

05

Диффузия кислорода в $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ пленках разной толщины на NdGaO_3 -подложках

© Ю.М. Николаенко, Н.Б. Эфрос, А.Н. Артемов

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина,
83114 Донецк, Украина
e-mail: nik@donfti.ru

Поступило в Редакцию 23 апреля 2021 г.

В окончательной редакции 15 июня 2021 г.

Принято к публикации 13 июля 2021 г.

Представлены результаты исследования косвенным методом вариации кислородного содержания в серии эпитаксиальных $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ -пленок на монокристаллических подложках NdGaO_3 . Путем численного моделирования установлено, что в условиях „сжимающих“ механических напряжений, вызванных рассогласованием плоскостных кристаллических параметров материалов пленки и подложки, величина коэффициента диффузии кислорода существенно снижается по толщине пленки в направлении от внешней поверхности к интерфейсу пленка–подложка. В пленках толщиной $d \approx 12\text{--}75\text{ nm}$ эффект проявляется в том, что величина коэффициента диффузии в окрестности внешней поверхности пленок также существенно убывает по мере уменьшения толщины пленок. Обсуждаются вопросы применимости косвенного метода для оценки кислородного содержания в тонких эпитаксиальных пленках на подложках с малым несоответствием кристаллических параметров, а также другие проявления эффектов, вызванных механическими напряжениями.

Ключевые слова: легированные манганиты, кислородный индекс, термообработка, механические напряжения, коэффициент диффузии кислорода.

DOI: 10.21883/JTF.2021.12.51760.120-21

Введение

Технология получения высококачественных пленок на основе легированных манганитов с кислородным содержанием (КС), близким к стехиометрическому составу, как правило, включает термообработку пленочных структур в кислородосодержащей газовой среде. Обеспечить стехиометрический состав по кислороду непосредственно в процессе роста пленок (*in situ*) довольно сложно [1–3]. Процедура термообработки уже готовой пленки позволяет изменять КС пленочного материала и, таким образом, корректировать электрические и магнитные характеристики объекта, например, обеспечивать максимальное значение температурного коэффициента сопротивления в заданном интервале температур. Это важно для работы сенсоров ИК излучения, приборов для контроля нестационарным методом величины тепловых кинетических коэффициентов в пленочных структурах [4–6]. Фундаментальный интерес к вариации КС в пленках заключается в получении наиболее совершенных объектов для исследования свойств сильно коррелированных систем.

Основная проблема на пути исследования процессов вариации кислорода в пленках легированных манганитов заключается в отсутствии прямых неразрушающих методов контроля КС. Поскольку тонкая оксидная пленка контактирует с относительно толстой оксидной подложкой, оценка небольших отклонений КС в пленке на фоне большого содержания кислорода в микроскопиче-

ском слое подложки с помощью энергодисперсионных спектрометров практически невозможна из-за низкой точности. Альтернативные возможности количественной оценки КС связаны с использованием косвенных методов.

Следует сразу отметить, что физические свойства тонких пленок и монокристаллических образцов по ряду причин могут существенно отличаться. Кристаллические параметры эпитаксиальных пленок и наиболее близких по структуре подложек характеризуются некоторым несоответствием. В результате тонкие эпитаксиальные пленки являются механически напряженными. Влияние механических напряжений на гальваномагнитные характеристики пленок, включая эффект колоссального магнетосопротивления, широко исследуется в пленках на основе различных легированных манганитов, с разным уровнем легирования на нескольких видах монокристаллических подложек [7–18].

Механические напряжения эпитаксиальных пленок авторы характеризуют исходя из данных рентгенодифракционного анализа (XRD) пленочных структур. Метод хорошо регистрирует изменение кристаллических параметров решетки в пленках разной толщины, менее доступны данные о распределении этих изменений по толщине относительно толстой пленки. Вопрос о количественной оценке КС в материале пленок на основе оценок кристаллических параметров не рассматривается. Полезную информацию о КС материала пленок в виде соотношения концентраций ионов $\text{Mn}^{+3}\text{--Mn}^{+4}$

авторы получают исходя из данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). Ограниченность возможностей этого метода обычно связана с тем, что получаемая информация относится только к тонкому приповерхностному слою пленки.

Отметим еще один из рассмотренных ранее подходов для контроля кислородного индекса, который основан на теоретических расчетах равновесного КС в материале пленки при нескольких актуальных температурах в зависимости от парциального давления кислорода в газовой среде. Он был использован для исследований влияния избыточного кислорода на характеристики эпитаксиальных $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSMO) пленок [19]. Ясно, что такой прямолинейный подход полезен при планировании экспериментов, но ограничен, поскольку, например, не учитывает эффекты, вызванные механическими напряжениями материала пленки. Более продуктивными оказались косвенные методы, основанные на использовании гальваномагнитных характеристик пленок [20,21].

Наиболее перспективным для эпитаксиальных LSMO-пленок оказался метод, основанный на взаимозависимости кислородного индекса (δ) с температурой двойного фазового перехода (T_C), в частности, перехода металл-диэлектрик. Первоначально метод был предложен для монокристаллов [22], а затем адаптирован для LSMO ($x = 0.3$) пленки толщиной ~ 100 нм [21]. Применение метода продемонстрировало достаточно высокое разрешение изменений КС пленки в процессе многоступенчатой термообработки и возможность калибровки соответствующей диаграммы $T_C - \delta$, что позволило подробно оценивать количественные значения δ в процессе пошаговой вариации КС в пленочной структуре. В работе [23] рассмотрены особенности применения косвенного метода для оценки КС в пленках разной толщины. В настоящей работе мы представляем результаты исследований указанным методом диффузионных процессов кислорода в серии пленок толщиной от ~ 12 до ~ 75 нм. Основное внимание исследований направлено на выявление эффектов неоднородной диффузии кислорода в пленках разной толщины при наличии „сжимающих“ плоскостных механических напряжений материала эпитаксиальных пленок со стороны NdGaO_3 -подложки. Ранее так называемый эффект сильно неоднородной диффузии был обнаружен в LSMO-пленке на SrTiO_3 -подложке, вызывающей „растягивающие“ механические напряжения [21].

1. Экспериментальные детали

Пленки изготовлены DC-магнетронным методом путем распыления керамической мишени на монокристаллические подложки NdGaO_3 (110), нагретые до температуры ~ 873 К в атмосфере газовой смеси — 80% аргона и 20% кислорода. Отметим, что в наших экспериментах использовались высококачественные монокристаллические подложки фирмы Mateck (Germany). Время нане-

сения пленок варьировалось в пределах от 5 до 30 мин. Толщина пленок контролировалась несколькими методами, включая развитый авторами метод оценки толщины на основе данных энергодисперсионного спектрометра INCA Energy-350, входящего в состав электронного микроскопа JSM-6490-LV [24].

Пленки, полученные описанным выше способом, характеризуются недостатком КС [25]. Последовательное насыщение материала пленок кислородом осуществлялось путем пошаговой термообработки пленочных структур на воздухе при нескольких фиксированных температурах в интервале 773–1173 К. Режим нагревания пленочной структуры до рабочей температуры и охлаждения до комнатной осуществлялся в течение получаса, со скоростью примерно 20–30 К/мин. После каждого шага термообработки с продолжительностью от 0.5 до 2 h с помощью серебряной пасты на пленку наносились электрические контакты и измерялись температурные зависимости сопротивления в интервале 77–360 К в магнитном поле фиксированной величины $H = 0, 5, 10$ и 15 kOe. Далее по величине температурного минимума проводимости при $H = 0$ фиксировалась температура фазового перехода металл-диэлектрик и определялось значение кислородного индекса в соответствии с методикой, описанной в работе [21]. В результате был получен набор зависимостей кислородного индекса в пленках разной толщины от времени термообработки при нескольких фиксированных температурах (рис. 1). Временные изменения кислородного индекса в пленках толщиной от 75.4 до 12.6 нм приведены на рис. 1 открытыми кружками.

Значения кислородного индекса, приведенные на рис. 1, получены исходя из экспериментальных величин T_C в соответствии с диаграммой $T_C - z$ из работы [21]. Параметр z определяется как $z = x - 2\delta$. Диаграмма $T_C - z$ была сконструирована для LSMO-пленки на подложке SrTiO_3 путем внесения поправки, понижающей максимально достижимое значение T_C в монокристаллических образцах на 4% (от 375 до 360 К). Для наших LSMO-пленок на NdGaO_3 -подложках из-за относительно низкого уровня легирования ($x = 0.2$) максимально достижимое значение T_C ($x, \delta \approx 0$) экспериментально не установлено. Поэтому необходимая для калибровки диаграммы величина поправки к максимально достижимому значению T_C в данном случае неизвестна.

Теоретически влияние механических искажений кристаллических параметров на величину T_C пленки обычно описывают с помощью феноменологического выражения [8,26–28]:

$$T_C(\varepsilon) = T_C(0)(1 - \alpha\varepsilon_b - \beta\varepsilon^{*2}/2). \quad (1)$$

Здесь параметр ε_b характеризует изменение объема элементарной ячейки, а ε^* — двуосные плоскостные, или так называемые ян-теллеровские искажения решетки. $T_C(0)$ соответствует своему значению в отсутствие механических искажений. Из соотношения (1) следует,

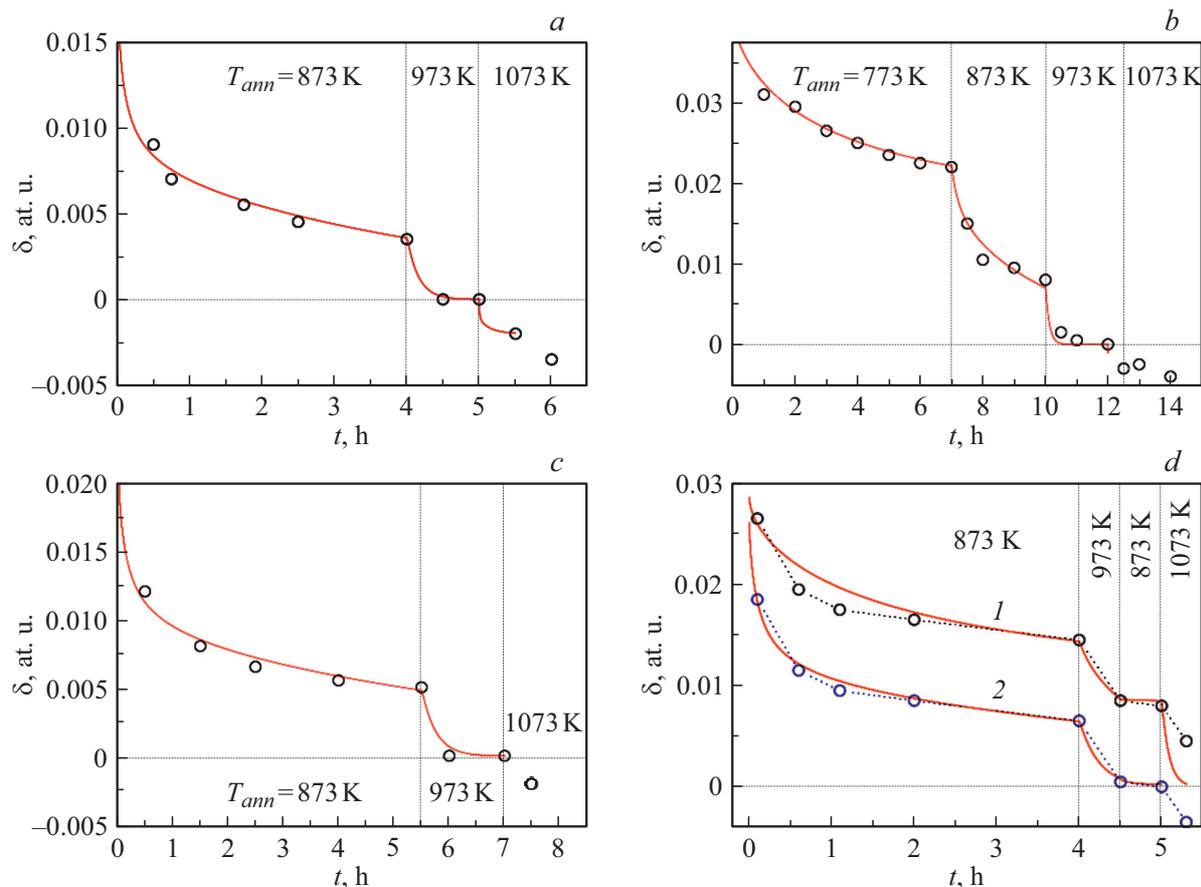


Рис. 1. Временные зависимости вариации кислородного индекса во время термообработки при $T = 873\text{--}1073$ K на воздухе $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}$ -пленок толщиной: $a - 75.4$, $b - 45.2$, $c - 25.1$, $d - 12.6$ nm (l).

что к повышению или понижению T_C может привести изменение объема элементарной ячейки, а плоскостные искажения всегда приводят к понижению T_C независимо от знака искажений. Количественные изменения T_C зависят от коэффициентов α и β , которые на основе экспериментальных данных вычислялись авторами нескольких работ [8,27], но результаты оценок пока остаются не окончательными. Действительно, авторы работ [8,29] в соответствии с соотношением (1) оценили значения коэффициентов α и β , используя факт пониженных значений T_C в пленках на подложках $SrTiO_3$ и $NdGaO_3$ на 3 и 1 K. Но дело в том, что в качестве $T_C(0)$ авторы использовали значение $T_C(0) = 334$ K (или 336 K) для LSMO-пленки на подложке LSAT, для которой механические искажения считались незначительными. Тем не менее эти значения значительно меньше, чем в LSMO монокристаллах T_C ($x = 0.34$, $\delta = 0$) ≈ 375 K [30]. Таким образом, авторы этих работ предполагают наличие дополнительного фактора, существенно понижающего величину T_C в пленках помимо механических напряжений. Этот вопрос затрагивает качество материалов исследованных пленок и подложек и, прежде всего, контроль КС.

С учетом небольшой разницы температур T_C в пленках на подложках $SrTiO_3$ и $NdGaO_3$ по данным авторов [8,29], в настоящей работе диаграмма $T_C - z$ не уточнялась.

2. Численное моделирование процесса диффузии кислорода

Для описания процесса диффузии кислорода в пленках использовалась физическая модель, учитывающая возможную зависимость коэффициента диффузии по толщине кислороддефицитной пленки. Отметим, что в работе [21] было установлено, что вид временных зависимостей кислородного индекса в процессе термообработки кислород-дефицитной пленки свидетельствует о больших (на два порядка) изменениях величины коэффициента диффузии атомарного кислорода по толщине пленки. Физическая природа такой зависимости предварительно связывалась с механическими напряжениями материала пленки. Таким образом, результаты настоящей работы являются дополнительной проверкой физической интерпретации наблюдаемого эффекта.

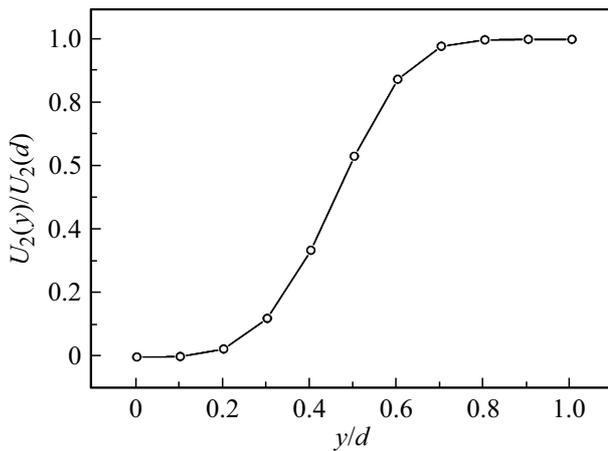


Рис. 2. Пространственная зависимость параметра $U_2(y)$ по толщине пленки при $y_0 = 0.5$.

В рамках математической модели температурные изменения коэффициента диффузии традиционно представляются в виде зависимости Аррениуса:

$$D = D_0 \exp[-(U_1 - U_2(y))/kT]. \quad (2)$$

Здесь $D_0 = \text{const}$, U_1 — энергия активации, y — координата по толщине пленки, отсчитываемая от внешнего интерфейса, $U_2(y)$ определяет возможную пространственную зависимость коэффициента диффузии по толщине пленки в виде:

$$U_2(y) = \Delta U (1 - \exp[-(y/y_0)^4]). \quad (3)$$

На рис. 2 показан вид координатной зависимости $U_2(y)$. На внешнем интерфейсе ($y = 0$) в соответствии с выражением (2) коэффициент диффузии задается множителем D_0 и энергией активации U_1 , а параметр ΔU определяет амплитуду убывания D по толщине пленки. В рамках расчетной программы величина D задается при $T = 1173$ К, а для других температур она автоматически пересчитывается в соответствии с соотношением (3). Диффузионное уравнение для КС в виде

$$dn_{\text{O}}/dt = d/dy(D \cdot dn_{\text{O}}/dy) \quad (4)$$

численно решалось с граничными условиями на внешнем интерфейсе пленки $n_{\text{O}}(0, t)$ и на интерфейсе пленка-подложка $dn_{\text{O}}(d, t)/dy = 0$. Начальное условие в отношении КС для пленок разной толщины задавалось в соответствии с экспериментальными данными.

Еще одна особенность касается выбора граничного условия на внешнем интерфейсе пленки. Несмотря на относительно высокое парциальное давление кислорода в воздушной атмосфере [19], для решения уравнения (4) при $T = 873$ К использовалось значение КС = 3. Дело в том, что в пленках толщиной $d = 25$ – 75 нм, как было установлено нами ранее, см., например, [23], наблюдается эффект „стабилизации“ КС = 3. Эффект заключается

в том, что при последовательном пошаговом насыщении материала пленки кислородом на воздухе (в условиях избыточного парциального давления кислорода в газовой среде) при относительно невысоких температурах термообработки ($T < 973$ К) максимально достижимое значение $T_{\text{C}}(z = x - 2\delta)$ соответствует $\delta \approx 0$ (или КС ≈ 3), что не согласуется с теоретическими расчетами [19]. Эффект, по нашему мнению, обусловлен механическими напряжениями эпитаксиальной пленки (в данном случае „сжимающими“), вызванными небольшим рассогласованием кристаллических параметров материалов пленки и подложки. Он заключается в наличии в окрестности внешнего интерфейса энергетического барьера, препятствующему встраиванию избыточного атома кислорода в кристаллическую решетку пленки и образованию катион-дефицитной ячейки. Т.е. состояние пленки с КС = 3 наиболее энергетически устойчиво, а механические напряжения (в данном случае „сжимающие“) усиливают этот эффект. В результате термообработка пленок на воздухе при относительно невысокой температуре (873 К) не приводит к образованию избыточного КС. Для формирования кислородизбыточного состояния важен температурный фактор, например, $T = 1073$ К.

Как выяснилось, хорошее приближение экспериментальных данных теоретическими кривыми без учета зависимости коэффициента диффузии по толщине пленки, так же как и в работе [21], не получается. Расчетные кривые плохо воспроизводят вид насыщающихся по времени экспериментальных зависимостей $\delta(t)$. Расчетные кривые на рис. 1, а–с получены с учетом такой зависимости $D(y)$, значения параметров для трех кривых соответствуют $U_1 = 2.7$ эВ, $\Delta U = 0.37$ эВ, $y_0 = 0.5d$.

На рис. 3 приведена зависимость величины коэффициента диффузии кислорода в окрестности внешнего интерфейса пленки $D(y = 0)$ для пленок разной толщины.

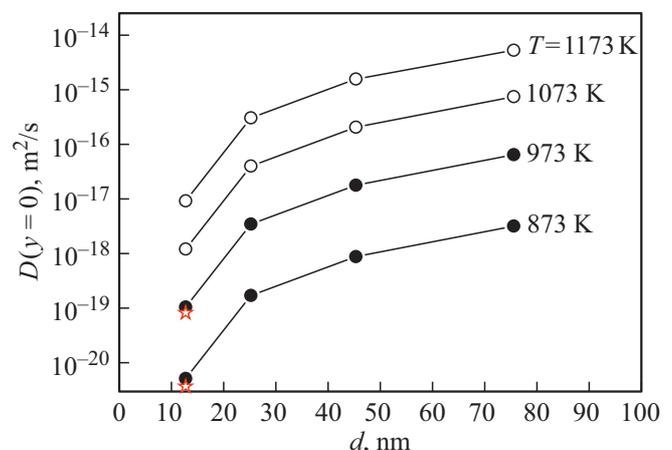


Рис. 3. Зависимость величины коэффициента диффузии, соответствующего внешнему интерфейсу пленок ($y = 0$), от толщины пленок. Незаполненные кружки представляют расчетные данные в рамках описанной модели.

3. Обсуждение результатов

Как следует из данных на рис. 3, по мере уменьшения толщины пленок величина коэффициента диффузии заметно снижается. С физической точки зрения эффект понятен. Действительно, размер кристаллической ячейки манганитов зависит от КС, причем размер кислороддефицитной ячейки больше, чем комплектной [28]. Переход атома кислорода из комплектной ячейки на соседнюю кислородную вакансию связан с перераспределением механических напряжений. По этой причине диффузионный процесс механически напряженной пленки является энергетически более затратным. Т.е. факт убывания величины коэффициента диффузии по мере уменьшения толщины пленок и роста механических напряжений является ожидаемым.

Вид полученной зависимости $D(y=0)$ на рис. 3, демонстрирующий увеличение скорости изменений по мере уменьшения толщины пленок, является также ожидаемым исходя из пространственного распределения механических искажений кристаллической решетки по толщине пленки. Действительно (см. работу [29]), c — параметр кристаллической решетки $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ -пленки существенно зависит от материала монокристаллических подложек (в частности, SrTiO_3 , NdGaO_3 и LaAlO_3) и относительно слабо изменяется при толщинах пленок 100–300 нм. Относительно большие по величине и резкие изменения кристаллического параметра LSMO-пленки на NdGaO_3 -подложке происходят на расстоянии $d < 20$ –30 нм от интерфейса пленка-подложка. Эта тенденция проявляется в зависимости $D(d)$ на рис. 3 и на качественном уровне свидетельствует о связи природы этой зависимости с механическими напряжениями материала пленки.

Наибольшие механические напряжения присутствуют в нашей пленке толщиной 12.6 нм, при этом возникает вопрос об адекватности вычисления величины кислородного индекса с помощью диаграммы $T_C - \delta$ с фиксированной численной поправкой. В области толщин $d = 25$ –100 нм возможная ошибка из-за небольших изменений механических напряжений, судя по нашим данным, не является критичной. В то же время вычисление кислородного индекса в пленке, толщиной 12.6 нм, по-видимому, дает завышенные значения δ (кривая 1 на рис. 1, *d*). Действительно, КС=3 в пленке не достигается после продолжительной термообработки при $T = 873$ К, а также при повышении температуры до 973 и 1073 К. Дальнейшее продолжение термообработки при $T = 1073$ К приводит к радикальному снижению проводимости и величины T_C , что свидетельствует об образовании значительного избыточного КС. Если предположить, что эффект обусловлен только механическими напряжениями решетки, а КС=3 достигается после термообработки при $T = 973$ К, то величину поправки, которую следует внести в диаграмму $T_C - \delta$, необходимо увеличить до 31 К. В этом случае экспериментальные данные хорошо приближаются теоретической кривой

(сплошная кривая 2 на рис. 1, *d*), с фиксированными параметрами — $y_0 = 0.5d$, $\Delta U = 0.37$ eV, $U_1 = 2.7$ eV, которые использовались для пленок большей толщины. На рис. 3 соответствующие значения $D(y=0)$ нанесены звездочками. Как видно, внесение большей по величине поправки в диаграмму $T_C - z$ для вычисления кислородного индекса немного смещает численные значения коэффициента диффузии, но при этом не изменяет качественный вид зависимости $D(y=0)$ от толщины пленок.

Косвенный метод на уровне больше-меньше позволяет характеризовать изменение КС в пленках различного качества, но для количественной оценки важно иметь высококачественные пленки в отношении кристаллической структуры и химического состава. При этом необходима калибровка диаграммы $T_C - \delta$. Причина более низких значений температуры T_C в пленках, толщиной 20–100 нм, по сравнению с объемными монокристаллическими образцами может быть связана с несколькими факторами. Кроме механических напряжений пленки и КС на T_C влияют различные несовершенства в виде отклонения от стехиометрии материала пленки по катионному составу, неоднородное распределение элементов в микро- и макромасштабе, шероховатость поверхности и наличие других дефектов подложки, т.е. неустраняемые дефекты, связанные с несовершенством конкретной технологии. Вариация КС в кислороддефицитной пленке может быть обратимой, но организация процедуры, обеспечивающей достижение стехиометрического КС в LSMO-пленках, тоже оказывается непростой задачей, поскольку требует учета описанных выше эффектов. В частности, можно утверждать, что результат термообработки при одинаковых условиях пленок разной толщины и на разных подложках в отношении КС будет отличаться. Применение повышенных температур $T = 1073$ –1173 К при термообработке пленок вызывает образование избыточного КС, при этом в объеме уменьшается концентрация кислородных вакансий, а в приповерхностном слое пленки формируются катиондефицитные ячейки.

Пленки большей толщины $d = 150$ –300 нм, изготовленные DC-магнетронным методом, характеризуются менее совершенной кристаллической структурой, поэтому вариацию КС в них следует рассматривать отдельно. В частности, в наших относительно толстых пленках образование избыточного КС при термообработке на воздухе возникает и при относительно невысоких температурах (при $T = 873$ К). Пленки меньшей (в несколько нанометров) толщины также следует рассматривать отдельно, поскольку они представляют собой еще не двумерную, но уже и не трехмерную систему [31,32].

Заключение

Изучена диффузия кислорода в эпитаксиальных кислороддефицитных $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ -пленках толщиной

12.6–75.4 nm в процессе пошаговой термообработки на воздухе. Количественная оценка изменений кислородного индекса материала пленки осуществлялась косвенным методом.

Установлено, что величина коэффициента диффузии кислорода существенно уменьшается по толщине пленки в зависимости от расстояния от внешнего интерфейса, а также, что значения $D(y=0)$ в окрестности внешнего интерфейса снижаются по мере уменьшения толщины пленок. Эффект обусловлен действием механических напряжений, вызванных небольшим несоответствием кристаллических параметров материала пленки и подложки, и наблюдается как в случае „растягивающих“, так и в случае „сжимающих“ механических напряжений.

Показано, что косвенный метод количественной оценки КС для пленки, толщиной ~ 12 nm дает завышенные значения кислородного индекса, при этом хорошо работает в случае LSMO-пленок на NdGaO₃-подложках толщиной 25–75 nm.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P.M. Leufke, A.K. Mishra, A. Beck, D. Wang, C. Kubel, H. Hahn, R. Kruk. *Thin Solid Films*, **520**, 5521 (2012). DOI: 10.1016/j.tsf.2012.04.064
- [2] C. Song, I.A. Malik, M. Li, Q. Zhang, L. Wang, R. Chen, R. Zheng, S. Dong, L. Gu, W. Duan, J. Wang, J. Zhang, C.-W. Nan. *Sci. China Mater.*, **62**, 577 (2019). DOI: 10.1007/s40843-018-9344-5
- [3] S. Kumari, N. Mottaghi, C.-Y. Huang, R. Trappen, G. Bhandari, S. Yousefi, G. Cabrera, M.S. Seehra, M.B. Holcomb. *Scientific Reports*, **10**, 3659 (2020). DOI: 10.1038/s41598-020-60343-5
- [4] J.-H. Kim, A.M. Grishin. *Appl. Phys. Lett.*, **87** (3), 033502 (2005). DOI: 10.1063/1.1996845
- [5] Ю.В. Медведев, А.М. Гришин, Ю.М. Николаенко, С.И. Харцев. *ЖТФ*, **72** (1), 117 (2002). [Yu.V. Medvedev, Yu.M. Nikolaenko, A.M. Grishin, S.I. Khartsev. *Tech. Phys.*, **47** (1), 114 (2002). DOI: 10.1134/1.1435899]
- [6] S.I. Khartsev, P. Johnsson, A.M. Grishin. *J. Appl. Phys.*, **87** (5), 2394 (2000). DOI: 10.1063/1.372191
- [7] R. Mbatang, D. Xue, E. Enriquez, R. Yuan, H. Han, P. Dowden, Q. Wang, E. Fohitung, D. Xue, T. Lookman, S.J. Pennycook, A. Chen. *Nanoscale*, **11**, 7364 (2019). DOI: 10.1039/C8NR09693G
- [8] Г.А. Овсянников, А.М. Петржик, И.В. Борисенко, А.А. Климов, В.В. Демидов, С.А. Никитов. *ЖЭТФ*, **135** (1), 56 (2009). [G.A. Ovsyannikov, A.M. Petrzhik, I.V. Borisenko, A.A. Klimov, Yu.A. Ignatov, V.V. Demidov, S.A. Nikitov. *JETP*, **108**, (1), 48 (2009). DOI: 10.1134/S1063776109010075]
- [9] Ю.А. Бойков, В.А. Данилов. *ЖТФ*, **80** (8), 109 (2010). [Yu.A. Boikov, V.A. Danilov. *Tech. Phys.*, **55** (8), 1183 (2010). DOI: 10.1134/S1063784210080177]
- [10] Ю.А. Бойков, М.П. Волков, В.А. Данилов. *Письма в ЖТФ*, **35** (11), 104 (2009). [Yu.A. Boikov, M.P. Volkov, V.A. Danilov. *Tech. Phys. Lett.*, **35** (6), 532 (2009). DOI: 10.1134/S1063785009060157]
- [11] Ю.А. Бойков, В.А. Данилов. *Письма в ЖТФ*, **34** (1), 88 (2008). [Yu.A. Boikov, V.A. Danilov. *Tech. Phys. Lett.*, **34** (1), 40 (2008). DOI: 10.1134/S1063785008010124]
- [12] Г.А. Овсянников, Т.А. Шайхулов, В.А. Шахунув, В.В. Демидов, Н.В. Андреев, А.Е. Пестун, В.Л. Преображенский. *ФТТ*, **59** (11), 2178 (2017). DOI: 10.21883/FIT.2017.11.45057.19k [G.A. Ovsyannikov, T.A. Shaikhulov, V.A. Shakhunov, V.V. Demidov, N.V. Andreev, A.E. Pestun, V.L. Preobrazhenskii. *Physics Solid State*, **59** (11), 2198 (2017). DOI: 10.1134/S1063783417110245]
- [13] L. Yin, C. Wang, Q. Shen, L. Zhang. *Ceramics Intern.*, **46**, 18175 (2020). DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.04.139
- [14] J. Ma, Y. Zhang, L. Wu, C. Song, Q. Zhang, J. Zhang, J. Ma, C.-W. Nan. *MRS Communications*, **6** (4), 354 (2016). DOI: 10.1557/mrc.2016.55
- [15] J.N. Davis, K.F. Ludwig, K.E. Smith, J.C. Woicik, S. Gopalan, U.B. Pal, S.N. Basu. *J. Electrochem. Society*, **164** (10), F3091 (2017). DOI: 10.1149/2.0131710jes
- [16] A. Herklotz, D. Lee, E.-J. Guo, T.L. Meyer, J.R. Petrie, H.N. Lee. *J. Phys.: Condens. Matter*, **29**, 493001 (2017). DOI: 10.1088/1361-648X/aa949b
- [17] L. Yin, C. Wang, Q. Shen, L. Zhang. *RSC Advances*, **6**, 96093 (2016). DOI: 10.1039/C6RA22392C
- [18] Y. Takamura, R.V. Chopdekar, E. Arenholz, Y. Suzuki. *Appl. Phys. Lett.*, **92** (16), 162504 (2008). DOI: 10.1063/1.2908051
- [19] K. Nakamura, M. Xu, M. Klaser, G. Linker. *J. Solid State Chem.*, **156** (1), 143 (2001). DOI: 10.1006/jssc.2000.8974
- [20] L. Malavasi, G. Flor. *J. Phys. Chem. B*, **107** (50), 13880 (2003). DOI: 10.1021/jp0362281
- [21] Ю.М. Николаенко, А.Н. Артемов, Ю.В. Медведев, Н.Б. Эфрос, И.В. Зихарев, И.Ю. Решидова, А.А. Тихий, С.В. Кара-Мурза. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **49** (37), 375302 (2016). DOI: 10.1088/0022-3727/49/37/375302
- [22] Ю.М. Байков, Е.И. Никулин, Б.Т. Мелех, В.М. Егоров. *ФТТ*, **46** (11), 2018 (2004). [Yu.M. Baikov, E.I. Nikulin, B.T. Melekh, V.M. Egorov. *Phys. Solid State*, **46** (11), 2086 (2004). DOI: 10.1134/1.1825554]
- [23] Ю.М. Николаенко. *ФТВД*, **31** (1), 1 (2021).
- [24] Ю.М. Николаенко, А.С. Корнеевец, Н.Б. Эфрос, В.В. Бурховецкий, И.Ю. Решидова. *Письма в ЖТФ*, **45** (13), 44 (2019). DOI: 10.21883/PJTF.2019.13.47958.17743 [Yu.M. Nikolaenko, A.S. Korneevets, N.B. Efros, V.V. Burkhovetskii, I.Yu. Reshidova. *Tech. Phys. Lett.*, **45** (7), 679 (2019). DOI: 10.1134/S1063785019070083]
- [25] Ю.М. Николаенко, А.Б. Мухин, В.А. Чайка, В.В. Бурховецкий. *ЖТФ*, **80** (8), 115 (2010). [Yu.M. Nikolaenko, A.B. Mukhin, V.A. Chaika, V.V. Burkhovetskii. *Tech. Phys.*, **55** (8), 1189 (2010). DOI: 10.1134/S1063784210080189]
- [26] A.J. Millis, T. Darling, A. Migliori. *J. Appl. Phys.*, **83** (3), 1588 (1998). DOI: 10.1063/1.367310
- [27] F. Tsui, M.C. Smoak, T.K. Nath, C.B. Eom. *Appl. Phys. Lett.*, **76** (17), 2421 (2000). DOI: 10.1063/1.126363
- [28] A.-M. Haghiri-Gosnet, J.-P. Renard. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **36** (8), R127 (2003). DOI: 10.1088/0022-3727/36/8/201

- [29] A. Abrutis, V. Plausinaitiene, V. Kubilius, A. Teiserskis, Z. Saltyte, R. Butkute, J.P. Senateur. *Thin Solid Films*, **413** (1–2), 32 (2002). DOI: 10.1016/S0040-6090(02)00352-8
- [30] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura. *Phys. Rev. B*, **51** (20), 14103 (1995). DOI: 10.1103/PhysRevB.51.14103
- [31] Y. Feng, K. Jin, L. Gu, X. He, C. Ge, Q. Zhang, M. He, Q. Guo, Q. Wan, M. He, H. Lu, G. Yang. *Scientif. Reports*, **6**, 22382 (2016). DOI: 10.1038/srep22382
- [32] J.Z. Sun, D.W. Abraham, R.A. Rao, C.B. Eom. *Appl. Phys. Lett.*, **74** (20), 3017 (1999). DOI: 10.1063/1.124050