ 300) nm.

Mažamolekulinių (Alq_3 , BPBC, EBC ir FCAND) organinių junginių plonesiems sluoksniams gaminti buvo naudojama terminio garinimo technologija. Tokiu būdu pagamintų OP sluoksnių storis buvo (100 ÷ 300) nm.

Plačiau organinių puslaidininkių sintezė ir sluoksnių auginimo technologijos aprašytos 2.2 skyriuje.

Visų tirpalo skleidimo ir terminio garinimo būdais suformuotų OP sluoksnių paviršiaus morfologija buvo tiriama AFM „Dimension 3100“ (Digital Instruments), o jų storis buvo matuojamas Dektak 6M profilometru.

PEPK, POANT ir FCAND sluoksnių paviršiuje esančių elementų sudėtis, nustatyta iš Rentgeno fotoelektronų spektrų (Pav.5.1) pateikta 5.1 lentelėje. Skliausteliuose pažymėtos teoriškai numatomos procentinės vertės. Nežymų eksperimentinių ir teorinių verčių nesutapimą, matyt, galima sieti su atmosferoje esančių, pvz., CO₂, H₂O ar kitų dujų adsorbcija sluoksnių paviršiuje.



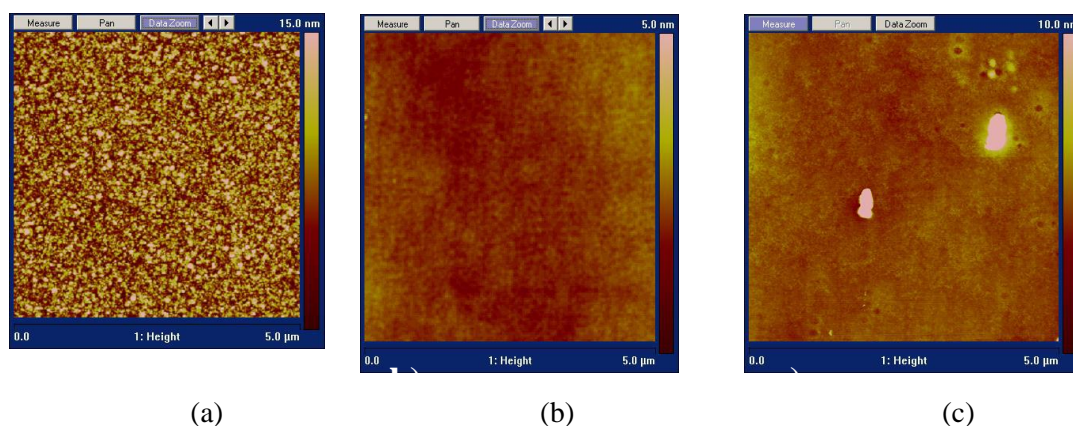
Pav.5.1. Tirpalo skleidimo būdu ant kristalinių Si padėklų suformuotų POANT, FCAND ir vakuume ant tokių pačių padėklų užgarintų PEPK sluoksnių būdingieji Rentgeno fotoelektronų spektrai. Siekiant aiškumo spektrai yra pastumti vertikaliai vienas kito atžvilgiu.

5.1.Lentelė. POANT, FCAND ir PEPK sluoksnių elementinė sudėtis, įvertinta iš būdingųjų Rentgeno fotoelektronų spektrų. Skliaustuose įrašytos prognozuojamos teorinės vertės.

Elementas	POANT	FCAND	PEPK
O 1s	13,2 (11,59) %	25,1 (13,16) %	7,7 (5,88) %
N 1s	3,2 (2,90) %	1,8 (2,63) %	6,0 (5,88) %
C 1s	81,6 (81,16) %	73,1 (84,21) %	86,3 (88,24) %
S 2p	2,0 (4,35) %	-	-

Skirtingais būdais pagamintų organinių PEPK, POANT ir FCAND sluoksnių AFM paviršiaus nuotraukos parodytos atitinkamai Pav.5.2a,b,c. PEPK sluoksniai buvo užgarinti ant Si padėklų vakuume tuo tarpu POANT ir FCAND sluoksniai buvo suformuoti ant tokių pačių Si padėklų naudojant tirpalo skleidimo technologiją. Iš Pav.5.2a matyti, kad PEPK sluoksniai pasižymi grūdėta struktūra, kurios vidutinis grūdo dydis ~30 nm, o vidutinis paviršiaus

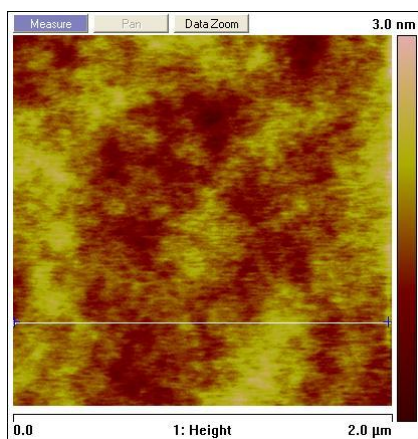
šiurkštumas apie 5 nm. Tuo tarpu tirpalo skleidimo būdu pagaminti POANT ir FCAND sluoksniai pasižymėjo ypatingai lygiu paviršiumi (paviršiaus šiurkštumas apie 1 nm), nors šiuo būdu gaminant sluoksnių paviršiuje pasitaikydavo didesnių nelygumų – skylučių (žr. Pav.5.2c). Nurodytus sluoksnių paviršiaus kokybės skirtumus mes aiškiname tuo, kad stambiamolekulinių POANT ir FCAND junginių sluoksniai buvo amorfiniai, tuo tarpu pastebimą PEPK sluoksnių grūdėtumą mes siejame su šio mažamolekulinio junginio polinkiu kristalizuotis.



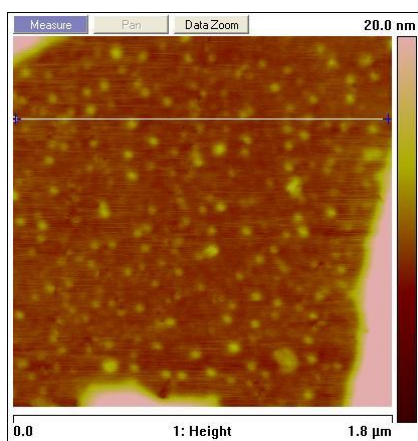
Pav.5.2a,b,c. Ant Si padėklų pagamintų organinių sluoksnių atominių jėgų mikroskopo (AFM) paviršiaus nuotraukos (a) vakuume užgarintas PEPK sluoksnis ($d = 0,3 \mu\text{m}$), tirpalo skleidimo būdu pagaminti POANT ($d = 0,3 \mu\text{m}$) (b) ir FCAND ($d = 0,3 \mu\text{m}$) (c) sluoksniai.

Organinių puslaidininkinių BPBC, EBC ir FCAND plonieji sluoksniai buvo užgarinami ant nekaitinamų Si ir STON padėklų. Sluoksnių storis $d \cong (100 \div 300) \text{ nm}$ buvo keičiamas parenkant garavimo greitį arba laiką.

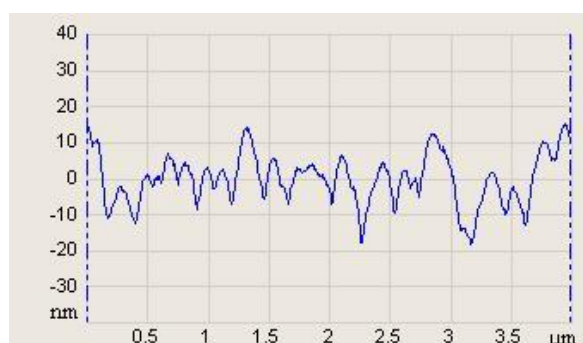
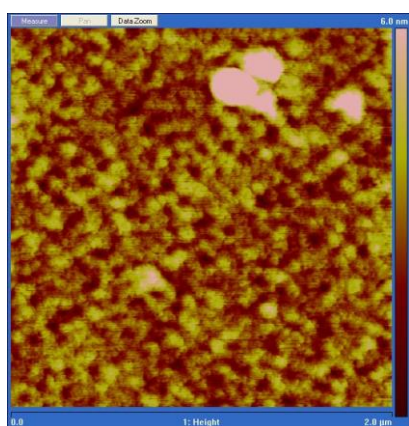
Palyginimui Pav.5.3., Pav.5.4 ir Pav.5.5 pateikti vakuume užgarintų plonųjų organinių BPBC, EBC ir Alq_3 sluoksnių, paviršiaus AFM. Atlikti paviršiaus tyrimai parodė, kad visų aukščiau minėtų organinių junginių sluoksniai gana glotniai dengia visą padėklo plotą.



Pav.5.3. Plonojo EBC sluoksnio paviršiaus morfologija. AFM dvimatis vaizdas (kairėje) ir paviršiaus pjūvio Z ašies kryptimi vaizdas (dešinėje). Šiurkštumas: vid. – 0,29 nm, max – 2,94 nm.



Pav.5.4. Plonojo BPBC sluoksnio paviršiaus morfologija. AFM dvimatis vaizdas (kairėje) ir paviršiaus pjūvio Z ašies kryptimi vaizdas (dešinėje). Šiurkštumas: vid. – 0,555 nm, max – 8,19 nm.



Pav.5.5. Plonojo Alq₃ ant *p*-Si sluoksnio paviršiaus morfologija. AFM dvimatis vaizdas (kairėje) ir paviršiaus pjūvio Z ašies kryptimi vaizdas (dešinėje).

5.2 Elektrodo sudarymas ir tyrimas.

Pradėjus gaminti ir tirti plonasluoksnių diodinių darinių su organiniais puslaidininkiais, suformuotų ant Si ar kitų elektrai laidžių padėklų, elektrines savybes, o tiksliau, krūvio pernašą statmenai sluoksnių plokštumai, iškilo daug neaiškumų, susijusių su puslaidininkio paviršiaus paruošimu ir viršutinio metališkojo (Ag, Al) elektrodo gaminimu.

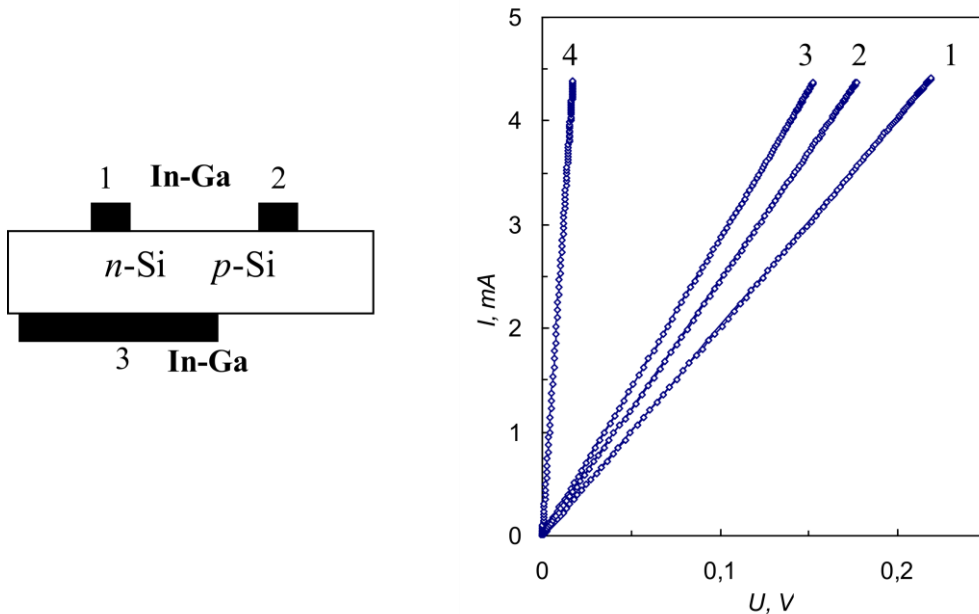
Yra žinoma, kad chemiškai nuėsdintą Si plokštelę laikant ore ant jos paviršiaus gali susidaryti nanometrinio storio natūralus izoliacinis SiO₂ sluoksnis. Todėl kilo klausimas, kokią įtaką tokio sluoksnio susidarymas gali turėti paviršinių būsenų susidarymui Si paviršiuje, o taip pat voltamperinėms gaminamų diodinių darinių charakteristikoms.

Kita problema yra kokybiško plonasluoksnio elektrodo (Al) ant Si paviršiaus pagaminimas. Al šiame darbe buvo pasirinktas dėl jo mažo išėjimo darbo (4,3 eV) lyginant su kitais metalais (Au, Ag, Pt) ir didesnio cheminio stabilumo lyginant su mažiausias išėjimo darbo vertes turinčiais metalais (Mg, Ca, Li ir kt.). Vis tik Al yra kur kas labiau linkęs oksiduotis lyginant su tokiais metalais kaip Au, Ag, Cu, todėl siekiant užgarinti kokybiškas Al dangas (be Al₂O₃ oksido sluoksnio) yra pageidautina Al garinti superaukštame vakuume arba naudoti bealyvinį siurblių vakuumui gauti. Deja mūsų turimoje VUP vakuuminėje aparatūroje vakuumui gauti buvo naudojamas alyvinis difuzinis siurblys, todėl siekiant sumažinti Al sluoksnio oksidaciją garinimo metu vakuuminėje kameroje buvo įtaisyta nedidelė apsauginė kamera, kuri buvo pripildoma švariomis Ar dujomis ir tuo būdu buvo apsaugoma nuo tiesioginio liekamųjų alyvos garų poveikio.

Elektrinių savybių matavimui pro specialią diafragmą ant plonųjų organinių sluoksnių pro specialios formos kaukę terminio garinimo būdu, esant liekamajam dujų slėgiui $p \sim 8 \times 10^{-4}$ Pa, buvo užgarinamos 1×2 mm² ploto metališkosios (Al ir Ag) dangos, kurios vėliau buvo naudojamos kaip viršutinis elektrodas. Tokiu atveju aktyvus viršutinio elektrodo plotas buvo žinomas ($S \cong 3-4$ mm²). Viršutinio elektrodo auginimo sąlygos buvo kaip galima labiau

priartintos prie organiniams puslaidininkiams keliamų technologinių ir eksploatacinių reikalavimų. Suderintų technologijų sukūrimas yra būtinas, siekiant išvengti metališkojo ar laidžiojo oksido sluoksnio elementų difuzijos į organinį puslaidininkį ir atvirkščiai.

Apatiniam elektrodui sudaryti ant elektrai laidžių n - ir p - tipo Si, o taip pat STON padėklų naudojome In-Ga pastą, kuria buvo padengiamas didelis ($\sim 1 \text{ cm}^2$) padėklo paviršius plotas. Siekiant dar labiau sumažinti kontaktinę varžą, po skysta pasta esantis Si padėklo paviršius buvo papildomai subraižomas deimantine dilde. Atlikti bandomieji kontaktinės varžos matavimai (žr. Pav.5.6) parodė palyginti mažas savitosios (In-Ga)/Si sandūros kontaktinės varžos reikšmes ($\rho_c < 1,0 \Omega \text{ cm}^2$) ir ominių In-Ga/Si sandūros elgesį, kurį mes siejame su ypač didele defektų koncentracija ant mechaniškai pažeisto Si paviršiaus.



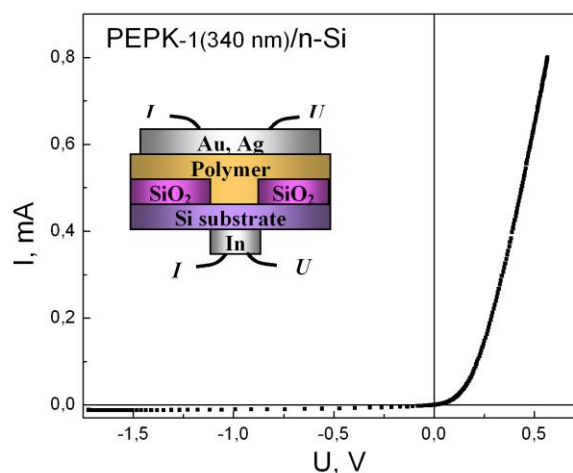
Pav.5.6. Voltamperinės In-Ga/ n -Si/In-Ga (1) ir In-Ga/ p -Si/In-Ga (2-4) darinių charakteristikos, išmatuotos kambario temperatūroje ($T = 295 \text{ K}$) srovei tekant tarp 1-2 (1, 2, 3) ir 1-3 (4) elektrodų. $S_1=S_2 \cong 0,04 \text{ cm}^2$, $S_3 \cong 0,6 \text{ cm}^2$, $d(n\text{-Si}) = 0,39 \text{ mm}$, $d(p\text{-Si}) = 0,32 \text{ mm}$.

5.3 Hibridinių diodinių darinių elektrinių savybių tyrimas.

5.3.1 Diodiniai Ag/(PEPK, FCAND, POANT)/*n*, *p*-Si dariniai.

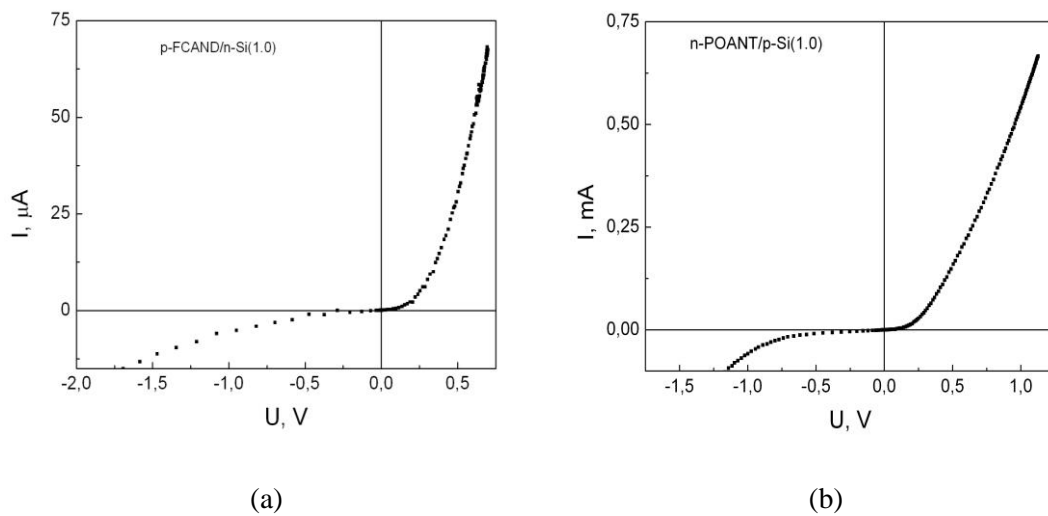
Pav.5.7 parodyta tipinė Ag/*p*-PEPK/*n*-Si darinio voltamperinė charakteristika, išmatuota kambario (290 K) temperatūroje pralaidžiaja ir užtvarine kryptimis, t. y. prie viršutinio Ag elektrodo prijungus atitinkamai teigiamą ir neigiamą įtampą. Eksponentinis srovės augimas pralaidžiosios krypties įtampai didėjant nuo 0 iki 0,2 V ir aiškiai matoma srovės lyginimo savybė rodo, kad išmatuotos voltamperinės charakteristikos yra būdingos Šotkio diodui. Todėl galima teigti, kad šio darinio elektrines savybes lemia Šotkio, o tiksliau, M-I-S sandūros potencinis barjeras, susidarantis tarp viršutinio metališkojo Ag elektrodo ir puslaidininkinio *n*-Si, atskirtų vienas nuo kito organinio puslaidininkio (I) intarpu. Todėl elektros srovę, tekančią per diodinį darinį (esant mažiems srovės tankiams), turėtų lemti termojoninė elektronų emisija per susidariusį potencinį barjerą.

Iš Pav.5.7 taip pat matyti, kad esant didesnėms įtampos reikšmėms ($U > 0,2$ V) eksponentinis $I(U)$ augimas pralaidžiaja kryptimi pereina į tiesinį. Tai rodo, kad sumažėjus barjerui, srovę per sudarytą prietaisinį darinį turėtų daugiausiai riboti diodo varža ($R_s \sim 500 \Omega$), kurią sudaro suminė elektrodų, *n*-Si padėklo ir OP sluoksnio elektrinė varža.



Pav.5.7. Tipinė diodinio Ag/*p*-PEPK/*n*-Si darinio voltamperinė charakteristika, išmatuota 290 K temperatūroje. Intarpe parodytas schematinis pagaminto darinio piešinys.

Pav.5.8a,b parodytos Ag/p-FCAND/n-Si ir Ag/n-POANT/p-Si diodinių darinių voltamperinės charakteristikos. Abi jos netiesinės, abiemis dariniams būdingas eksponentinis srovės augimas esant mažoms įtampoms pralaidžiaja kryptimi ($U < 0,2$ V). Betgi, lyginant šias charakteristikas su anksčiau Pav.5.7 pateikta Ag/p-PEPK/n-Si diodo charakteristika, galima pastebėti didesnes atgalinės srovės vertes (esant tai pačiai įtampai) ir gerokai mažesnes srovės vertes, esant pralaidžiajai kryptčiai.



Pav.5.8a,b. Ag/p-FCAND/n-Si (a) ir Ag/n-POANT/p-Si (b) diodinių darinių voltamperinės charakteristikos, išmatuotos 290 K temperatūroje.

Krūvio pernaša pagamintuose diodiniuose dariniuose statmenai padėklo plokštumai buvo modeliuojama įskaitant metalo-puslaidininkio riboje susidariusį potencinį barjerą ir taikant apibendrintą Šotkio diodo modelį. Srovė, tekanti pralaidžiaja kryptimi per metalo-puslaidininkio ribą vykstant termoelektroninei emisijai buvo randama naudojant apibendrintą Šotkio diodo srovės išraišką [102]:

$$I = I_0 \left[\exp \left(\frac{q(V - IR_s)}{nkT} \right) - 1 \right], \quad (5.1)$$

čia q - elektronų krūvis, V - įtampa, n yra idealumo faktorius, rodantis eksperimentinių I - U kreivių nukrypimą nuo idealaus termoelektroninio

modelio ($n = 1$ idealiam Šotkio kontaktui), T - absoliutinė temperatūra, R_s - nuosekioji diodo varža, ir I_0 - atgalinė soties srovė, apskaičiuojama iš $\ln I$ tiesinės dalies susikirtimo su ordinačių ašimi, kai $U = 0$.

Svarbus parametras, charakterizuojantis krūvininkų pernašą per sandūros barjerą, yra atgalinė soties srovė, aprašoma formule:

$$I_0 = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_{b0}}{kT}\right), \quad (5.2)$$

čia - A - sandūros plotas, k - Bolcmano konstanta, A^* - Ričardsono konstanta ($A = 32,0, 112, 156 \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$ p -, n -tipo Si, STON, atitinkamai,), ir Φ_{b0} – susidariusio Šotkio barjero aukštis.

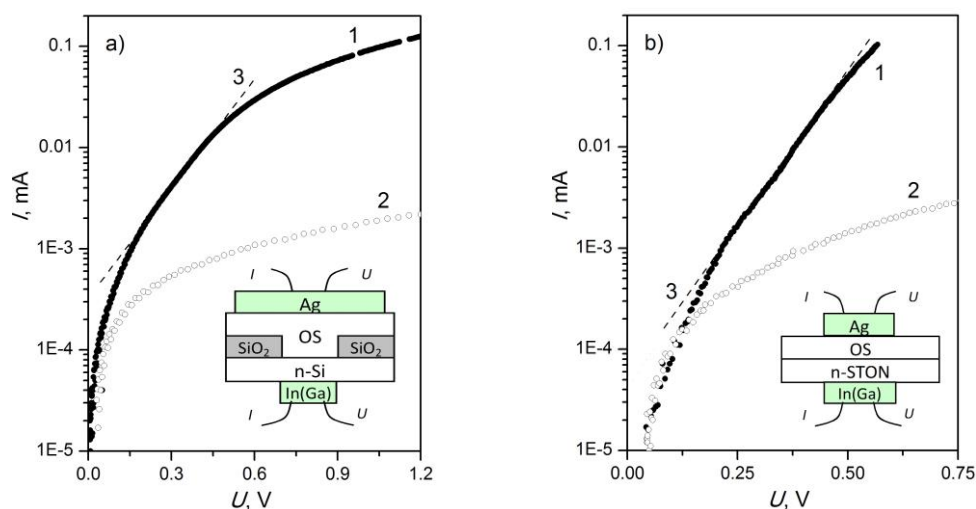
Voltamperinių charakteristikų modeliavimas buvo atliekamas sutapatinant teorines kreives, apskaičiuotas pagal aukščiau pateiktas formules, su išmatuotomis $I(U)$ priklausomybėmis. Tokiu būdu rastos Ag/ p -PEPK/ n -Si, Ag/ p -FCAND/ n -Si ir Ag/ n -POANT/ n -Si diodinių darinių svarbiausių elektrinių parametų (barjero aukščio Φ_{b0} , idealumo faktoriaus n ir diodo varžos R_s) vidutinės vertės yra pateiktos 5.2 lentelėje.

5.2.Lentelė. Ag/ p -PEPK/ n -Si, Ag/ n -POANT/ p -Si ir Ag/ p -FCAND/ n -Si diodinių darinių apibūdinimas ir svarbiausi jų elektriniai parametrai: barjero aukščio Φ_{b0} , idealumo faktoriaus n , ir diodo varžos R_s vertės, gautos tapatinant eksperimentinius duomenis su modelinių ($I-U$) skaičiavimų duomenimis.

Organinis tarp sluoksnis	p -PEPK	p -FCAND	n -POANT
Elektrai laidus padėklas	n -Si	n -Si	p -Si
OP sluoksnio storis d , nm	220	300	100
OP sluoksnio gaminimo būdas	TE	SC	SC
OP sluoksnio šiurkštumas (R_{ms}), nm	0,24	2,7	0,28
Idealumo faktorius, n	2,5	3	2,9
Sandūros plotas S , cm ²	0,01	0,01	0,01
Barjero aukštis Φ_{b0} , eV	0,68	0,70	0,66
Diodo varža, R_s , kΩ	0,31	5,05	1,10

5.3.2 Diodiniai Ag/(BPBC, EBC)/*n*-Si ir Ag/(BPBC, EBC)/STON dariniai.

Visų šių darinių voltamperinės charakteristikos buvo panašios į aukščiau nurodytų darinių su tarpiniais PEPK, FCAND ir POANT organinių junginių sluoksniais. Pav.5.9a,b parodytos tipinės diodinių Ag/EBC/*n*-Si (a) ir Ag/EBC/STON (b) darinių voltamperinės ($I-U$) charakteristikos, išmatuotos kambario temperatūroje srovei tekant pralaidžiąja (1) ir užtvarine (2) kryptimis.



Pav.5.9a,b. Tipinės Ag/EBC/*n*-Si (a) ir Ag/EBC/STON (b) hibridinių darinių voltamperinės charakteristikos išmatuotos 293 K temperatūroje srovei tekant pralaidžiąja (1) ir užtvariamąja kryptimis (2) ir atidėtos pusiau logaritminiame mastelyje. (3) – žymi Šotkio sandūrai būdingą eksponentinę dėsnį.

Tiesinės $I-U$ priklausomybės, išmatuotos esant mažoms įtampoms ($|U| \leq 0,1$ V) gali būti siejamos su nepakankama OP sluoksnių kokybe, pvz., su nevienodu sluoksnio storio pasiskirstymu diodo plote arba papildomų elektrai laidžių kanalų atsiradimu vykstant Ag difuzijai į organinį sluoksnį. Svarbu pažymėti, kad skirtingai nuo anksčiau aprašytų diodinių darinių su PEPK, POANT ir FCAND organiniais sluoksniais tiriamuosiuose diodiniuose dariniuose eksponentinė $I(U)$ priklausomybė (tiesinė dalis pusiau logaritminiame mastelyje) buvo kur kas silpniau išreikšta, nors srovės lyginimo savybė, esant didesnėms įtampoms vertėms ($U > 0,1$ V) (žr. Pav.5.9a,b) rodo potencinio barjero susidarymą. Srovės įsisotinimą (nukrypimą nuo eksponentinio dėsnio, esant didelėms įtampoms) galima paaiškinti didele diodų

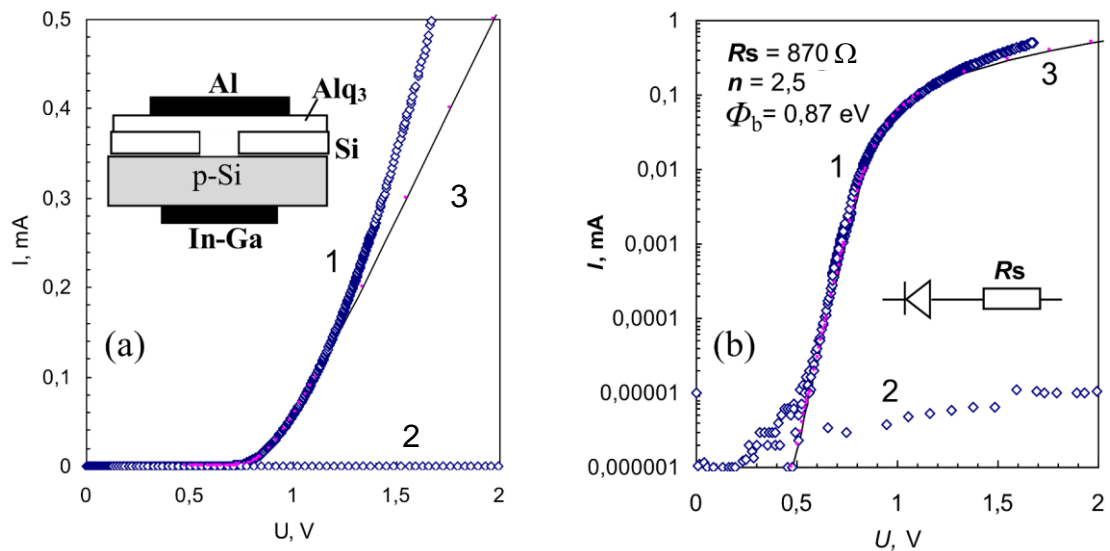
varža ($R_s \sim 10^3 \Omega$), kurią pagrindinai lemia didelės elektrinės varžos organinis sluoksnis. Apibendrinti duomenys, gauti analizuojant diodinių darinių su EBC ir BPBC organinių sluoksnių tarpais VACH, pateiktos 5.3 lentelėje.

5.3.Lentelė. Hibridinių diodinių darinių su EBC ir BPBC tarpais barjero aukščio Φ_b , idealumo faktoriaus n , diodo nuoseklosios varžos R_s vertės, gautos analizuojant jų VACH.

Diodinis darinys	OP sl. storis d , nm	Idealumo faktoriaus n	Barjero aukštis Φ_b , eV	Diodo varža, R_s , k Ω
Ag/p-EBC/n-Si	300	3,5	0,67	5,1
Ag/p-EBC/STON	400	2,6	0,72	0,4
Ag/p-BPBC/STON	400	2,6	0,75	1,1
Ag/p-BPBC/n-Si	300	4,1	0,70	8,1

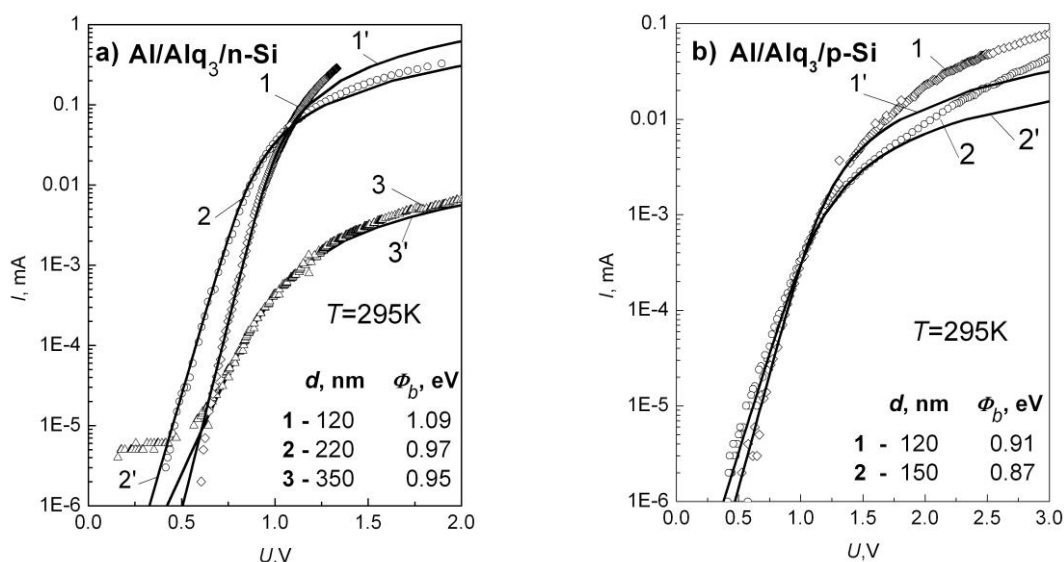
5.3.3 Diodiniai Al/Alq₃/n-Si ir Al/Alq₃/p-Si dariniai.

Pav.5.10a,b pavaizduotos tipinės tiesioginės (1) ir atvirkštinės (2) voltamperinės charakteristikos, išmatuotos kambario temperatūroje ($T = 295$ K) heterosandūrai, sudarytai iš organinio Alq₃ sluoksnio užgarinto ant p-Si padėklo su lokaliai nuėsdintu SiO₂ sluoksniu.



Pav.5.10a,b. Voltamperinės Al/Alq₃/p-Si/In-Ga darinio charakteristikos išmatuotos kambario temperatūroje ($T = 295$ K) srovei tekant pralaidžiaja (1) ir atgaline (2) kryptimis tiesinėje skalėje (a) ir tos pačios charakteristikos, atidėtos pusiau logaritminėje skalėje (b). $S \cong 0,01$ cm², $S_{\text{in-Ga}} \cong 0,7$ cm², d (Alq₃) = 0,12 μ m. Teorinė kreivė (3), parodyta ištisine linija, gauta naudojant Šotkio diodo modelį su nuosekliai įjungta diodo varža $R_s = 870 \Omega$, įstačius $n = 2,5$ ir $\Phi_b = 0,87$ eV.

Tipinės tiesioginės V_{Ach}, išmatuotos Al/Alq₃/n-Si ir Al/Alq₃/p-Si diodinams dariniams, turintiems įvairaus storio Alq₃ tarpsluoksnius, pavaizduotos Pav.5.11,a,b. Eksponentinis srovės augimas esant pridėtai įtampai tiesiogine kryptimi buvo pastebėtas abiemis Al/Alq₃/n-Si ir Al/Alq₃/p-Si heterodariniams (gerai matoma tiesė per kelias eiles pusiau logaritminiame mastelyje V_{Ach} grafike). Taigi, galima daryti išvadą kad visi heterodariniai elgiasi kaip įprastas Šotkio diodas (M-S sandūra). Lyginant diodinių darinių rezultatus pateiktus Pav.5.10,a,b ir Pav.5.11,a,b matome, kad Alq₃ sluoksnio įterpimas pastebimai keičia elektrinės diodinio darinio savybes: hibridiniuose dariniuose su įterptu organinio junginio sluoksniu sumažėjo tiesioginės ir atbulinės srovės reikšmės, padidėjo nulinės įtampos varža ir pagerėjo lyginimo savybės, lyginant su Al/n-Si ir Al/p-Si diodais.



Pav.5.11a,b. Al/Alq₃/n-Si (a) ir Al/Alq₃/p-Si (b) heterodarinių tiesioginės V_{Ach} išmatuotos 295 K temperatūroje su vakuume užgarintais (1, 2) ir tirpalo išsukimo būdu užneštais (3) Alq₃ sluoksniais. Atitinkamos tapatinimo kreivės (1'– 3') apskaičiuotos naudojant apibendrintą Šotkio termojoninės emisijos modelį.

Svarbiausi hibridinių diodinių darinių elektriniai parametrai, būtent idealumo faktorius, soties srovė ir nulinės įtampos potencinio barjero aukštis (žr. 5.4.lent.) buvo nustatyti pagamintoms hibridinėms organinis-neorganinis heterosandūroms tapatinant eksperimentines V_{Ach} su apskaičiuotomis pagal (5.1) ir (5.2). Palyginimui toje pačioje lentelėje pateikti ir rezultatai gauti

įprastiems Al/*n*-Si ir Al/*p*-Si diodinams dariniams be įterptų organinių junginių sluoksnių.

5.4.Lentelė. Diodinių Al/Alq₃/*n*-Si/In-Ga, Al/Alq₃/*p*-Si/In-Ga darinių parametrai: Alq₃ sluoksnio storis, nulinės įtampos barjero aukštis, idealumo faktorius, serijinė varža, srovės lyginimo koeficientas $K(U = \pm 1\text{ V})$, nustatyti iš VAch.

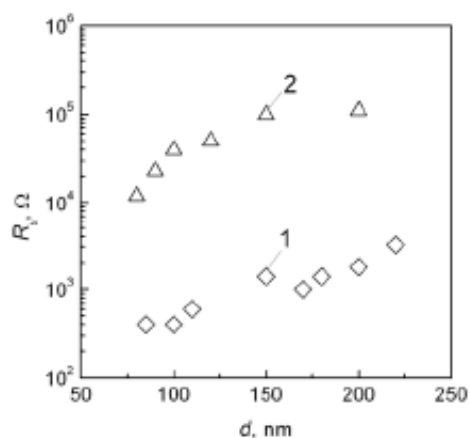
Darinys	d_{Alq_3} , nm	Φ_b , eV	n	R_s , k Ω	K
Al/Alq ₃ / <i>n</i> -Si (TE)	85	1,10	1,5	0,4	1800
	100	0,92	2,3	0,4	1200
	110	1,00	1,9	0,6	2600
	150	1,09	1,6	1,4	700
	170	0,97	1,7	1,0	860
	180	0,95	2,0	1,4	1100
	200	0,90	2,0	1,8	3200
	220	0,97	2,1	3,2	2100
Al/Alq ₃ / <i>n</i> -Si (SC)	350	0,93	3,3	150,0	340
Al/Alq ₃ / <i>p</i> -Si (TE)	80	0,77	2,8	12,0	270
	90	0,80	2,7	23,0	500
	100	0,77	3,2	40,0	380
	120	0,91	3,5	50,0	400
	150	0,87	3,8	110,0	400
	200	0,82	3,5	110,0	250
Al/ <i>n</i> -Si	0	0,77	2,2	0,18	180
Al/ <i>p</i> -Si	0	0,68	2,4	0,16	250

Iš 5.4 lentelės matome, kad įterpdami Alq₃ sluoksnį mes padidiname potencinio barjero aukščio vertę Al/Alq₃/*n*-Si (0,90 eV ÷ 1,1 eV) ir Al/Alq₃/*p*-Si (0,77 eV ÷ 0,91 eV) diodiniuose dariniuose, palyginus su Al/*n*-Si (0,77 eV) ir Al/*p*-Si (0,68 eV) diodais. Žymus barjero aukščio padidėjimas dėl Alq₃ sluoksnio įterpimo rodo, kad formuojasi Alq₃ polinių molekulių dipolinis sluoksnis [101].

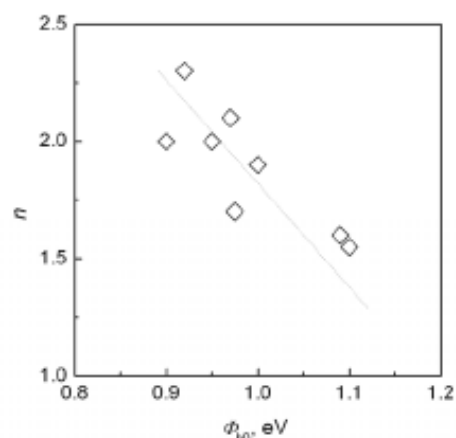
Visi pagaminti diodiniai dariniai (su ir be tarpinio Alq₃ sluoksnio) parodė neidealias VAch ($n > 1$). Taip pat, buvo pastebėtas palyginti didelis n ir Φ_b reikšmių išbarstymas. Palyginus didelės n reikšmės gali būti dėl įtakojamos kelių faktorių, tokių kaip, sandūroje susidaręs dielektrinis (SiO₂) sluoksnis, paviršiaus būsenų susidarymas, galima diodo varžos įtaka ir nehomogeninio barjero formavimasis M-S sandūroje [104, 105].

Iš Pav.5.12 matyti, kad organinių-neorganinių diodų nuosekliosios varžos R_s reikšmės yra žymiai didesnės lyginant su panašiomis Al/*n*-Si ir Al/*p*-Si diodų R_s

reikšmėmis. Be to svarbu pažymėti, kad R_s reikšmės didėja didėjant tarpinio Alq₃ sluoksnio storiui. Tai, kad Al/Alq₃/*p*-Si darinių R_s vertės yra daugiau kaip eile didesnės lyginant su Al/Alq₃/*n*-Si darinių vertėmis galima paaiškinti tuo, kad Alq₃ yra žinomas kaip elektroninis laidininkas ir matyt todėl jis yra didelės varžos, kuomet, esant tiesioginei įtampai, skylės yra injektuojamos į OP iš *p*-Si.



Pav.5.12. Al/Alq₃/*n*-Si (1) ir Al/Alq₃/*p*-Si (2) darinių diodo varžos R_s priklausomybės nuo Alq₃ sluoksnio storio išmatuotos 300 K temperatūroje.



Pav.5.13. Ryšys tarp nustatytų barjero aukščio ir idealumo faktoriaus n verčių nustatytas modeliuojant Al/Alq₃/*n*-Si/In-Ga diodinių darinių voltamperines charakteristikas

Šiame darbe diodiniais dariniais su Alq₃ sluoksniais buvo nustatytos gana didelės n reikšmės ir tam tikra koreliacija tarp n ir Φ_b reikšmių (Pav.5.13). Visa tai rodo neidealią diodinių darinių elgseną, kuri mūsų manymu gali būti susijusi tiek su paties sluoksnio tiek ir barjero nehomogeniškumais, taip pat su didelėmis R_s reikšmėmis, kurias lemia didelė organinio sluoksnio elektrinė varža [103, 104-106]. Be to tikėtina, kad, esant stipriam elektriniam laukui, didelės elektrinės varžos organiniame sluoksnyje gali pasireikšti erdvinio krūvio ribotų srovių įtaka ($I \sim U^2$) [107].

Skyriaus išvados

1. Naudojant terminio garinimo vakuume ir tirpalo skleidimo technologijas ant elektrai laidžių *n*-Si, *p*-Si ir STON padėklų pagaminti organinių puslaidininkių: Alq₃ taip pat naujai susintetintų naftaleno diimido (PEPK,

FCAND ir POANT) ir perimidino (BPBC, EBC) grupės junginių plonieji sluoksniai. Atlikti lyginamieji diodinių darinių voltamperinių charakteristikų tyrimai ir nustatyti svarbiausi šių diodinių darinių parametrai.

2. Hibridiniams Al/Alq₃/*n*-Si ir Al/Alq₃/*p*-Si dariniams su vakuume užgarintais Alq₃ sluoksniais išmatuotos didesnės potencinio barjero Φ_{B0} reikšmės (atitinkamai 0,9 eV ÷ 1,1 eV ir 0,77 eV ÷ 0,91 eV) ir mažesnės idealumo faktoriaus n vertės lyginant su panašiais Al/*n*-Si ir Al/*p*-Si dariniais. Padidėjusios Φ_{B0} vertės rodo, kad sandūroje atsiranda dipoliai, indukuoti polinėmis Alq₃ molekulėmis, o sumažėjusios n vertės rodo, kad įterpus OP sluoksnį sumažėja silicio paviršinių būsenų įtaka.
3. Nustatyta, kad diodinių Al/Alq₃/*p*-Si darinių nuosekliosios diodo varžos R_s vertės yra daugiau kaip eile didesnės lyginant su Al/Alq₃/*n*-Si darinių vertėmis. Šis dėsningumas paaiškintas tuo, kad Alq₃ yra elektroninis laidininkas ir todėl jo elektrinė varža yra didesnė prijungus įtampą tiesiogine kryptimi, kai į OP iš *p*-Si yra injektuojamos skylės.

6. MANGANITŲ IR ORGANINIO Alq₃ PUSLAIDININKIO DIODINIAI DARINIAI

Iki šiol mokslinėje literatūroje gana daug dėmesio buvo skirta p - n dariniams, sudarytiems tarp skyliniu elektriniu laidumu pasižyminčių manganitų plonųjų sluoksnių, suformuotų ant elektroniniu elektriniu laidumu pasižyminčių n -Si ir STON(100) padėklų. Eilė autorių pažymėjo netiesines tokių darinių voltamperines charakteristikas, taip pat jų priklausomybę nuo magnetinio lauko, tačiau vertikaliosios krūvio pernašos mechanizmai tokiuose dariniuose iki šiol lieka ne iki galo išaiškinti [108-113].

Šiame skyriuje aprašyti plonasluoksniai diodiniai p - n ir p - i - n dariniai, sudaryti iš įvairių elektrai laidžių magnetinių medžiagų – LSMO ir LCMO, nemagnetinių puslaidininkinių medžiagų - STON ir n -Si(100), dielektrinių oksidų - YSZ ir LMO ir gerai žinomo organinio puslaidininkio Alq₃, kuris šiuo metu plačiai naudojamas organinių šviestukų OLED gaminimui [114]. Elektrai laidus LSMO junginys šiuo metu yra viena iš svarbiausių medžiagų spintronikai, nes pasižymi feromagnetinėmis savybėmis kambario temperatūroje ($T_C \sim 370$ K) ir dar tuo, kad feromagnetinėje būsenoje ($T < T_C$) jame esančių krūvininkų (elektroninių skylių) sukiniai yra orientuoti lygiagrečiai vidiniam magnetiniam laukui [115].

Šių tyrimų tikslas - sukurti minėtų plonasluoksnių diodinių darinių su FM oksidais ir OP sluoksniais technologiją, ištirti jų elektrines savybes, išaiškinti svarbiausius srovės tekėjimo mechanizmus, ištirti magnetovaržines heterodarinių savybes ir jų panaudojimo galimybes naujiems elektronikos ir spintronikos prietaisams gaminti.

6.1 Diodiniai dariniai su manganitais.

Diodiniai p - n ir p - i - n dariniai buvo pagaminti auginant skyliniu elektriniu laidumu pasižyminčių manganitų LSMO ir LCMO plonuosius sluoksnius ant elektrai laidžių STON ir n -Si(100) padėklų.

Feromagnetinėmis savybėmis pasižymintys LSMO ir LCMO sluoksniai, kurių storis $d \approx 185\div 240$ nm buvo užauginti aukštadažnio MS būdu ant STON ir fosforu legiruočių *n*-Si(100) padėklų, įkaitintų iki 750°C.

Ypač ploni ($d \approx 5$ nm) įterptiniai YSZ ir LMO sluoksniai buvo užgarinti ant STON ir Si padėklų aukštadažnio MS būdu, esant 700°C temperatūrai. Gautų plonasluoksnių darinių apibūdinimas pateiktas 6.1 lentelėje.

6.1.Lentelė. Plonasluoksnių darinių apibūdinimas: manganito sluoksnio kristalinė kokybė, storis d ir jame vykstančio PM-FM virsmo Kiuri temperatūra T_c .

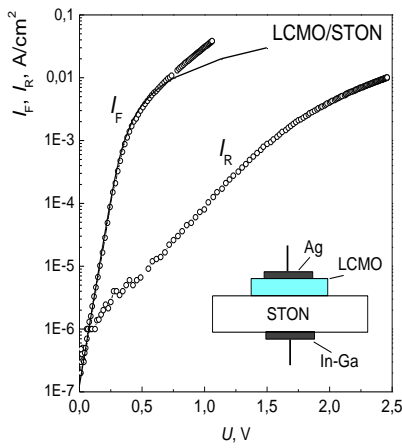
Diodinis darinys	Sluoksnio kokybė	d , nm	T_c , K
<i>p</i> -LSMO/STON(100)	epit.	220	310
<i>p</i> -LCMO/STON(100)	epit.	185	195
<i>p</i> -LCMO/YSZ/STON	(100) tekst.	240	200
<i>p</i> -LCMO/ <i>n</i> -Si(111)	polikrist.	210	150
<i>p</i> -LCMO/LMO/ <i>n</i> -Si	polikrist.	190	140
<i>p</i> -LCMO/YSZ/ <i>n</i> -Si	polikrist.	185	120

Atlikus XRD tyrimus buvo nustatyta, kad LSMO ir LCMO sluoksniai, užauginti ant suderintų kristalinių gardelių STON(100) padėklų, taip pat ant STON(100) padėklų su nanometriniu storio YSZ posluoksniu buvo epitaksiniai, ir visuose juose kristalinės (100) plokštumos buvo lygiagrečios padėklo plokštumai. Tuo tarpu visi LSMO ir LCMO sluoksniai, užauginti ant Si(111) padėklų, nuo kurių cheminio ėsdinimo būdu buvo pašalintas natūraliai susidarantis SiO₂ sluoksnis, o taip pat ant Si padėklų, padengtų plonomis YSZ ir LMO dangomis, buvo polikristaliniai.

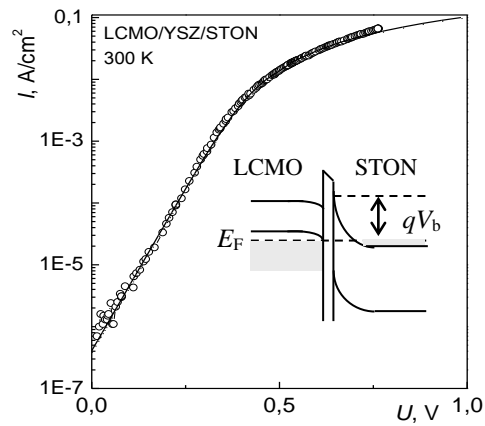
Manganitų sluoksnių paviršiaus kokybės tyrimai buvo atlikti atominių jėgų mikroskopu. Šie tyrimai parodė, kad LSMO ir LCMO sluoksnių, užaugintų ant suderintų gardelių STON padėklų, paviršiaus šiurkštumas neviršijo 5 nm, o vidutinis kristalitų dydis buvo apie 200 nm. Tuo tarpu auginant sluoksnius ant Si padėklų, kristalitai buvo mažesni ($d \sim 50\text{--}100$ nm), o sluoksnių paviršiaus šiurkštumas buvo šiek tiek didesnis (~ 6 nm).

Elektriniams tyrimams atlikti buvo pagamintos kelios bandinių serijos. Panaudojus fotolitografijos įrangą ir cheminį ėsdinimą buvo suformuotos serijos diodinių darinių, kurių kiekvienos plotas $S = 1$ mm². Elektrodams ant

viršutinio manganito sluoksnio sudaryti buvo panaudota sidabro pasta, tuo tarpu elektrodams ant laidžiųjų Si ir STON padėklų buvo panaudota skysto In-Ga lydinio pasta. Voltamperinės diodinių darinių charakteristikos buvo matuojamos plačiame (80÷300) K temperatūrų ruože naudojant nuostoviąją srovę. Visi tyrinėti diodiniai dariniai pasižymėjo netiesinėmis voltamperinėmis charakteristikomis ir srovės lyginimo savybėmis tiek kambario tiek ir žemesnėse temperatūrose ($T < T_C$).



Pav.6.1. LCMO/STON diodinių darinių voltamperinės charakteristikos, išmatuotos 300 K temperatūroje srovei tekant tiesiogine (I_F) ir užtvarine (I_R) kryptimi.



Pav.6.2. LCMO/YSZ/STON diodinių darinių voltamperinės charakteristikos, išmatuotos 300 K temperatūroje srovei tekant tiesiogine kryptimi.

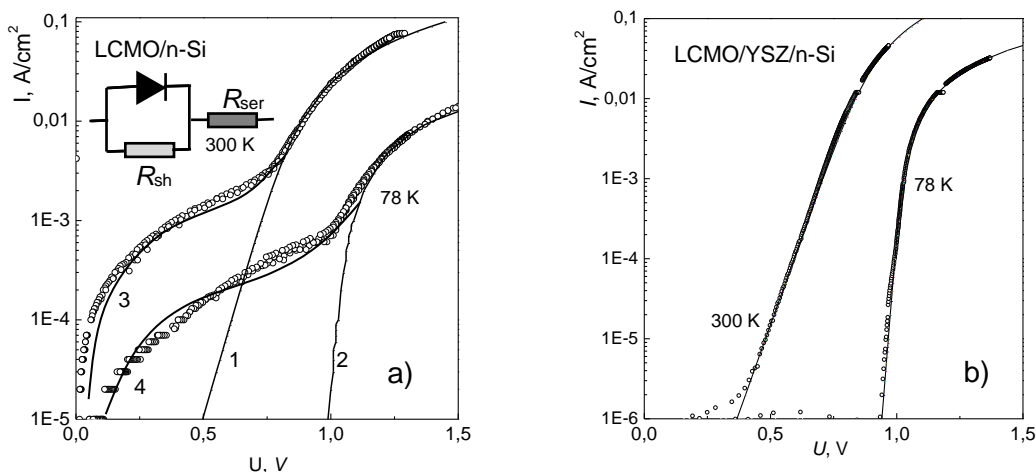
Diodinių LCMO/STON ir LCMO/YSZ/STON darinių voltamperinės charakteristikos parodytos atitinkamai Pav.6.1 ir Pav.6.2. Atidėjus eksperimentinius duomenis pusiau logaritminiame ($\ln I-U$) mastelyje išryškėjo tiesinės atkarpos, kurios neabejotinai rodo eksponentinį $I-U$ kitimo dėsnį, būdingą Šotkio (metalo-puslaidininkio) sandūrai. Ištisinėmis linijomis Pav.6.1 ir Pav.6.2 parodytos teorinės $I-U$ priklausomybės, gautos naudojant apibendrintą Šotkio termojoninės emisijos modelį (žr. išraiškas (5.1), (5.2)) su parinktomis tinkamiausiomis svarbiausių parametru: barjero aukščio Φ_b , idealumo faktoriaus n ir diodo varžos R_{ser} vertėmis. Visų šių parametru vertės, gautos panaudojus Ričardsono konstantą $R = 156 \text{ A cm}^{-2}\text{K}^{-2}$, yra pateiktos 6.2 lentelėje.

6.2.Lentelė. Iš voltamperinių I - U charakteristikų įvertinti elektriniai diodinių darinių parametrai: diodo elektrinė varža, esant nulinei įtampai, $R_{j0}(300K)$, diodo nuoseklioji varža $R_{ser}(300K)$, Šotkio sandūros barjero aukštis, idealumo faktorius n , Φ_{B0} ($T=300K$) ir nuotėkio varža $R_{sh}(300K)$.

Diodinis darinys	R_{j0}, Ω	Φ_{B0}, eV	n	$R_{ser}, k\Omega$	$R_{sh}, k\Omega$
p -LSMO/STON(100)	10^4	-	-	-	-
p -LCMO/STON(100)	3×10^6	0,81	1,5	1,21	$\sim 10^7$
p -LCMO/YSZ/STON	4×10^6	0,78	1,7	0,47	$\sim 10^7$
p -LCMO/ n -Si(111)	$\sim 10^5$	0,95	1,9	0,52	$2,2 \times 10^5$
p -LCMO/LMO/ n -Si	$\sim 10^6$	0,82	2,5	0,60	$1,5 \times 10^6$
p -LCMO/YSZ/ n -Si	$> 10^7$	0,78	1,8	0,47	$\sim 10^7$

Pav.6.3a,b parodytos LCMO/ n -Si ir LCMO/YSZ/ n -Si darinių voltamperinės charakteristikos, išmatuotos pralaidžiąja kryptimi, esant dviem skirtingoms (300 K ir 78 K) temperatūroms. Iš Pav.6.3a matyti, kad LCMO/ n -Si darinio $I(U)$ priklausomybės labai skiriasi nuo panašių priklausomybių, kurios buvo išmatuotos LCMO/STON ir LCMO/YSZ/STON diodiniams dariniams (žr. Pav.6.1 ir Pav.6.2), o taip pat LCMO/YSZ/ n -Si dariniui su papildomai įterptu dielektrinių YSZ posluksniu ir todėl negali būti paaiškintos naudojant vien tik aukščiau minėtą Šotkio termoelektroninės emisijos modelį.

Siekdami išaiškinti LCMO/ n -Si darinio voltamperinės charakteristikos prigimtį, padarėme prielaidą, kad Šotkio sandūra tarp manganito ir Si (nesant tarpinio YSZ sluoksnio) nėra kokybiška ir todėl dalis srovės gali pratekėti ne per Šotkio barjerą, o per sandūrą šuntuojančius laidžius kanalus. Ekvivalentinė tokio diodo schema parodyta Pav.6.3a intarpe. Išsiginėjus linijomis (1, 2) Pav.6.3a parodytos teorinės $I(U)$ priklausomybės, gautos naudojant apibendrintą Šotkio teoriją [116] (žr. išraiškas (5.1), (5.2)), o linijomis (3, 4) – tokios pačios priklausomybės, gautos papildomai įskaičius šuntuojančios varžos (R_{sh}) įtaką.



Pav.6.3a,b. Diodinių LCMO/*n*-Si (a) ir LCMO/YSZ/*n*-Si darinių voltamperinės I - U priklausomybės, išmatuotos 300 K ir 78 K temperatūrose. Ištisinėmis linijomis pažymėtos teorinės priklausomybės, suskaičiuotos naudojant Šotkio teorinį modelį (1, 2) ir papildomai įskaičius šuntuojančios varžos R_{sh} įtaką (3, 4).

Tapatinant teorinių skaičiavimų duomenis su išmatuotomis I - U priklausomybėmis buvo įvertinti svarbiausi diodinių darinių parametrai: diodo elektrinė varža, esant nulinei įtampai, $R_{J0}(300K)$, diodo nuosekioji varža R_{ser} , idealumo faktorius n ir Šotkio sandūros barjero aukštis V_{B0} . Visi šie parametrai (kai $T=300$ K) pateikti 6.2 lentelėje.

Apibendrinami tyrimų rezultatus mes teigiame, kad kokybiškos Šotkio sandūros gali būti pagamintos magnetroninio dulkinimo būdu auginant LSMO ir LCMO plonuosius sluoksnius ant elektrai laidžių STON padėklų. Tarp manganito ir STON padėklo įterpus nanometrinį YSZ sluoksnį Šotkio barjero aukštis pakinta nežymiai, tačiau žymiai sumažėja srovė užtveriamąja kryptimi.

Diodiniai dariniai, kurie buvo gauti auginant LSMO ir LCMO sluoksnius ant *n*-Si padėklų, pasižymėjo palyginti mažomis elektrinės varžos vertėmis $R_{J0}(U = 0 \text{ V})$. Tai rodo, kad dalis srovės tokiuose dariniuose teka ne pro potencinį barjerą, o per mažos elektrinės varžos sritis. Mūsų tyrimai parodė, kad galima žymiai sumažinti tokių diodinių darinių nuotėkio srovės, pagerinti jų stabilumą, o taip pat padidinti srovės lyginimo savybes įterpiant plonus ($d \leq 5 \text{ nm}$) dielektrinių LMO ir YSZ junginių tarp sluoksnius.

Siekiant išaiškinti elektroninės pernašos dėsningumus diodiniuose dariniuose su manganitų sluoksniais, taip pat jų magnetovaržines savybes, yra būtina nagrinėti skirtingus elektroninius procesus, kuriuos gali lemti:

- 1) Srovės tekėjimas per susidariusį Šotkio barjerą;
- 2) Nuotėkio srovė, tekanti per Šotkio diodą šuntuojančią varžą R_{sh} ;
- 3) Srovės, tekančios per Šotkio sandūrą, ribojimas dėl nuosekliai įjungtos diodo varžos R_{ser} .

Mūsų tyrimai rodo, kad nuotėkių varža R_{sh} turėtų būti svarbi aiškinant diodinių darinių su manganitais magnetovaržą, esant mažoms įtampoms, tuo tarpu diodo varžos R_{ser} įtaka magnetovaržinėms darinių savybėms turėtų būti didžiausia, esant didelėms įtampoms, t. y. sumažėjus barjerui.

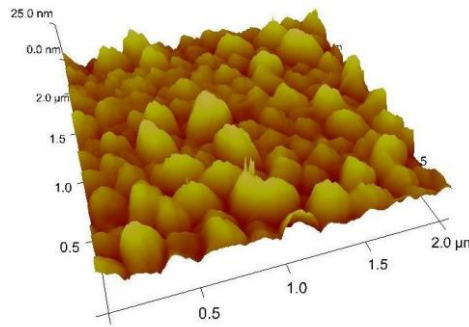
6.2 Diodiniai dariniai, sudaryti iš manganito ir Alq_3 sluoksnių.

LSMO sluoksniai buvo auginami 750°C temperatūroje ant STO(100) padėklų, naudojant magnetroninio dulkinimo technologiją ir keraminius tos pačios cheminės sudėties taikinius. Rentgeno difrakcijos tyrimai parodė, kad LSMO sluoksniai, užauginti ant kaitinamų suderintų kristalinių gardelių STO(100) padėklų, pasižymėjo epitaksine kokybe.

Organinio Alq_3 puslaidininkio plonieji sluoksniai buvo auginami ant LSMO/STO sluoksnių naudojant terminio garinimo vakuume technologiją. Organinio sluoksnio auginimo metu padėklai buvo išdėstyti palyginti toli (10 cm atstumu) nuo tiglio su garinama medžiaga. Tokiu būdu buvo ribojama padėklo temperatūra, nes buvo stengiamasi išvengti galimo organinio junginio skaidymosi ant padėklo. Tokiu būdu pagamintų Alq_3 sluoksnių storis d , išmatuotas profilometru, kito nuo 100 nm iki 300 nm.

Organinio Alq_3 junginio sluoksnių paviršiaus kokybė buvo tiriama atominių jėgų mikroskopu. Buvo nustatyta, kad nepriklausomai nuo pasirinkto padėklo tokiu būdu pagaminti OP sluoksniai, pasižymi grūdėta struktūra (grūdelių dydis kito nuo 100 iki 150 nm), o vidutinis paviršiaus šiurkštumas yra 5-7 nm. Pažymėtina, kad šie sluoksniai glotniai dengė visą padėklo paviršių, kas labai svarbu formuojant iš jų įvairius plonasluoksnius darinius.

Tipiškas organinio Alq_3 sluoksnio ($d = 200$ nm) užgarinto ant kristalinio Si padėklo paviršiaus vaizdas, gautas atominių jėgų mikroskopu, parodytas Pav.6.4. Panašia paviršiaus kokybe pasižymėjo sluoksniai užgarinti ant LSMO/STO pagrindo. Tai rodo, kad garinant Alq_3 sluoksnius tomis pačiomis sąlygomis, padėklas neturi didelės įtakos jų paviršiaus kokybei.



Pav.6.4. Organinio Alq_3 sluoksnio ($d = 200$ nm), užgarinto vakuumė ant kristalinio Si padėklo, atominių jėgų mikroskopo paviršiaus vaizdas.

Elektriniam matavimams atlikti, ant specialios formos trafaretu pridengtų OP ir LSMO sluoksnių terminio garinimo būdu vakuumė pro specialią kaukę buvo užgarinti plonasluoksniai Ag elektrodai. Vidutinis taip elektriniams matavimams paruoštų bisluoksnių diodinių darinių aktyvus plotas buvo apie 3 mm^2 . LSMO sluoksnių elektrinės varžos ir magnetovaržos temperatūrinės priklausomybės buvo matuojamos praleidžiant nuolatinę srovę išilgai juostelių tipo LSMO sluoksnių, tuo tarpu 3-elektrodų būdas buvo taikomas matuojant OP/LSMO sandūros varžą, magnetovaržą bei V_{Ach} .

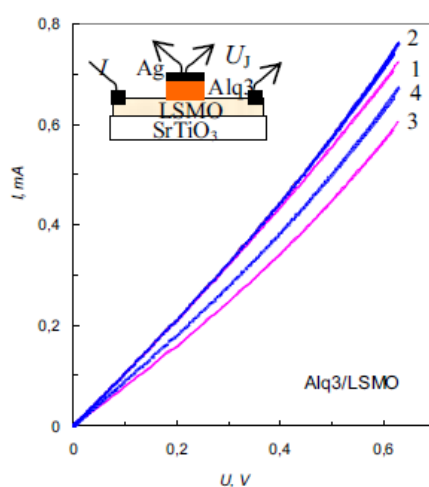
Pav.6.5 yra pateiktos Alq_3/LSMO sandūrų voltamperinės charakteristikos, išmatuotos 295 K ir 240 K temperatūrose kai magnetinio lauko nėra ir kai $\mu_0 H = 1,0$ T. Svarbu pažymėti, kad Alq_3/LSMO sandūros varža (kai $U = 0$) temperatūrai mažėjant nuo 295 K iki 240 K nuosekliai didėjo, kai tuo tarpu LSMO sluoksnio elektrinė varža temperatūrai mažėjant nuo 295 K iš pradžių didėjo, o po to, pasiekusi maksimalią vertę ties 275 K, nuosekliai mažėjo.

Pav. 6.6 (kreivė 1) vaizduoja LSMO sluoksnio magnetovaržos, MR , priklausomybę nuo temperatūros, kuri buvo išmatuota keturių elektrodų būdu

elektros srovei tekant sluoksnio plokštumoje. Palyginimui tame pačiame paveiksle parodyta Alq_3/LSMO sandūros magnetovarža $MR_J = [R_J(H) - R_J(H=0)]/R_J(H=0)$, išmatuota trijų elektrodų būdu esant $\mu_0 H = 1,0$ T ir srovei tekant statmenai sluoksnio plokštumai (žr. interą Pav.6.5). Didžiausia neigiamos sluoksnio magnetovaržos vertė, siekianti apie 11 %, buvo išmatuota 260 K temperatūroje, tuo tarpu sandūros didžiausios neigiamos magnetovaržos MR_J vertės ($\sim 9,0$ %) buvo išmatuotos žemesnėse (240 K) temperatūrose.

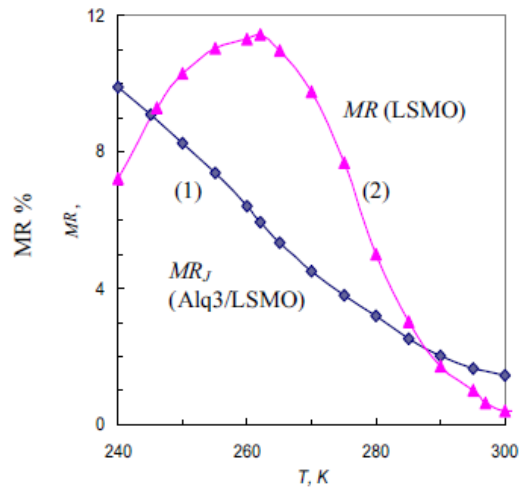
Netiesinėms Alq_3/LSMO heterosandūrų I - U priklausomybėms paaiškinti (žr. Pav.6.5) buvo nagrinėjami du modeliai: 1) tunelinis modelis (darant prielaidą, kad per ploną potencinį barjerą ($d \sim 1$ nm) sandūroje tarp Alq_3 ir LSMO sluoksnių krūvininkai gali tuneliuoti) ir 2) erdvinio krūvio ribotų srovių (SCLC) modelis [107].

Tunelinės srovės dydis gali būti įvertintas taikant gerai žinomą Simons tuneliavimo teoriją [117]. Vis tik mūsų įvertinimai parodė, kad tunelinė srovė turėtų būti žymiai mažesnė už šiame darbe išmatuotas reikšmes (Pav.6.5). Tokiu būdu tenka daryti išvadą, kad krūvininkų pernašą heterodariniuose pagrindinai lemia erdvinio krūvio ribotos srovės didelės elektrinės varžos organiniame Alq_3 sluoksnyje. Iš tikrųjų, svarbią erdvinio krūvio ribotų srovių įtaką rodo tai, kad krūvininkų tankis FM okside ($p \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) yra žymiai



Pav.6.5. Alq_3/LSMO heterosandūrų Vach išmatuotos $T = 295$ K (1, 2 kreivės) ir 240 K (3, 4 kreivės), nesant magnetinio lauko (1, 3) ir esant magnetiniam laukui ($\mu_0 H = 1,0$ T) (2, 4 kreivės).

didesnis lyginant su krūvininkų tankiu Alq_3 junginyje, todėl yra natūralu manyti, kad iš LSMO sluoksnio į didelės elektrinės varžos Alq_3 sluoksnį injektuotų krūvininkų tankis yra žymiai didesnis nei terminiu būdu sugeneruotų krūvininkų tankis organiniame junginyje.



Pav.6.6. Neigiama Alq_3/LSMO sandūros magnetovarža (MR_J) (1 kreivė) ir LSMO sluoksnio magnetovarža (2 kreivė) esant magnetiniam laukui $\mu_0 H = 1,0 \text{ T}$.

Elektros srovė, tekanti per didelės elektrinės varžos organinį sluoksnį, naudojant erdvinio krūvio ribotų srovių modelį gali būti įvertinta iš formulės [107]:

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon \mu \Theta \frac{U^2}{d^3}, \quad (6.1)$$

čia J ir U yra srovės tankis ir prijungta įtampa, atitinkamai, μ , ε ir d yra krūvininkų judris, dielektrinė konstanta ir OP sluoksnio storis, o Θ yra šuoliavimo per prilipimo centrus parametras.

Apibendrinami tyrimų rezultatus mes teigiame, kad hibridiniai diodiniai organinių-neorganinių junginių $\text{Ag}/\text{Alq}_3/\text{LSMO}$ dariniai, pagaminti užgarinant Alq_3 sluoksnius vakuume ant LSMO sluoksnių, pasižymėjo netiesinėmis, tačiau simetrinėmis voltamperinėmis charakteristikomis, kurios negali būti paaiškintos taikant Šotkio sandūros modelį. Netiesinės Alq_3/LSMO sandūrų savybės mes siejame su erdvinio krūvio ribotomis srovėmis didelės elektrinės varžos Alq_3 sluoksnyje. Palyginti didelės neigiamos magnetovaržos reikšmės,

išmatuotas Alq_3/LSMO sandūrai mes siejame su lokalinėmis nuotėkių srovėmis ir nuskurdinto paviršinio LSMO sluoksnio savybėmis.

Skyriaus išvados

1. Magnetroninio dulkinimo būdu auginant LCMO plonuosius sluoksnius ant elektrai laidžių STON padėklų pagamintos kokybiškos Šotkio sandūros. Iš voltamperinių charakteristikų įvertintas sudarytos sandūros barjero aukštis $\Phi_{B0}=0,81$ eV. Tarp manganito ir STON padėklo įterpus nanometrinį YSZ sluoksnį Šotkio barjero aukštis sumažėja iki 0,78 eV, tačiau žymiai sumažėja diodo srovė užtveriamąja kryptimi.
2. Diodiniai dariniai, kurie buvo gauti auginant LSMO ir LCMO sluoksnius ant n -Si padėklų, pasižymėjo palyginti mažomis elektrinės varžos vertėmis $R_{J0}(U = 0 \text{ V})$. Tai rodo, kad dalis srovės tokiuose dariniuose teka ne pro potencinį barjerą, o per mažos elektrinės varžos sritis. Mūsų tyrimai parodė, kad galima žymiai sumažinti tokių diodinių darinių nuotėkio sroves, pagerinti jų stabilumą, o taip pat padidinti srovės lyginimo savybes įterpiant plonus ($d \leq 5 \text{ nm}$) dielektrinių LMO ir YSZ junginių tarpsluoksnius.
3. Netiesinės Alq_3/LSMO sandūrų voltamperinės charakteristikos paaiškintos atsižvelgiant į erdvinio krūvio ribotas sroves didelės elektrinės varžos organiniame Alq_3 sluoksnyje. Palyginti didelės Alq_3/LSMO sandūros neigiamos magnetovaržos vertės (siekiančios 11 %, kai $T=240 \text{ K}$ ir $\mu_0 H=1 \text{ T}$) susietos su lokalinėmis nuotėkių srovėmis ir nuskurdinto paviršinio LSMO sluoksnio savybėmis.

DISERTACINIO DARBO IŠVADOS

1. Parodyta, kad aukštadažnio magnetroninio dulkinimo būdu 800°C temperatūroje ant kristalinių $\text{MgO}(001)$ padėklų, esant dideliame ($\sim 8,0\%$) kristalinių gardelių nesutapimui, galima užauginti (001) plokštumoje orientuotus LSMO sluoksnius, kurie savo elektrinėmis savybėmis prilygsta epitaksiniam LSMO sluoksniams, auginamiems ant suderintų gardelių padėklų, tuo tarpu auginant LSMO sluoksnius žemesnėse temperatūrose ($T_s=750\div 550^{\circ}\text{C}$) ant tokių pačių padėklų užauga polikristaliniai LSMO sluoksniai, kuriuose tarp (001) orientuotų sričių yra įsiterpę kitos (011) orientacijos kristalitai.
2. Ištirta kristalitų ir tarpkristalitinių sričių įtaka sluoksnių elektrinei varžai ir magnetovaržai plačiame temperatūrų ruože. Nustatyta, kad mažesnes polikristalinių sluoksnių MR vertes kambario temperatūroje lemia papildoma tarpkristalitinių sričių varža, kuri šioje temperatūrų srityje silpnai priklauso nuo magnetinio lauko.
3. LFMR reiškinyje polikristaliniuose LSMO sluoksniuose paaiškintas krūvininkų su orientuotais sukiniais tuneliavimu per magnetiniu lauku valdomą tunelinį barjerą, susidarantį technologinio proceso metu riboje tarp gretimų skirtingai orientuotų kristalitų. Tuo tarpu žymi polikristalinių sluoksnių magnetovarža, esant žemoms temperatūroms ir stipriems magnetiniams laukams (HFMR), buvo susieta su šuoline krūvininkų pernaša per tarpkristalitines sritis, pasižyminčias sumažinta krūvininkų koncentracija.
4. Tarpkristalitinių ribų magnetovarža, stebėta tuo pačiu metu silpnuose (LFMR) ir stipriuose (HFMR) magnetiniuose laukuose, paaiškinta pasitelkus dviejų lygiagrečiai sujungtų elektrai laidžių kanalų modelį. Aptarta galima fazinio išsisluoksniavimo reiškinio įtaka nevienalytės

tarpkristalitinės terpės susidarymui tiriamuosiuose polikristaliniuose LSMO sluoksniuose.

5. Nustatyta, kad mažo ploto Ag/LSMO sandūrų elektrinės ir magnetovaržinės savybės paaiškina vadinamoji sutelktoji elektrinė varža R_{spr} . Ją lemia po elektrodu esantis ribotas medžiagos tūris, kuriame srovės tankis yra didžiausias. Didžiausios tokių sandūrų magnetovaržos vertės, siekiančios 13 % (kai $\mu_0 H = 0,73$ T), buvo išmatuotos 295 K temperatūroje naudojant 3-jų elektrodų būdą. Nustatyta, kad sandūros magnetovarža sumažėja susidarius padidintos elektrinės varžos paviršiniam manganito sluoksniui.
6. Naudojant terminio garinimo vakuume ir tirpalo skleidimo technologijas ant elektrai laidžių *n*-Si, *p*-Si ir STON padėklų pagaminti Alq₃, taip pat naujai susintetintų naftaleno diimido (PEPK, FCAND ir POANT) ir perimidino (BPBC, EBC) grupės junginių plonieji sluoksniai. Lyginimo savybės, voltamperinių charakteristikų netiesiškumas yra ryškiausi diodinams dariniams su Alq₃.
7. Hibridiniams Al/Alq₃/*n*-Si ir Al/Alq₃/*p*-Si dariniams su vakuume užgarintais Alq₃ sluoksniais išmatuotos didesnės potencinio barjero reikšmės (atitinkamai 0,9 eV ÷ 1,1 eV ir 0,77 eV ÷ 0,91 eV) ir mažesnės idealumo faktoriaus *n* vertės lyginant su panašiais Al/*n*-Si ir Al/*p*-Si dariniais. Padidėjusios barjero aukščio vertės rodo, kad sandūroje atsiranda polinių Alq₃ molekulių indukuoti dipoliai, o sumažėjusios *n* vertės rodo, kad įterpus OP sluoksnį sumažėja silicio paviršinių būsenų įtaka.
8. Nustatyta, kad diodinių Al/Alq₃/*p*-Si darinių nuosekliosios diodo varžos R_s vertės yra daugiau kaip eile didesnės lyginant su Al/Alq₃/*n*-Si darinių vertėmis. Šis dėsningumas paaiškintas tuo, kad Alq₃ yra elektroninis laidininkas ir todėl jo elektrinė varža yra didesnė prijungus įtampą tiesiogine kryptimi, t. y. kai iš *p*-Si į OP yra injektuojamos skylės.
9. Kokybiškos Šotkio sandūros buvo pagamintos magnetroninio dulkinimo būdu auginant plonuosius LCMO sluoksnius ant elektrai laidžių

monokristalinių STON padėklų. Iš kambario temperatūroje atliktų voltamperinių charakteristikų matavimų įvertintas susidariusios LCMO/STON sandūros barjero aukštis $\Phi_{B0}=0,81$ eV.

10. Diodiniai dariniai, kurie buvo gauti auginant LSMO ir LCMO sluoksnius ant *n*-Si padėklų, pasižymėjo palyginti mažomis elektrinės varžos vertėmis. Tai rodo, kad dalis srovės tokiuose dariniuose teka ne pro potencinį barjerą, o per mažos elektrinės varžos sritis. Mūsų tyrimai parodė, kad galima žymiai sumažinti tokių diodinių darinių nuotėkio sroves, pagerinti jų stabilumą, o taip pat padidinti srovės lyginimo savybes įterpiant plonus ($d \leq 5$ nm) dielektrinių LMO ir YSZ junginių tarpsluoksnius.
11. Netiesinės Ag/Alq₃/LSMO sandūrų voltamperinės charakteristikos paaiškintos atsižvelgiant į erdvinio krūvio ribotas sroves didelės elektrinės varžos organiniame Alq₃ sluoksnyje. Palyginti didelės Ag/Alq₃/LSMO sandūros neigiamos magnetovaržos vertės (siekiančios 11 %, kai $T = 240$ K ir $\mu_0 H = 1$ T) susietos su lokalinėmis nuotėkių srovėmis ir nuskurdinto paviršinio LSMO sluoksnio savybėmis.

LITERATŪRA

- [1] Matulis, J., *Fizikinė chemija*. TEV, Vilnius, 1999.
- [2] Goldschmidt, V.M., *Geochemistry*. Oxford Clarendon Press, 1958.
- [3] Pickett, W.E., and Singh, D.J., Electronic structure and half-metallic transport in the $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ system. *Phys. Rev. B* **53**, 1146 (1996).
- [4] Dorr, K., Ferromagnetic manganites: spin-polarized conduction versus competing interactions. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, R125–R150 (2006).
- [5] Ramirez, A.P., Colossal magnetoresistance. *J. Phys.: Condens. Matter.* **9**, 8171 (1997).
- [6] Zenner, C., Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- [7] Haghiri-Gosnet, A.-M., and Renard, J.-P., CMR manganites: physics, thin films and devices. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, R127–R150 (2003).
- [8] Mott, N.F., *Metal-Insulator Transitions*. Taylor and Francis, London, 1974.
- [9] Van Santen, J.H., and Jonker, G.H., Electrical conductivity of ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physica*, **16**(7-8), 599 (1950).
- [10] Jakob, G., Westerburg, W., Martin, F., and Adrian, H., Small-polaron transport in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ thin films. *Phys. Rev. B* **58**(22), 14966 (1998).
- [11] Millis, A.J., Lattice effects in magnetoresistive manganese perovskites. *Nature* **392**, 147 (1998).
- [12] Worledge, D.C., Snyder, G.J., Beasley, M.R., and Geballe, T.H., Anneal-tunable Curie temperature and transport of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$, *J. Appl. Phys.* **80**, 5158 (1996).
- [13] Snyder, G.J., Hiskes, R., DiCarolis, S., Beasley, M.R., and Geballe, T.H., Intrinsic electrical transport and magnetic properties of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$

- and $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ MOCVD thin films and bulk material. *Phys. Rev. B* **53**(21), 14434 (1996).
- [14] Nagaev, E.L., Lanthanum manganites and other giant-magnetoresistance magnetic conductors. *Usp. Fiz. Nauk* **166**, 833-858 (1996).
- [15] Ziese, M., Heydon, G., Hohne, R., Esquinazi, P., and Dienelt, J., Step-edge magnetoresistance in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ films. *Appl. Phys. Lett.* **74**(10), 1481 (1999).
- [16] Jin, S., Tiefel, T.H., McCormack, M., Fastnacht, R. A., Ramesh, R., and Chen, J.H., Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films. *Science* **264**, 413 (1994).
- [17] Khanezi, K., Jia, Y.X., Lu, Li, Crespi, V.H., Cohen, M.L., and Zettl, A., Effect of pressure on the magnetoresistance of single crystal $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.36}\text{Pb}_{0.14}\text{MnO}_{3-\delta}$. *Phys. Rev. Lett.* **76**(2), 295 (1996).
- [18] Ziese, M., Extrinsic magnetotransport phenomena in ferromagnetic oxides. *Rep. Prog. Phys.* **65** 143-249 (2002).
- [19] Siwach, P.K., Singh, H.K., and Srivastava, O.N., Low field magnetotransport in manganites. *J. Phys.: Condens. Matter.* **20**, 273201(43pp) (2008).
- [20] Balcells, L., Fontcuberta, J., Martı́nez, B., and Obradors, X., High-field magnetoresistance at interfaces in manganese perovskites. *Phys. Rev. B* **58**(22), R14697-R147000 (1998).
- [21] Ziese, M., Grain-boundary magnetoresistance in manganites: Spin-polarized inelastic tunneling through a spin-glass-like barrier. *Phys. Rev. B* **60**(2), R738-R741 (1999).
- [22] Gupta, A., Gong, G.Q., Xiao, G., Duncombe, P.R., Lecoeur, P., Trouilloud, P., Wang, Y.Y., Dravid, V.P., and Sun, J.Z., Grain-boundary effects on the magnetoresistance properties of perovskite manganite films. *Phys. Rev. B* **54**(22), R15629-R15632 (1996).
- [23] Liu, J.-M., Yuan, G.L., Huang, Q., Li, J., Liu, Z.G., and Du, Y.W., The effect of the deposition temperature on the low-field magnetoresistance of

- polycrystalline $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ thin films produced by pulsed laser deposition. *J. Phys.: Condens. Matter.* **13**, 11-23 (2001).
- [24] Ju, S., Sun, H., and Li, Z.Y., Study of magnetotransport in polycrystalline perovskite manganites. *J. Phys.: Condens. Matter.* **14** L631–L639 (2002).
- [25] Paranjape, M., Mitra, J., Raychaudhuri, A.K., Todd, N.K., Mathur, N.D., and Blamire, M.G., Nonlinear electrical transport through artificial grain-boundary junctions in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ epitaxial thin films. *Phys. Rev. B* **68**, 144409-1-8 (2003).
- [26] Gross, R., Alff, L., Buchner, B., Freitag, B.H., Hofener, C., Klein, C., Lu, Y., Mader, W., Philipp, J.B., Rao, M.S.R., Reutler, P., Ritter, S., Thienhaus, S., Uhlenbruck, B., and Wiedenhorst, B., Physics of grain boundaries in the colossal magnetoresistance manganites. *J. Magn. Magn. Mater.* **211**, 150–159 (2000).
- [27] Rivas, J., Hueso, L.E., Fondado, A., Rivadulla, F., and Lopez-Quintela, M.A., Low field magnetoresistance effects in fine particles of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ perovskites. *J. Magn. Magn. Mater.* **221**, 57-62 (2000).
- [28] Muduli, P.K., Singh, G., Sharma, R., and Budhani, R.C., Magnetotransport in polycrystalline $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ thin films of controlled granularity. *J. Appl. Phys.* **105**, 113910-1-7 (2009).
- [29] Ju, S., Yu, K.W., and Li, Z.Y., Theory of ingranular magnetoresistance in nanometric manganites. *Phys. Rev. B* **71**, 014416-1-8 (2005).
- [30] Gunnarsson, R., Kadigrobov, A., and Ivanov, Z., Model for spin-polarized transport in perovskite manganite bicrystal grain boundaries. *Phys. Rev. B* **66**, 024404-1–024404-5 (2002).
- [31] Žurauskienė, N., Balevičius, S., Cimpmperman, P., Stankevič, V., Keršulis, S., Novickij, J., Abrutis, A., and Plaušinitienė, V., Colossal magnetoresistance 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).
- [32] Keršulis, S., *Magnetinio ir elektrinio lauko efektai polikristaliniuose $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ sluoksniuose*. Daktaro disertacija. Technika, Vilnius, 2010.

- [33] Julliere, M., Tunneling between ferromagnetic films. *Phys. Lett.* **54A**, 225–226 (1975).
- [34] Hwang, H.Y., Cheong, S.-W., Ong, N.P., and Batlogg, B., Spin-polarized intergrain tunneling in $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$. *Phys. Rev. Lett.* **77**(10), 2041-2044 (1996).
- [35] Glazman, L.I., and Matveev, K.A., Coulomb correlation in tunneling through resonance centers. *JETP Letters* **48**(7), 403-406 (1988).
- [36] Evetts, J.E., Blamire, M.G., Mathur, N.D., Isaac, S.P., Teo, B.S., Cohen, L.F., and Macmanus-Driscoll, J.L., Defect-induced spin disorder and magnetoresistance in single-crystal and polycrystal rare-earth manganite thin films. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **356** 1593-1615 (1998).
- [37] Coey, J.M.D., Viret, M., and Von Molnar, S., Mixed Valence manganites. *Adv. Phys.* **48**(2), 167–193 (1999).
- [38] Haghiri-Gosnet, A.-M., and Renard, J.-P., CMR manganites: physics, thin films and devices. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, R127–R150 (2003).
- [39] LeClair, P., Ha, J.K., Swagten, H.J.M., Kohlhepp, J.T., van de Vin, C.H., and de Jonge, W.J.M., Large magnetoresistance using hybrid spin filter devices. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 625 (2002).
- [40] Jin, S., Tiefel, T.H., McCormack, M., Fastnacht, R.A., Ramesh, R., Chen, J.H., Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O Films. *Science*, **264**, 413 (1994).
- [41] Gao, J., Shen, S.Q., Li, T. K., and Sun, J.R., Current-induced effect on the resistivity of epitaxial thin films of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$. *Appl. Phys. Lett.* **82**(26), 4732 (2003).
- [42] Nakagawa, N., Asai, M., Mukunoki, Y., Susaki, T., and Hwang, H.I., Magnetocapacitance and exponential magnetoresistance in manganitetitanate heterojunctions. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 082504 (2005).
- [43] Mitra, C., Raychaudhuri, P., Köbernik, G., Dörr, K., Müller, K.-H., Schultz, L., and Pinto, R., *p-n* diode with hole- and electron- doped lanthanum manganites. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2408-2410 (2001).

- [44] Sugiura, M., Uragou, K., Noda, M., Tachiki, M., and Kobayashi, T., First demonstration of rectifying property of P-I-N heterojunctions fabricated by tri layered semiconducting oxides. *J. Appl. Phys. Part 1* **38**, 2675 (1999).
- [45] Xie, Y.W., Wang, D.J., Chen, Y.Z., Liang, S., Lu, W.M., Shen, B.G., and Sun, J.R., Electronic transport and magnetoresistance of a heterojunction composed of $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ and 1 wt% Nb-doped SrTiO_3 . *Solid State Commun.* **143**, 131 (2007).
- [46] Sun, J.R., Lai, C.H., and Wong, H.K., Photovoltaic effect in $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}/\text{SrTiO}_3\text{-Nb}$ heterojunction and its oxygen content dependence. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 37 (2004).
- [47] Sun, J.R., Shen, G., Tian, H.F., Li, J.Q., and Weng, Y.X., Interfacial potential and photoelectric properties of manganite heterojunction $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3\text{:Nb}$. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 202502 (2005).
- [48] Vengalis, B., Devenson, J., Šliužienė, K., Butkutė, R., Rosa, M.A., Lisauskas, V., Oginskis, A., and Anisimovas, F., Formation and investigation of p-n diode structures based on lanthanum manganites and Nb-doped SrTiO_3 . *Thin Solid Films* **515**, 599 (2006).
- [49] Vengalis, B., Rosa, A.M., Devenson, J., Šliužienė, K., Lisauskas, V., Oginskis, A., and Anisimovas, F., Investigation of heterostructure formed from hole- and electron-doped lanthanum manganites. *Acta Phys. Pol. A*, **107**(2), 290-293 (2005).
- [50] Devenson, J., Vengalis, B., Lisauskas, V., Oginskis, A. K., Anisimovas, F., and Ašmontas, S., Magnetoresistive properties of manganite-based heterojunctions. *Acta Phys. Polon. A* **115**, 1130-1132 (2009).
- [51] Gao, J., and Hu, F.X., Rectifying behavior and magnetic tunability in heterojunctions composed of p- $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{MnO}_3$ /n-Si. *Mater. Sci. Eng. B* **144**, 100–103 (2007).
- [52] Lord, K., Hunter, D., Williams, T.M., and Pradhana, A.K., Photocarrier injection effect and p-n junction characteristics of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{ZnO}$ and Si heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 052116 (2006).

- [53] Pradhan, A.K., Mohanty, S., Zhang, K., Dadson, J.B., Jackson, E.M., Hunter, D., Rakhimov, R.R., Loutts, G.B., Zhang, J., and Sellmyer, D.J., Integration of epitaxial colossal magnetoresistive films onto Si(100) using SrTiO₃ as a template layer. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 012503 (2005).
- [54] Pavasaris, Č., *Puslaidininkiniai įtaisai: veikimo ir taikymo pagrindai*, VU, Vilnius, 2009.
- [55] Minohara, M., Ohkubo, I., Kumigashira, H., and Oshima, M., Band diagrams of spin tunneling junctions La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃/Nb:SrTiO₃ and SrRuO₃/Nb:SrTiO₃ determined by in situ photoemission spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 132123 (2007).
- [56] Wang, K., and Ye, M., Parameter determination of Schottky-barrier diode model using differential evolution. *Solid-State Electron.* **53**, 234-240 (2009).
- [57] Lü, W.M., Sun, J.R., Wang, D. J., Xie, Y.W., Liang, S., Chen, Y.Z., and Shen, B.G., Interfacial potential in La_{1-x}Ca_xMnO₃/SrTiO₃:Nb junctions with different Ca contents. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 062503 (2008).
- [58] Vardeny, Z.V., *Organic spintronics*. Ed. by Z. V. Vardeny. CRC Press, London, New York, 2010.
- [59] Karl, N., *Charge carrier mobility in organic crystals*, in R. Farchioni, G. Grosso (Eds.), *Organic electronic materials*, Springer, New York 2001.
- [60] Moliton, A., *Optoelectronics of molecules and polymers*, Springer, New York, 2006.
- [61] Juršėnas, S., *Organiniai puslaidininkiai*, VU, Vilnius, 2008.
- [62] Dimitrakopoulos, C.D., and Malefant, P.R.L., Organic thin film transistors for large area electronics. *Adv. Mater.* **14**, 99 (2002).
- [63] Wang, F., and Vardeny, Z.V., Recent advances in organic spin-valve devices. *Synth. Met.* **160**, 210–215 (2010).
- [64] Xiong, Z.H., Wu, D., Vardeny, Z.V., and Shi, J., Giant magnetoresistance in organic spin-valves. *Nature* **427**, 821 (2004).

- [65] Wang, T.X., Wei, H.X., Zeng, Z.M., Han, X.F., Hong, Z.M., and Shi, G.Q., Magnetic/nonmagnetic/magnetic tunnel junction based on hybrid organic Langmuir-Blodgett-films. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 242505 (2006).
- [66] Majumdar, S.H., Majumdar, S.P., Laukkanen, I.J., Väyrynen, Laiho, R., and Österbacka, R., Application of regioregular polythiophene in spintronic devices: Effect of interface. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 122114 (2006).
- [67] Dediu, V., Murgia, M., Maticotta, F.C., Taliani, C., and Barbanera, S., Room temperature spin polarized injection in organic semiconductor. *Solid State Commun.* **122**, 181 (2002).
- [68] Hayer, A., Kohler, A., Arisi, E., Bergenti, I., Dediu, A., Taliani, C., Al-Sutic, M., and Khan, M.S., Polymer light-emitting diodes with spin-polarised charge injection. *Synth. Met.* **147**, 155–158 (2004).
- [69] Bergenti, I., Dediu, V., Murgia, M., Riminucci, A., Ruani, G., and Taliani, C., Transparent manganite films as hole injectors for organic light emitting diodes. *JOL* **110**, 384–388 (2004).
- [70] Wei, J.H., Guo, Y., Xie, S.J., Mei, L.M., and Yan, Y., Spin-dependent charge transport in organic semiconductors. *J. Phys.: Conf. Ser.* **29**, 95 (2006).
- [71] Francis, T.L., Mermer, Ö., Veeraraghavan, G., and Wohlgenannt, M., Large magnetoresistance at room temperature in semiconducting polymer sandwich devices. *New J. Phys.* **6**, 185 (2004).
- [72] Prigodin, V.N., Bergeson, J., Lincoln, D., and Epstein, A.J., Anomalous room temperature magnetoresistance in organic semiconductors. *Synth. Met.* **156**, 757 (2006).
- [73] Sheng, Y., Nguyen, T.D., Veeraraghavan, G., Mermer, Ö., Wohlgenannt, M., Qiu, S., and Scherf, U., Hyperfine interaction and magnetoresistance in organic semiconductors. *Phys. Rev. B* **74**, 045213 (2006).
- [74] Bobbert, P.A., Nguyen, T.D., van Oost, F.W.A., Koopmans, B., and Wohlgenannt, M., Bipolaron mechanism for organic magnetoresistance. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 216801 (2007).

- [75] Majumdar, S., Majumdar, H.S., Aarnio, H., Vanderzande, D. Laiho, R., and Österbacka, R., Role of electron-hole pair formation in organic magnetoresistance. *Phys Rev.* **79**, 201202(R) (2009).
- [76] Yusoff, A.R.B.M., da Silva, W.J., José, J.P.M., Serbena, Meruvia, M.S., and Hümmelgen, I.A., Very high magnetocurrent in tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum-based bipolar charge injection devices. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 253305 (2009).
- [77] Grobosch, M., and Knupfer, M., Electronic properties of organic semiconductor/electrode interfaces: the influence of contact contaminations on the interface energetic. *TOAPJ*, **4**, 8-18 (2011).
- [78] Mermer, O., Veeraraghavan, G., Francis, T.L., and Wohlgenannt, M., Large magnetoresistance at room-temperature in small-molecular-weight organic semiconductor sandwich devices. *Solid State Commun.* **134**,:631-636 (2005).
- [79] Opel, M., Spintronic oxides grown by laser-MBE. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45**(3), 033001-033032 (2012).
- [80] Devenson, J., *Ivairialyčių lantano manganitų sandūrų gaminimas ir tyrimas*, Daktaro disertacija, VU, Vilnius, 2009.
- [81] Lawrence, C.J., The mechanics of spin coating of polymer films. *Phys. Fluids* **31**, 2786 (1988).
- [82] Spin-coating <http://www.brewerscience.com/spin-coating-theory>.
- [83] Hellstrom, S.L., *Basic models of spin coating*. Coursework for Physics 210, Stanford University, Autumn 2007. <http://large.stanford.edu/courses/2007/ph210/hellstrom1/>.
- [84] Spankova, M., Chromik, S., Vavra, I., Sedlackova, K., Lobotka, P., Lucas, S., and Stancek, S., Epitaxial LSMO films grown on MGO single crystalline substrates. *Appl. Surf. Sci.* **253**, 7599-7603 (2007).
- [85] Egilmez, M., Patterson, R., Chow, K.H., and Jung, J., Magnetoresistive anisotropy and magnetoresistivity in strained La_{0.65}Ca_{0.35}MnO₃ films near the metal-insulator transition. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 232506-1-3 (2007).

- [86] Gunnarsson, R., and Hanson, M., Magnetization reversal processes in magnetic bicrystal junctions. *Phys. Rev. B* **73**, 014435 (2006).
- [87] de Andres, A., Garcia-Hernandez, M., and Martinez, J.L., Conduction channels and magnetoresistance in polycrystalline manganites. *Phys. Rev. B* **60**(10), 7328-7334 (1999).
- [88] de Andres, A., Garcia-Hernandez, M., Martinez, J.L., and Prieto, C., Low-temperature magnetoresistance in polycrystalline manganites: connectivity versus grain size. *Appl. Phys. Lett.* **74**(25) 3884-3886 (1999).
- [89] Chen, A., Zhang, W., Jian, J., Wang, H., Tsai, C.F., Su, Q., and MacManus-Driscoll, J.L., Role of boundaries on low-field magnetotransport properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -based nanocomposite thin films. *J. Mater. Res.* **28**(13), 1707-1714 (2013).
- [90] Dagotto, E., Hotta, T., and Moreo, A., Colossal magnetoresistant materials: the key role of phase separation. *Phys. Rep.* **344**, 1 (2001).
- [91] Sacanell, J., Parisi, F., Campoy, J.C.P., and Ghivelder, L., Thermodynamic modeling of phase separation in manganites. *Phys. Rev. B*, **73**, 014403-1-7 (2006).
- [92] Bibes, M., Balcells, L., Valencia, S., Fontcuberta, J., Wojcik, M., Jedryka, E., and Nadolski, S., Nanoscale multiphase separation at $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ interfaces. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 067210 (2001).
- [93] Jo, M.H., Mathur, N.D., Todd, N.K., and Blamire, M.G., Very large magnetoresistance and coherent switching in half-metallic manganite tunnel junctions. *Phys. Rev. B*, **61**(22), R14905-1-4 (2000).
- [94] Ju, S., Sun, H., and Li, Z.-Y., Study of magnetotransport in polycrystalline perovskite manganites. *J. Phys.: Condens. Matter.* **14**, L631–L639 (2002).
- [95] Vengalis, B., Devenson, J., Oginskis, A.K., Lissauskas, V., Anisimovas, F., Butkute R., and Dapkus, L., Optical and electrical properties of Nd-doped BiFeO_3 thin films and heterostructures. *Phys. Status Solidi C* **6**(12), 2746–2749 (2009).

- [96] Wang, L.F., Tan, X.L., Chen, P.F., Zhi, B.W., Sun, Z.G., Huang, Z., Gao, G.Y., and Wu, W.B., Anisotropic resistivities in anisotropic-strain-controlled phase-separated $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3/\text{NdGaO}_3(100)$ films. *Appl. Phys. Lett.* **103**(7), 072407 (2013).
- [97] Borges, R.P., Guichard, W., Lunney, J.G., Coey, J.M.D., and Ott, F., Magnetic and electric “dead” layers in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ thin films. *J. Appl. Phys.* **89**, 3868 (2001).
- [98] Xiong, C.M., Suna, J.R., and Shena, B.G., Dependence of magnetic anisotropy of the $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ films on substrate and film thickness. *Solid State Commun.* **134**, 465–469 (2005).
- [99] Zhang, P., On the spreading resistance of thin film contacts. *IEEE Trans. Electron Devices* **59**(7), 1936–1940 (2012).
- [100] Lonergan, M., Charge transport at conjugated polymer-inorganic semiconductor and conjugated polymer-metal interfaces. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **55**, 257–298 (2004).
- [101] Chen, C.H., and Shih, S., Hybrid organic on inorganic semiconductor heterojunction. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **17**, 1047–1053 (2006).
- [102] Farag, A.A.M., Gunduz, B., Yakuphanoglu, F., and Farooq, W.A., Controlling of electrical characteristics of Al/p-Si Schottky diode by tris(8-hydroxyquinolino)aluminium organic film. *Synth. Met.* **160**, 2559-2563 (2010).
- [103] Bolognesi, A., Botta, C., Cecchinato, L., Fattori, V., and Cocchi, M., Poly(3- entylmethoxythiophene)/Alq₃ heterostructure light emitting diodes. *Synth. Met.* **106**, 183-186 (1999).
- [104] Tascioglu, I., Aydemir, U., and Altindal, S., The explanation of barrier height inhomogeneities in Au/n-Si Schottky barrier diodes with organic thin interfacial layer. *J. Appl. Phys.* **108**, 064506 (2010).
- [105] Schmitsdorf, R.F., Kampen, T.U., and Mönch, W., Explanation of the linear correlation between barrier heights and ideality factors of real metal-

- semiconductor contacts by laterally nonuniform Schottky barriers. *J. Vac. Sci. Technol. B* **15**, 1221–1224 (1997).
- [106] Gorgoi, M., and Zahn, D.R.T., Band bending in copper phthalocyanine on hydrogen-passivated Si (111). *Org. Electron.* **6**, 168-174 (2005).
- [107] Aydına, M.E., and Turut A., The electrical characteristics of Sn/methyl-red/p-type Si/Al contacts. *Microelectron. Eng.* **84**, 2875 (2007).
- [108] Haghiri-Gosnet A.M., Renard J. MCR manganites: physics, thin films and devices. – *J. Phys D; Appl. Phys.*, **36**, 2003, R127-150.
- [109] Vengalis B., Devenson J., Šliužienė K., Butkutė R., Rosa M.A., Lissauskas V., Oginskis A., Anisimovas F. Formation and investigation of *p-n* diode structures based on lanthanum manganites and Nb-doped SrTiO₃. - *Thin Solid Films*, **515**, 2006, 599-602.
- [110] Lu, W.M., Sun, J.R., Chen, Y.Z., and Shen, B.G., Buffer layer induced unusual rectifying behavior in La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃/LaMnO₃/ SrTiO₃:Nb junctions. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 152514 (2009).
- [111] Gao, W.W., Sun, J.R., Lu, X.Y., Shang, D.S., Wang, J., Hu, F.X., and Shen, B.G., Buffer-layer-enhanced magnetic field effect in La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃/LaMnO₃/SrTiO₃:Nb heterojunctions. *J. Appl. Phys.* **109**(7), 07C729 (2011).
- [112] Lu, W.M., Sun, J.R., Wang, Y.W., Liang, S., Chen, Y.Z., and Shen, B.G., Interfacial potential in La_{1-x}Ca_xMnO₃/SrTiO₃:Nb junctions with different Ca content. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 062503 (2008).
- [113] Luo, Z., Chan, P.K.L., Jim, K.L., and Leung, C.W., Transport properties of Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/Nb:SrTiO₃ heterojunctions. *Physica B Condens Matter* **406**, 3104-3107 (2011).
- [114] Moliton, A., “Opoelectronics of Molecules and Polimers”, Springer, New York, 494 (2006).
- [115] Li, X.W., Gupta, A.T., McGuire, R., Duncombe, P.R., and Xiao, G.J., Magnetoresistance and Hall effect on chromium dioxide epitaxial thin films. *Appl. Phys.* **85**, 5585 (1999).

- [116] Rhoderick, E.H., *Metal-Semiconductor contacts*. Oxford University Press, Oxford, 1978.
- [117] Simons, J.G., Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film. *J. Appl. Phys.* **34**, 1793 (1963).
- [118] Gražulevičius, J.V., Kavaliūnas, R., Undzėnas, A., Uss, V.G., Kreivenienė, N. *Zh. Nauch. Prikl. Fotogr.*, **32**, 22 (1987).