

УДК 546.6'43:716'654'42:54–185

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ПОДЛОЖКИ НА СВОЙСТВА ПЛЕНОК $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$

© 2007 г. С. А. Солопан*, О. И. Вьюнов*, А. И. Товстолюткин**,
Л. Л. Коваленко*, А. Г. Белоус*

* Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского Национальной академии наук Украины, Киев

** Институт магнетизма Национальной академии наук Украины, Киев

Поступила в редакцию 01.11.2006 г.

Показана возможность получения пленок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ методом трафаретной печати на подложках различного типа (Al_2O_3 , $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$, $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$, $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3 + 0.04\%\text{Mn}$, $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{Ti}_{0.65}\text{Sn}_{0.35}\text{O}_3$). Изучены электрофизические свойства полученных пленок и проведен сравнительный анализ свойств объемных материалов и пленок, полученных на подложках различного типа. Показано влияние структурных свойств подложки на электрофизические свойства полученных пленок.

ВВЕДЕНИЕ

Манганиты лантана $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ (где М – щелочноземельный элемент) со структурой дефектного перовскита, обладающие эффектом гигантского магнитосопротивления, вызывают значительный интерес исследователей. Это связано с уникальным сочетанием структурных, электрических и магнитных свойств [1, 2]. Магнитные и электрофизические свойства данных материалов чувствительны к особенностям микроструктуры (размер зерна, пористость и др.), а также к виду материала: объемному или пленочному [3]. Первые исследования в области синтеза и изучения электрофизических свойств объемных материалов были проведены в [4–6], а магнитных пленок – в [7]. На сегодняшний день в литературе описан ряд методов получения пленок манганитов, а именно: магнетронное напыление [8], лазерное напыление PLD [9], спрей-пиролиз МOCVD [10], золь-гель-метод [11]. Как показал анализ литературы, микроструктура пленок манганитов и их электрофизические свойства сильно зависят от природы подложки [12]. Кроме того, в пленках манганитов по сравнению с объемными образцами магниторезистивный эффект может проявляться сильнее [13].

В последнее время возник интерес к созданию многослойных структур, в которых одновременно проявлялись бы свойства как магнитной пленки, так и подложки [14]. Получение таких структур позволило бы создавать новые типы устройств, в которых свойствами одного материала можно было бы управлять, изменяя свойства другого.

Целью данной работы является синтез и исследование кристаллографических и магниторезистивных свойств пленок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесенных методом трафаретной печати на подложки из поликора ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и комплексно легированных

соединений на основе титаната бария, свойствами которых можно управлять с помощью электрического поля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения пленок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ методом трафаретной печати предварительно синтезировали методом твердофазных реакций мелкодисперсный порошок данного состава, который подвергали помолу и ультразвуковому диспергированию с использованием установки УЗДН-2Т. Для получения гомогенного коллоидного раствора для нанесения пленок использовали полученный мелкодисперсный порошок и этиленгликоль как коллоидный растворитель. Пленки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ наносили на подложки толщиной 200 мкм методом трафаретной печати [15] с последующей термообработкой при температуре 1440 К в течение 2 ч.

В качестве подложек использовали керамику на основе титаната бария, обладающую нелинейными диэлектрическими и сегнетоэлектрическими полупроводниковыми свойствами. Материал $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$ характеризуется нелинейными свойствами (нелинейная зависимость диэлектрической проницаемости от электрического поля) [16]. Материалы на основе $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$, $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3 + 0.04\%\text{Mn}$, $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{Ti}_{0.65}\text{Sn}_{0.35}\text{O}_3$ проявляют сегнетоэлектрические полупроводниковые свойства (обладают положительным температурным коэффициентом сопротивления) и имеют различные сопротивления при комнатной температуре и температуру фазового перехода [17]. В качестве эталонной подложки был выбран поликор $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ как непроводящий материал, не обладающий нелинейными свойствами.

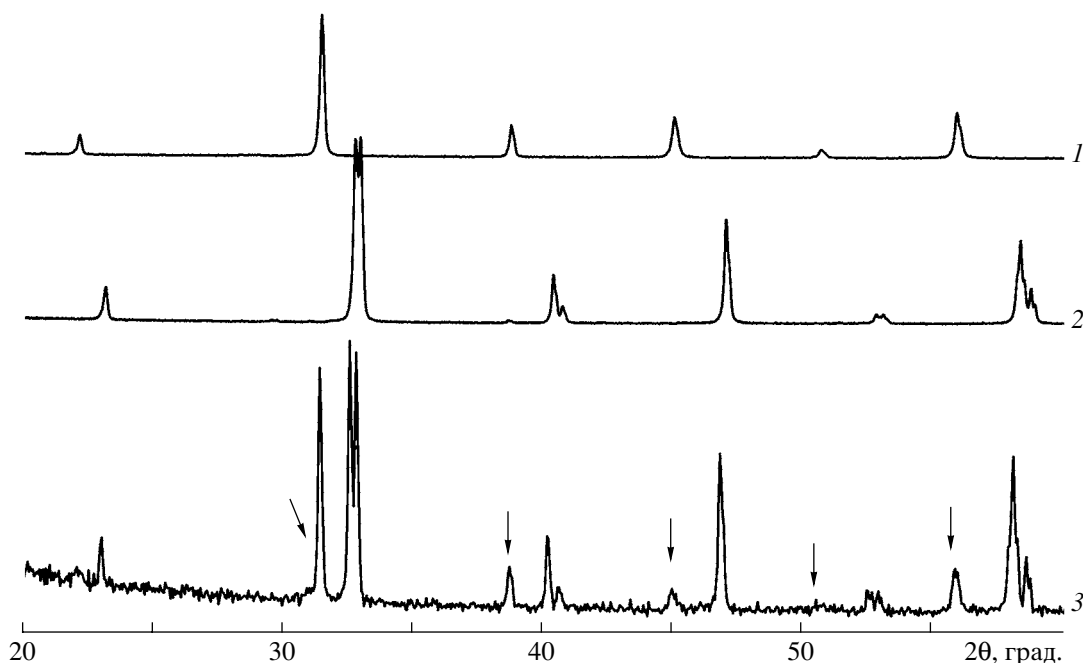


Рис. 1. Дифрактограммы объемных образцов $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$ (1); $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ (2); пленки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесенной на подложку $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$, пики которой обозначены стрелками (3).

Рентгеновские исследования всех систем проводили на дифрактометре ДРОН-4-07 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) в интервале $2\theta = 10\text{--}150^\circ$. Структурные параметры уточняли методом полнопрофильного анализа Ритвельда. Толщину пленки определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа Superprobe 733 (JEOL, Япония). Электросопротивление пленок измеряли четырехзондовым методом в интервале 77–350 К. Серебряные контакты наносили методом магнетронного напыления. Магнитосопротивление (MR) измеряли в магнитных полях до 1200 кА/м и вычисляли, используя соотношение $\text{MR} = (R_0 - R_H)/R_0 \times 100\%$, где R_0 – электросопротивление в нулевом магнитном поле, R_H – электросопротивление в магнитном поле с напряженностью H .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа показали, что образцы состава $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, используемые для получения пленок, являются однофазными и характеризуются ромбоэдрической структурой перовскита с пр. гр. $R\bar{3}c$. Материалы, которые использовались в качестве подложек при нанесении пленки манганита, также являются однофазными и характеризуются структурой тетрагонального перовскита с пр. гр. $P4mm$ ($\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$, $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$, $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3 + 0.04\%\text{Mn}$

$\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{Ti}_{0.65}\text{Sn}_{0.35}\text{O}_3$) и ромбоэдрической структурой с пр. гр. $R\bar{3}c$ (Al_2O_3).

Анализ рентгенограмм исследованных образцов (рис. 1) показал, что пленки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, полученные на подложках различного химического состава и структуры, являются однофазными, однако характеризуются различной пространственной ориентацией кристаллической решетки. На рис. 2 (кривая 1) приведен фрагмент рентгенограммы объемного образца $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, на котором показаны рефлексы 110 и 104, имеющие близкие значения интенсивности, что соответствует расчетным данным. Для пленок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесенных на подложки из Al_2O_3 и $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{Ti}_{0.65}\text{Sn}_{0.35}\text{O}_3$ (кривые 2, 3), ориентация происходит в направлении [001], что приводит к усилению рефлексов от кристаллографической плоскости (104) и близких к ней. Для остальных систем, как видно из рис. 2 (кривые 4–6), интенсивности пиков перераспределены, что указывает на существование преимущественной ориентации, направленной вдоль кристаллографической плоскости (110). Как известно, параметр текстуры может указывать на наличие преимущественной ориентации (при G_0 и G_1) или на ее отсутствие (при $G \neq 0$ и $G \neq 1$) [18].

В табл. 1, 2 приведены кристаллографические параметры, рассчитанные по методу Ритвельда для объемных образцов и пленок, полученных методом трафаретной печати. Для получения корректных данных при расчете параметров пленок проводили одновременно уточнение парамет-

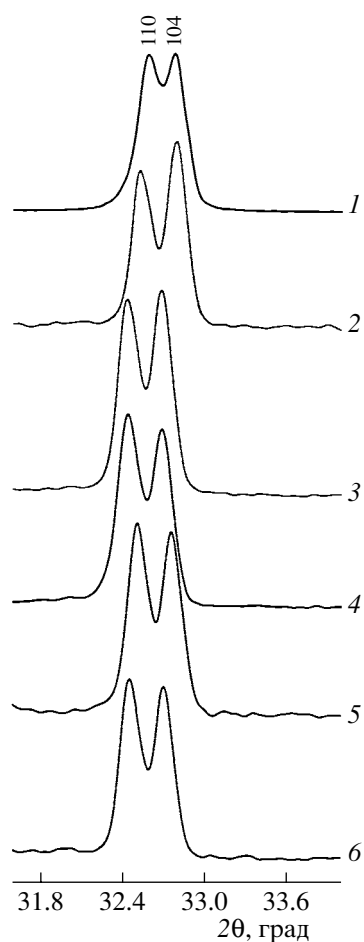


Рис. 2. Фрагмент дифрактограммы $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ в виде объемного образца (1) и пленки, нанесенной на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2), $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{Ti}_{0.65}\text{Sn}_{0.35}\text{O}_3$ (3), $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3 + 0.04\% \text{ Mn}$ (4), $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$ (5), $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$ (6).

ров структуры пленки и подложки. Как видно из представленной таблицы, кристаллографические параметры подложки влияют как на преимущественную ориентацию пленки, так и на ее кристаллографические параметры. Уменьшение кристал-

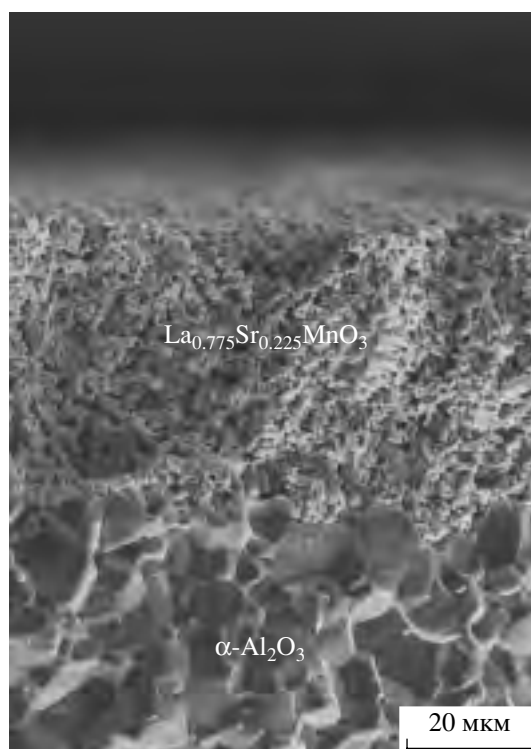


Рис. 3. Электронная микрофотография пленки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесенной на подложку $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

лографических параметров подложки приводит к уменьшению кристаллографических параметров пленок. Это можно объяснить кристаллизацией пленок в направлении ориентации плоскости подложки.

Для определения толщины полученных пленок были проведены электронно-микроскопические исследования (рис. 3). Результаты исследований показали, что толщина всех полученных пленок составляет ≈ 100 мкм.

На рис. 4 показаны температурные зависимости сопротивления объемного образца и пленок состава $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесенных на различные подложки. Для пленки, полученной на подложке из поликора (кривая 2), температура, при

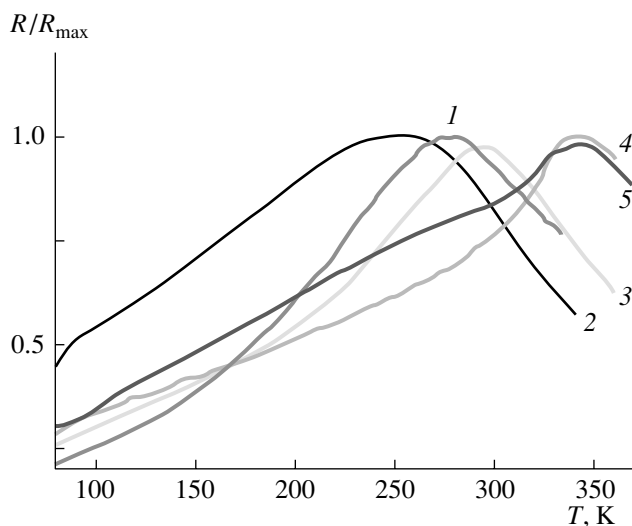
Таблица 1. Параметры элементарной ячейки объемных образцов

Состав	Пр. гр.	Z	a , Å	c , Å	V , Å ³	G [hkl]
$\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$	$R\bar{3}c$	6	5.502(4)	13.349(6)	350.0(4)	0
Al_2O_3	$R\bar{3}c$	6	4.754(1)	12.982(1)	254.1(1)	1.61 [001]
$\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3 + 0.04\% \text{ Mn}$	$P4mm$	1	3.9940(8)	4.029(1)	64.28(2)	0.38 [110]
$\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$	$P4mm$	1	3.9969(2)	4.0341(3)	64.448(8)	1.17 [110]
$\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$	$P4mm$	1	4.0304(2)	4.0368(3)	65.576(6)	0.95 [110]
$\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{Ti}_{0.65}\text{Sn}_{0.35}\text{O}_3$	$P4mm$	1	4.0418(6)	4.0516(7)	66.19(1)	0.23 [001]

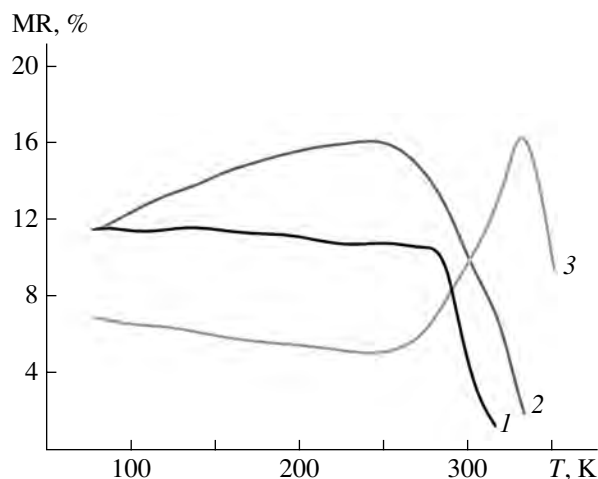
Таблица 2. Параметры элементарной ячейки пленки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесенной на подложки разного состава

Состав подложки	a , Å	c , Å	V , Å ³	G [hkl]
Al_2O_3	5.5223(6)	13.372(1)	353.16(7)	0.15 [001]
$\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3 + 0.04\%\text{Mn}$	5.5227(1)	13.3700(2)	353.162(9)	0.04 [110]
$\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$	5.5195(1)	13.3654(4)	352.63(1)	0.14 [110]
$\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$	5.5208(2)	13.3679(7)	352.86(2)	0.11 [110]
$\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{Ti}_{0.65}\text{Sn}_{0.35}\text{O}_3$	5.5236(2)	13.3770(7)	353.45(3)	0.03 [001]

которой наблюдается максимум электрического сопротивления ($T_{\max}$), снижается по сравнению с объемным образцом $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ (кривая 1). В то же время для пленок, нанесенных на подложки из $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$, $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3 + 0.04\%\text{Mn}$ и $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{Ti}_{0.65}\text{Sn}_{0.35}\text{O}_3$, максимум сопротивления смещается в область более высоких температур по сравнению с керамикой (кривые 3–5). Данный эффект может быть вызван изменением направления преимущественной ориентации кристаллографических плоскостей пленки по отношению к подложке [19]. Кроме того, на электросопротивление пленок влияют характеристики частиц, в частности, структурная и магнитная разупорядоченность, а также отклонения химического состава от номинального по границам зерен [20]. Следует также учитывать, что неоднородная упругая деформация пленок манганитов увеличивает разброс в значениях эффективной длины связей между ионами марганца и кислорода, что также вносит вклад в изменение $T_{\max}$ [13, 14].

**Рис. 4.** Температурные зависимости нормированного сопротивления для объемного образца $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ (1) и пленки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесенной на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2), $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{Ti}_{0.65}\text{Sn}_{0.35}\text{O}_3$ (3), $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$ (4), $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3 + 0.04\%\text{Mn}$ (5).

На рис. 5 показаны температурные зависимости магнитосопротивления, измеренного в поле $H = 1200$ кА/м для образцов $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ в поликристаллическом и пленочном виде. В соответствии с литературными данными [21, 22], магнитосопротивление монокристаллических образцов манганитов имеет максимум вблизи температуры перехода металлический ферромагнетик–диэлектрический парамагнетик (температуры Кюри T_C). В поликристаллических образцах в низкотемпературной области ($T < T_C$) появляется дополнительный вклад в MR, который монотонно возрастает с понижением температуры. Появление дополнительного вклада связывают со спин-зависимым рассеянием носителей заряда в межзеренной области [21] или спин-поляризованным туннелированием через межзеренные границы [20]. В объемном образце $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, а также в пленках, нанесенных на подложки из легированного титаната бария, хорошо видны оба вклада в магнитосопротивление (см. рис. 5), что позволяет надежно определить T_C этих образцов как температуру пика на кривой $\text{MR}(T)$. Зависимость $\text{MR}(T)$ для пленки на подложке из поликора имеет вид, который характерен для образцов с сильно уширенным фазо-

**Рис. 5.** Температурные зависимости магнитосопротивления для объемного образца $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ (1) и пленки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесенной на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2) и $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$ (3).

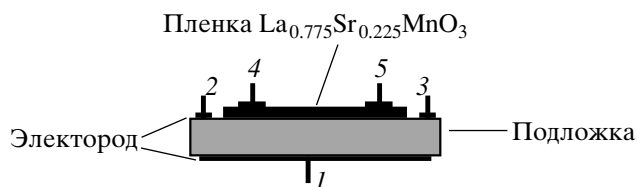


Рис. 6. Структура на основе пленки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесенной на различные подложки: 1–3 – электроды, нанесенные на подложку; 4, 5 – электроды на пленке.

вым переходом, наблюдающимся в неоднородных или напряженных манганитах [14]. Таким образом, полученные нами данные показывают, что температуры фазовых переходов для пленок, полученных на подложке из поликора и легированных соединений на основе титаната бария, различны, что, очевидно, связано с различием в пространственной ориентации кристаллографических плоскостей пленки по отношению к подложке [23].

В работе [14] обсуждается перспективность использования пленочных композитов на основе структур “замещенный манганит лантана – легированный титанат бария” в устройствах, магнитными или магниторезистивными свойствами которых можно управлять с помощью электрического поля. В качестве механизмов магнитоэлектрической связи рассматриваются обратный пьезоэлектрический эффект и эффект, связанный с образованием избыточного заряда на границе раздела пленка/подложка [14]. Для проверки возможности проявления подобных эффектов в структурах, синтезированных нами, мы провели эксперименты по изучению влияния электрического поля на свойства пленок замещенного манганита лантана.

На рис. 6 показана структура пленки на подложке, которая использовалась для изучения влияния нелинейных свойств подложки $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$, а также сегнетоэлектрических полупроводниковых свойств подложек $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$, $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3 + 0.04\%\text{Mn}$, $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{Ti}_{0.65}\text{Sn}_{0.35}\text{O}_3$ на свойства пленки манганита. Электрическое сопротивление и магнитосопротивление пленок определяли, используя электроды 4 и 5. При этом измерения проводили как при наложении внешнего магнитного и/или электрического поля, так и без поля. На рис. 7 приведен пример зависимости электрического сопротивления от температуры и приложенного внешнего электрического поля для пленки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесенной на подложку $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3 + 0.04\%\text{Mn}$. Как видно, при отсутствии напряжения и при подаче напряжения между электродами 2 и 3 наблюдается резкое изменение наклона кривой $R(T)$ вблизи фазового перехода (кривые 2, 3). При подаче напряжения между электродами 1 и 2 (кривая 1)

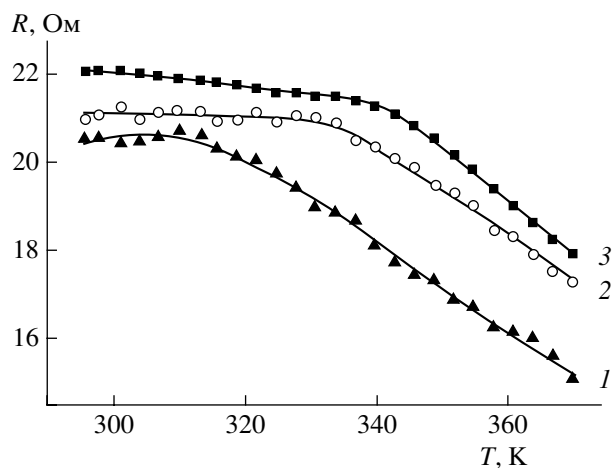


Рис. 7. Температурные зависимости сопротивления пленки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесенной на подложку $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3 + 0.04\%\text{Mn}$, при приложении внешнего электрического поля $U = 30$ В между электродами 1 и 2 (1), 2 и 3 (2), без внешнего электрического поля (3).

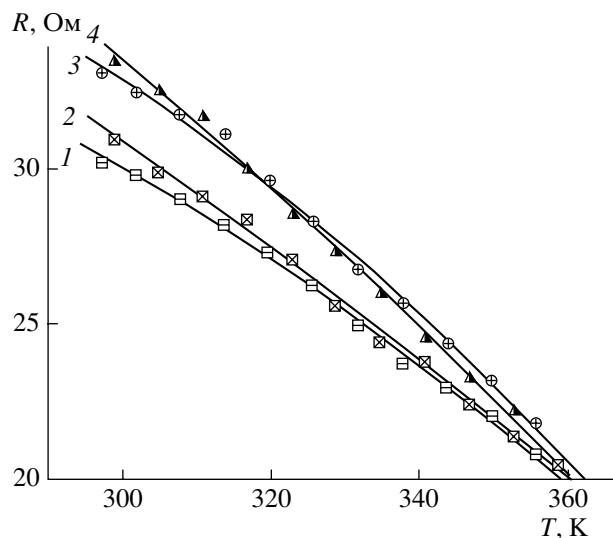


Рис. 8. Температурные зависимости сопротивления пленки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесенной на подложку $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{Ti}_{0.65}\text{Sn}_{0.35}\text{O}_3$, при приложении внешних электрического и магнитного полей: $H = 1200$ кА/м, $U = 0$ В (1), $H = 1200$ кА/м, $U = 20$ В между электродами 1 и 2 (2), $H = 0$ кА/м, $U = 0$ В (3), $H = 0$ кА/м, $U = 20$ В между электродами 1 и 2 (4).

происходит смещение фазового перехода, а также снижение сопротивления пленки. Данные закономерности можно объяснить чувствительностью легированного титаната бария к внешнему электрическому полю и магнитоэлектрической связью между слоями, которая осуществляется посредством механизмов, описанных выше. Смещение максимума фазового перехода в пленке

манганита (кривая 1), по-видимому, объясняется большей напряженностью электрического поля, прикладываемого к подложке ($E = U/d$, где d – расстояние между электродами).

На рис. 8 приведены зависимости сопротивления от температуры при приложении внешних электрического и магнитного полей для пленки $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесенной на подложку $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{Ti}_{0.65}\text{Sn}_{0.35}\text{O}_3$. Как видно, воздействие внешнего электрического поля, приложенного к подложке, слабо влияет на сопротивление пленки, в то время как при действии внешнего магнитного поля сопротивление пленки снижается (кривые 1, 2), что характерно для манганитов [13, 14]. В данном случае слабое влияние электрического поля на свойства системы “замещенный манганит лантана–легированный титанат бария”, возможно, связано с более слабой чувствительностью свойств $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{Ti}_{0.65}\text{Sn}_{0.35}\text{O}_3$ к электрическому полю.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность получения пленок манганитов $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ на керамических подложках различного состава методом трафаретной печати. Определено, что параметры элементарной ячейки подложек и их преимущественная ориентация влияют на параметры элементарной ячейки пленок, что в свою очередь приводит к изменению электрических и магниторезистивных свойств пленки. В результате проведенных исследований установлено, что использование в качестве подложек $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$, $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3$, $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{TiO}_3 + 0.04\%\text{Mn}$, $\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004}\text{Ti}_{0.65}\text{Sn}_{0.35}\text{O}_3$ для нанесения пленок манганитов позволяет повысить их температуру фазового перехода. Показано, что при соответствующем выборе состава подложки можно синтезировать структуры “замещенный манганит лантана – легированный титанат бария”, магниторезистивными свойствами которых можно управлять с помощью электрического поля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нагаев Э.Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением // УФН. 1996. Т. 166. № 8. С. 833–858.
2. Nagai T., Yamazaki A. Uehara M. et al. Sintering of Non-Stoichiometric $\text{Nd}_{1-x}\text{MnO}_{3-y}$ Powders Prepared by a Coprecipitation Method // J. Mater. Sci. Lett. 2000. V. 19. № 20. P. 1821–1823.
3. Wang X.L., Dou S.X., Liu H.K. et al. Large Low-Field Magnetoresistance over a Wide Temperature Range Induced by Weak-Link Grain Boundaries in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 73. № 3. P. 396–398.

4. Jonker G.H., Van Santen J.H. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure // Physica. 1950. V. 16. P. 337–349.
5. Van Santen J.H., Jonker G.H. Electrical Conductivity of Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure // Physica. 1950. V. 16. P. 599–600.
6. Volger J. Further Experimental Investigations on Some Ferromagnetic Oxidic Compounds of Manganese with Perovskite Structure // Physica. 1954. V. 20. P. 49–66.
7. Chahara K., Ohno T., Kasai M., Kozono Y. Magnetoresistance in Magnetic Manganese Oxide with Intrinsic Antiferromagnetic Spin Structure // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 63. P. 1990–1992.
8. Li K., Qi Z., Li X. et al. Growth, Structural Characteristics and Magnetoresistance in LaCaMnO Thin Films Prepared by dc Magnetron Sputtering // Thin Solid Films 1997. V. 304. P. 386–391.
9. Jo M.-H., Mathur N.D., Evetts J.E., Blamire M.G. Inhomogeneous Transport in Heteroepitaxial $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ Multilayers // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. P. 3689–3691.
10. Rosina M., Audier M., Dubourdieu C. et al. Defects in $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3)_{15}$ Superlattices Grown by Pulsed Injection MOCVD // J. Cryst. Growth. 2003. V. 259. № 4. P. 358–366.
11. Venkataiah G., Krishna D.C., Vithal M. et al. Effect of Sintering Temperature on Electrical Transport Properties of $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ // Physica B 2005. V. 357. P. 370–379.
12. Yang S.Y., Kuang W.L., Liou Y. et al. Growth and Characterization of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ Films on Various Substrates // J. Magn. Magn. Mater. 2004. V. 268. № 3. P. 326–331.
13. Tovstolytkin A.I., Pogorily A.N., Matviyenko A.I. et al. Discrete Deposition as a Powerful Tool to Govern Magnetoresistance of the Doped Manganite Films // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. № 4. P. 1–6.
14. Dorr K. Ferromagnetic Manganites: Spin-Polarized Conduction Versus Competing Interactions // J. Phys. D: Appl. Phys. 2006. V. 39. P. 125–150.
15. Dutronc P., Carbonne B., M'enil F., Lucat C. Influence of the Nature of the Screen-Printed Electrode Metal on the Transport Properties of Thick-Film Semiconductor Gas Sensors // Sens. Actuators, B. 1992. V. 6. P. 279–284.
16. Солопан С.А., Вьюнов О.И., Коваленко Л.Л., Белоус А.Г. Синтез и свойства композиционных структур на основе сегнетоэлектрических и магнитных фаз // Укр. хим. журн. 2006. Т. 72. № 1. С. 28–31.
17. Belous A.G., V'yunov O.I., Kovalenko L.L. $(\text{Ba},\text{Y})(\text{Ti},\text{Zr},\text{Sn})\text{O}_3$ -Based PTCR Materials // Ferroelectrics. 2001. V. 254. № 1–4. P. 91–99.
18. Rodriguez-Carvajal J. An Introduction to the Program FullProf 2000. Cedex, 2001. P. 54–55.
19. Chen Ch.-C., de Lozanne A. Electronic Transport Properties of (001)/(110) Oriented $\text{La}_{2/3}\text{MnO}_{3-\delta}$ Thin Films // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 73. № 26. P. 3950–3952.
20. Gross R., Alff L., Buchner B. et al. Physics of Grain Boundaries in the Colossal Magnetoresistance Mangan-

- ites // J. Magn. Magn. Mater. 2000. V. 211. № 1–3. P. 150–159.
21. *Li X.W., Gupta A., Xiao G., Gong G.Q.* Low-Field Magnetoresistive Properties of Polycrystalline and Epitaxial Perovskite Manganite Films // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71. № 8. P. 1124.
22. *Ghosh K., Ogale S.B., Ramesh R. et al.* Transition-Element Doping Effects in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ // Phys. Rev. B. 2000. V. 59. № 1. P. 533–537.
23. *Nath T.K., Rao R.A., Lavric D., Eom C.B.* Effect of Three-Dimensional Strain States on Magnetic Anisotropy of $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$ Epitaxial Thin Films // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 74. № 11. P. 1615–1617.