

## ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ОКСИДНЫЕ ПЛЕНКИ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ИЗ ХИМИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

Ю.Я. Томашпольский, руководитель Научно-исследовательского центра

ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я. Карпова

e-mail: tomash@cc.nifhi.ac.ru

**С**делан краткий обзор исследований в области пленочного материаловедения функциональных оксидов (высокотемпературных сверхпроводников, сегнетоэлектриков, пьезо- и пироэлектриков, абразивов), синтезируемых в рамках химических технологий. Описана аппаратура, дана общая схема процессов синтеза, рассмотрены стадии фазообразования, наноструктурные превращения, приведены функциональные характеристики ряда пленочных материалов.

The article presents a brief review of research in the field of film material science of functional oxides (high-temperature superconductors, ferroelectrics, piezoelectrics and pyroelectric, abrasives) synthesized in the context of chemical engineering. The apparatus is described, the general scheme of the synthesis processes is presented, the stages of phase formation and nanostructural transformations are considered, the functional characteristics of a number of film materials are given.

**Ключевые слова:** пленочное материаловедение, оксидные пленки, химические растворы, фазообразование, наноструктурные превращения.

**Key words:** film material science, oxide films, chemical solutions, phase formation, nanostructural transformations.

### ВВЕДЕНИЕ

Пленочные материалы имеют особое значение в развитии цивилизации, основанной на высоких технологиях. Функциональные пленки обеспечили крупномасштабную компьютеризацию, спутниковое и кабельное телевидение, космические системы связи и навигации, экологический мониторинг, преобразование солнечной энергии, решение многих медицинских проблем, непрерывное качественное расширение рынка бытовой электроники. Закономерно, что открытие новых свойств веществ приводило в дальнейшем к практическому использованию этих свойств в пленочных материалах. Изучение оптических свойств диэлектриков привело к использованию тонких слоев в качестве просветляющих покрытий в интерференционных фильтрах. Электрохромные и фотохромные свойства кристаллов применяются в пленочных дисплеях. Полупроводниковые кристаллические транзисторы и диоды вытесняются пленочными активными элементами. Магнитные свойства керамических ферритов как ячеек памяти используются в тонких пленках. Сегнетоэлектрические материалы в виде пленок применяются для получения управляемых электрическим полем конденсаторов, элементов памяти, высокочувствительных элементов в пиро- и пьезоэлектрических детекторах, электромеханических устройствах. В опто- и акустоэлектронике кристаллы заменяются пленками, на базе которых созданы оптические затворы, волноводы, модуляторы света, генераторы поверхностных акустических волн. Применение высокотемпературных сверхпроводников сразу началось с пленочных материалов как детекторов магнитных полей, элементов линий задержки, фильтров, антенн, полевых экранов, кабельных и обмоточных лент. Уникальными достоинствами функциональных пленочных материалов являются микро- и наноминиатюризация, высокие чувствительность и быстродействие, снижение управляющих полей и рабочих напряжений, расширение рабочих диапазонов, энергетическая экономичность.

Среди различных классов материалов оксиды, в том числе сложные, обладают разнообразным набором особых функциональных свойств (электрофизических, электрохимических, оптических, механических и др.), что делает эти вещества основой для синтеза многих пленочных материалов.

Существует значительное количество методов получения пленок, однако немногие из них являются достаточно технологичными для широкомасштабного промышленного использования. В этом ряду важное место занимают химические методы синтеза, в которых чаще всего применяются металлоорганические растворы [1]. Эти методы не требуют сложного дорогостоящего вакуумного оборудования, обеспечивают высокую гомогенность химического состава, возможность получения многокомпонентных покрытий заданной стехиометрии на подложках большой площади и сложных форм. Исходные растворы (прекурсоры) отличаются высокой чистотой, стабильны при хранении, их использование позволяет снизить температуру синтеза пленок и тем самым ослабить диффузионные процессы и взаимодействие с подложкой. Процесс роста пленки уверенно контролируется концентрацией растворов и количеством слоев, осажденных на подложки. В качестве исходных применяются растворы солей органических кислот, таких как ацетаты, метакрилаты, трифторацетаты, цитраты, нафтенаты, лауриаты и др. в различных растворителях, например, в диметилацетамиде (ДМАА), толуоле, гексане, хлороформе и т.д. [2].

В данном обзоре в рамках химических технологий, основанных на осаждении из химических растворов, описана аппаратура, приведены общие схемы процессов синтеза, рассмотрены стадии фазообразования, наноструктурные превращения. На отдельных примерах показаны функциональные характеристики пленочных оксидных материалов: высокотемпературных сверхпроводников, сегнетоэлектриков, пьезо- и пироэлектриков, абразивов.

## I. АППАРАТУРА В ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЯХ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК

К химическим методам синтеза функциональных оксидных пленок относятся методы спрей-пиролиза (аэрозольного распыления раствора) [3], металлоорганического осаждения (погружения в раствор [4], накапливания раствора [5]) и ряд других. Основой указанных методов является предварительное получение прекурсоров – исходных химических веществ в виде разбавленных растворов, чаще всего солей органических кислот, содержащих компоненты целевой пленки.

Как пример на рис. 1 показана схема выполненной из стекла установки для пневматического спрей-пиролиза. В качестве газа-носителя для получения аэрозоля используется сжатый воздух. В системе воздухопровода создается разрежение, в результате чего в систему засасывается раствор прекурсора, который поступает в сепараторную камеру, где образуется аэрозоль. Избыточное давление образует на выходе из камеры аэрозольный поток, который осаждается на нагретую до 120-160°C подложку.

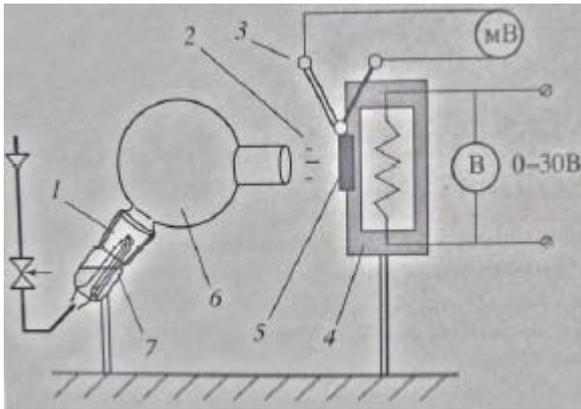


Рис. 1. Схема выполненной из стекла установки для пневматического спрей-пиролиза.

Установка обеспечивает улавливание наиболее крупных аэрозольных капель размером свыше 100 мкм. Концентрация рабочего раствора составляет десятые доли процента, расход раствора на нанесение одного слоя – порядка 10 мл, расстояние от выходного отверстия до подложки составляет несколько см. Для получения многослойного покрытия используется аналогичный повторный процесс нанесения. Далее проводится отжиг осадков в программируемых печах с системой автоматического регулирования, позволяющей поддерживать и изменять температуру во времени по линейному закону с точностью до  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Высокотемпературные отжижки в специальных газовых средах осуществляются в кварцевых колбах.

Схема установки для метода погружения в раствор дана на рис. 2.

Подложки находятся в кварцевых контейнерах с донными отверстиями для заполнения реагентами для очистки подложек, либо рабочим раствором. Контейнеры размещены на плат-

формах, перемещаемых в вертикальном направлении реверсивным двигателем. Движение платформы осуществляется в режиме погружение – извлечение в систему колб, содержащих реагенты для очистки подложек, либо рабочий раствор.

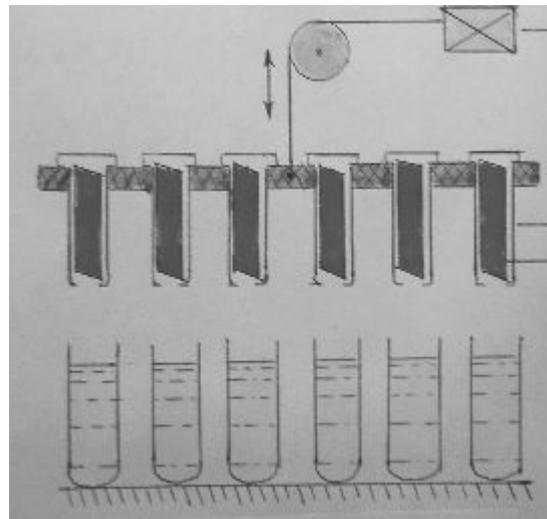


Рис. 2. Схема установки для метода погружения в раствор.

После испарения раствора и высыхания слоя жидкости на подложке производятся отжижки.

## II. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ СИНТЕЗЕ ИЗ РАСТВОРОВ

На рис. 3 показана схема химического процесса получения пленок методом спрей-пиролиза на примере сверхпроводящей пленки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [6].

Для очистки от механических примесей монокристаллические подложки обрабатываются ультразвуком в течение 15-20 мин, после чего промываются диэтиловым эфиром, *n*-гексаном и дистиллированной водой.

Рабочий раствор прекурсора получали следующим образом. Использовали очищенные исходные реагенты: *n*-гексан, уксусную и метакриловую кислоты, диметилацетамид (ДМАА) квалификации «ч» и «хч», имеющие физико-химические характеристики, соответствующие стандартным. К смеси ацетатов иттрия, бария и меди, взятых в соотношениях 1:2:3, приливали 10-ти кратный избыток метакриловой кислоты в количестве 27 мл. Гомогенную смесь метакрилатов иттрия, бария и меди реакцией переацидирования соответствующих ацетатов в среде метакриловой кислоты в качестве растворителя получали в одну стадию. Реакцию проводили при  $\approx 100^\circ\text{C}$  при постоянном перемешивании в течение 18 ч до полного растворения осадка и образования прозрачного раствора. Уксусную и метакриловую кислоты удаляли в вакууме, затем образовавшиеся метакрилаты нагревали до 90–95°C до образования вязкой стекловидной массы, которую переносили в высоковакуумную установку и при  $\approx 2 \cdot 10^{-1}$  Па доводили до постоянной массы. Смесь метакрилатов растворяли в ДМАА, в результате получали рабочий раствор с концентрацией 0.5% мас.

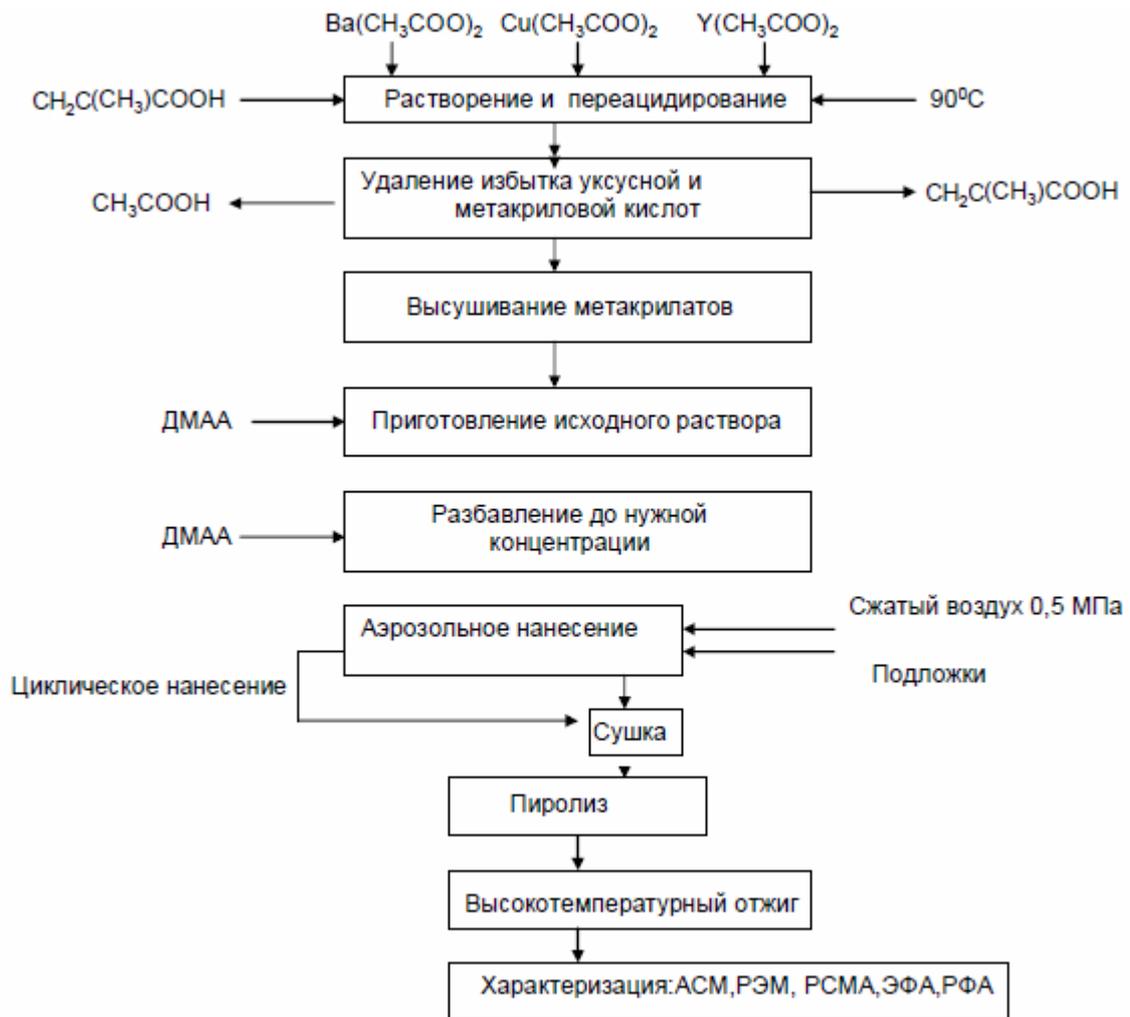


Рис. 3. Схема химического процесса получения сверхпроводящей пленки  $YBa_2Cu_3O_7$  методом спрей-пиролиза. Методы характеристики: АСМ – атомно-силовая микроскопия; РЭМ – растровая электронная микроскопия, РСМА – рентгеноспектральный микроанализ; ЭФА – электронно-фазовый анализ; РФА – рентгенофазовый анализ.

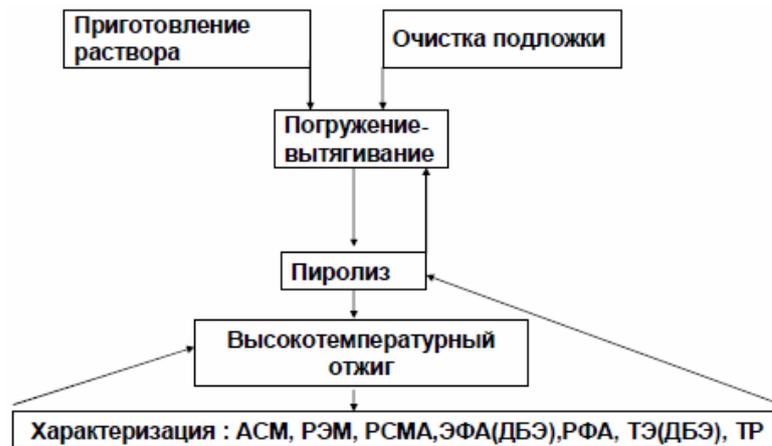


Рис. 4. Общая схема химического процесса получения пленок методом погружения в раствор, включая пленки на металлических лентах. Методы характеристики: ЭФА(ДБА) – электронно-фазовый анализ путем дифракции быстрых электронов; ТЭ(ДБА) – текстур-электронография путем дифракции быстрых электронов; ТР – текстур-рентгенография.

На рис. 4 изображена общая схема получения пленок путем погружения подложек в предварительно синтезированный рабочий раствор.

### III. СТАДИИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В ПЛЕНКАХ

Исследования эволюции формирования фаз пленок функциональных сложных оксидов, получаемых из химических растворов, является важным этапом разработки пленочных технологий, направленным на оптимизацию свойств.

Процессы фазообразования были исследованы в пленках ВТСП  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ , полученных из растворов метакрилатов металлов [7, 8]. В дальнейшем эти процессы изучали в пленках  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [9]. Показано наличие трех стадий формирования пленок: жидкофазной, пиролизической и высококристаллической. Эти стадии имеют место независимо от исходного раствора и способа нанесения прекурсора на подложку: пульверизации аэрозолей, погружения в раствор, накапывания раствора и т.п.

**Жидкокристаллическая стадия ( $t_{\text{комн}}-300^\circ\text{C}$ ).** После испарения растворителя покрытия представляют собой соли органических кислот, содержащие целевые компоненты.

Морфология жидкофазной стадии характеризуется высохшими микро- и наноформами – каплеобразными, обычно уплощенными образованиями в виде отдельных либо соединенных гранул, причем иерархия форм имеет сложный характер, когда субструктура микрогранул размером до 0.5 мкм состоит из наногранул размером до 100 нм (рис. 5, слева).

Размеры микрогранул обуславливаются как условиями нанесения (тип генератора аэрозоля – ультразвуковой или пневматический, скорость потока, чистота подложки), так и концентрацией, вязкостью и величиной поверхностного натяжения рабочего раствора. На монокристаллических подложках расположение микрогранул может быть ориентированным, что определяется структурой подложки. Размеры наногранул предположительно опре-

деляются размерами кластеров сложных органических молекул в растворе, поэтому, независимо от способа нанесения растворов, имеют примерно одинаковые латеральные размеры в  $50\div 100$  нм, что согласуется с более ранними исследованиями системы Bi-Sr-Ca-Cu-O [7].

Рентгенографическое исследование осадков показывает отсутствие дифракционных максимумов, при этом наблюдается монотонное возрастание фона в сторону малых углов рассеяния, то есть, на данной стадии имеет место ближний порядок, характерный для переохлажденной жидкости (рис. 5, слева).

**Пиролизическая стадия ( $350-550^\circ\text{C}$ ).** Пиролизическая стадия в рамках химической кинетики представляет собой процесс разрыва связей сложных органических молекул, включающих целевые металлы, при этом энергии связей различны, и с ростом температуры отжига связи разрываются не одновременно, так что химические реакции формирования оксидов происходят по мере высвобождения металлов от органических продуктов, уходящих из зоны реакции в виде  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

С точки зрения физико-химии синтеза эта стадия характеризуется последовательным образованием наночастиц оксидов и промежуточными реакциями между ними. Так как эти процессы начинаются, когда наногранулы отделены друг от друга границами застывшей капли, то реакция рекристаллизации идет внутри гранулы и только потом, при дальнейшем повышении температуры – между гранулами.

На данной стадии морфология структуры выражается в наличии плоских гранул с вариацией размеров от нескольких сотен нанометров до нескольких микрометров в основании гранулы и высотой от десятков до сотен нанометров (рис. 5, в центре). Эти величины в процессе пиролиза остаются практически неизменными во всем интервале температур. Следует отметить, что на пиролизической стадии остаются такие формы, как отдельные частицы, купола и т.п., характерные для жидкофазной стадии.

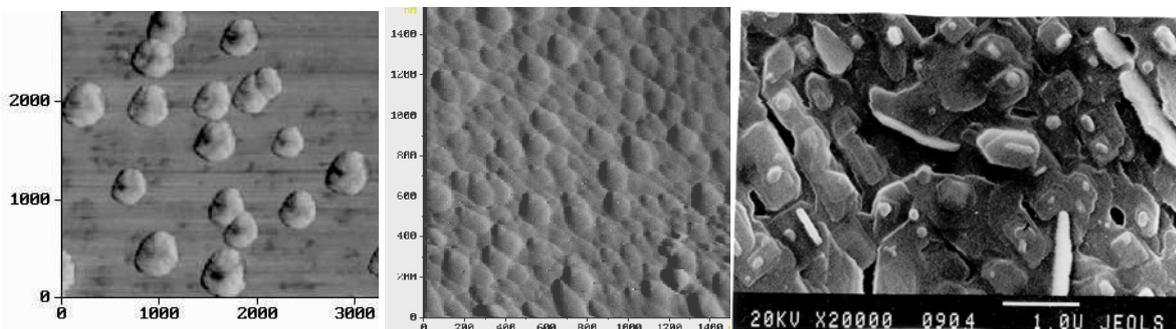


Рис. 5. Микрофотографии однослойного полуфабриката пленки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  на жидкофазной стадии после отжига при  $250^\circ\text{C}$  (слева, масштаб по осям X, Y в нм), многослойного полуфабриката пленки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  на пиролизической стадии после отжига при  $350^\circ\text{C}$  (в центре, масштаб по осям X, Y в нм, размер изображения по осям X=Y=1.5 мкм), полученные на атомно-силовом микроскопе, и микрофотография эпитаксиальной пленки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  на высококристаллической стадии после отжига при  $880^\circ\text{C}$  (справа), полученная на растровом электронном микроскопе. Подложка – алюминат лантана.

Рентгенофазовый анализ пленок после отжигов в интервале температур от  $350$  до  $550^\circ\text{C}$

показывает наличие размытых максимумов, которые уменьшаются с ростом температуры отжига и

становятся неразличимыми на уровне фона. Из этого можно сделать вывод, что процесс кристаллизации происходит с образованием промежуточных фаз. Можно также утверждать, что до температур отжига 450–550°C размер областей когерентного рассеяния в нанокристаллах оксидов не превышает 50 нм (рис. 5в центре).

*Высококристаллическая стадия (>600°C).* Изменение характера морфологии пленок наблюдается после отжига при температурах свыше 800°C. На этой стадии возникают ориентированные пластинчатые кристаллы прямоугольной формы, расположенные параллельно подложке, размеры их составляют несколько мкм, толщина – 15–20 нм (рис. 5, справа). Дифрактограммы пленок показывают наличие высококристаллической ориентированной структуры с текстурой типа [001], фазовый анализ устанавливает содержание в пленках целевой фазы, в данном случае  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

Высококристаллическая стадия включает завершение реакций целевой фазы и рекристаллизационные процессы, которые имеют две особенности: разрушение границ наногранул при образовании целевой фазы и ориентационное влияние подложки на рост зерен целевой фазы.

На дифрактограмме  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , снятой с отожженного при температуре 850°C образца (рис. 5, справа), видны сильные пики, отвечающие отражениям (103), (013), (110), (005), (014), (113) целевой фазы. Очевидно, что о начале заметной кристаллизации целевого соединения можно говорить только при температурах выше 700°C.

Основываясь на результатах дифракционных исследований, можно сказать, что, несмотря на подобный кристаллическим зернам вид, наногранулы имеют аморфное строение. Только при значительном повышении температуры и переходе в область высококристаллической стадии происходит полное освобождение от органической части. Это приводит к увеличению диффузионной подвижности компонентов, что способствует твердофазным реакциям и дает начало росту кристаллических зародышей. При дальнейшем повышении температуры происходит рекристаллизация, в которой немаловажную роль играет подложка, ориентируя разрастающиеся кристаллиты параллельно плоскости подложки. Таким образом, чешуеподобные формы кристаллитов формируются в начале высококристаллической стадии, а при повышении температуры отжига они переходят в ориентированные пластинчатые формы.

#### IV. ПРИМЕРЫ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ХИМИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

##### 1. Сверхпроводящие (ВТСП) пленки

Применяются в качестве детекторов магнитных полей, элементов линий задержки, фильтров, антенн, защитных полевых экранов [10]. Особенно перспективны пленки ВТСП в качестве покрытий на лентах в линиях электропередач с

нулевыми потерями энергии и обмотках кабельных и обмоточных лент [11].

Основными параметрами функциональных свойств являются температура сверхпроводящего перехода, температурный интервал перехода, критический ток.

В работе [6] на подложке алюмината лантана методом спрей-пиролиза получены ВТСП-пленки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  толщиной в несколько микрометров. Концентрация раствора метакрилата составляла 0.25% мас. Режим окончательного отжига: температура отжига 930°C, продолжительность 30 ч в атмосфере кислорода. В итоге температура критического перехода составляла 94 К, температурный интервал перехода 9 К. Такие пленки вполне приемлемы для применений в слаботочной электронике. Для использования пленок ВТСП в линиях электропередач с нулевыми потерями энергии, кроме высоких критических температур, необходимо высокое значение критического тока  $J_c$ . Это достигается оптимизацией параметров технологии нанесения. В пленках  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  на подложке алюмината лантана авторам [12] удалось получить значение  $J_c = 1.6 \cdot 10^6$  А/см<sup>2</sup>.

В работе [13] проведен детальный анализ условий оптимизации осаждения из растворов трифторацетатов. Для синтеза качественных пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  необходима однородность пленки на стадиях осаждения из раствора с регулировкой его вязкости, низкая скорость пиролиза и оптимизация ростовых температур. На подложках титаната стронция и алюмината лантана толщиной порядка 0.2 мкм при давлении кислорода 0.02 МПа и влажности 7.2% после отжига 830°C получены значения  $J_c = 3.2 \cdot 10^6$  А/см<sup>2</sup> при 77 К и  $2.7 \cdot 10^7$  А/см<sup>2</sup> – при 5 К.

Разработаны технологии нанесения ВТСП пленок непосредственно на металлические ленты с промежуточными барьерными слоями. Например, в [14] выращена пленка  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  на никелевой ленте с буфером из оксида церия в атмосфере кислорода толщиной 0.24 мкм с критическим током  $J_c = 2.5 \cdot 10^6$  А/см<sup>2</sup> при 77 К.

##### 2. Сегнетоэлектрические (пиро- и пьезоэлектрические) пленки

Применяются в качестве высокоемких конденсаторов, управляемых электрическим полем, в качестве элементов памяти, высокочувствительных элементов в пиро- и пьезоэлектрических детекторах, электромеханических устройствах [15].

Основными параметрами функциональных свойств являются диэлектрическая проницаемость, тангенс диэлектрических потерь, пиро- и пьезокоэффициенты, температура фазового перехода в параэлектрическую область, петля диэлектрического гистерезиса, коэффициент управляемости диэлектрической проницаемости.

Так, осаждением из растворов карбоксилатов получены сегнетоэлектрические пленки твердых растворов титанатов бария-стронция толщиной 2–3 мкм на платиновой подложке [16]. Электрофизические свойства полученных пленок на частоте 1 кГц

составляли: температура Кюри 15–16°C, диэлектрическая проницаемость при комнатной температуре >1000, тангенс диэлектрических потерь 0.04–0.06 в интервале температур 1–100°C, коэффициент управляемости в постоянном электрическом поле в интервале температур 36–42°C составлял 1.6. В работе [17] методом аэрозольного осаждения из растворов карбоксилатов рассмотрено получение сегнетоэлектрических пленок цирконата-титаната свинца  $Pb_{0.6}Zr_{0.4}O_3$  толщиной 0.5–1.5 мкм на платиновой подложке. Пленки имели высокие сегнетоэлектрические характеристики, приемлемые для вышеупомянутых применений: температуру Кюри 360–460°C, максимальную диэлектрическую проницаемость в точке перехода 1750, тангенс диэлектрических потерь 0.02 на частоте 1 кГц при  $t_{комн}$ , максимальное значение спонтанной поляризации 18 мкК/см<sup>2</sup>, остаточную поляризацию 15 мкК/см<sup>2</sup> на частоте 50 Гц, коэрцитивную силу 42–120 кВ/см.

### 3. Гетероструктуры сегнетоэлектрик – сверхпроводник

Большой интерес для микроэлектроники и вычислительной техники представляют пленочные гетероструктуры сегнетоэлектрик – высокотемпературный сверхпроводник. Эти структуры находят применение в узкополосных СВЧ-фильтрах [18], линиях задержки, фазовращателях на частотах до сотен ГГц, в плазменных дисплеях [19], в резонаторах и передающих линиях [20], в ячейках памяти и других элементах функциональной микроэлектроники [21]. Для реализации перспектив успешного применения гетероструктур необходимо решить серьезные технологические проблемы совместимости слоев.

Методом аэрозольного осаждения из растворов ацетатов и метакрилатов на платиновой подложке получена гетероструктура Pt (подложка)/ $Ba_{0.7-0.8}Sr_{0.3-0.2}TiO_3$  (сегнетоэлектрик)/ $SrTiO_3$  (барьер)/ $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$  (сверхпроводник), в

которой температуры сегнетоэлектрического и сверхпроводящего переходов составляли, соответственно, 290 и 75 К [22]. Показана эффективность пленки титаната стронция как буферного слоя. Сформирована гетероструктура  $LaAlO_3$  (подложка)/ $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$  (сверхпроводник)/ $ZrO_2$  (барьер)/ $Pb(Ti_{0.6}Zr_{0.4})O_3$  (сегнетоэлектрик), описанная в работе [23], в которой все пленки выращены путем капельного циклического осаждения растворов карбоксилатов. Температура сверхпроводящего перехода составляла 80 К, температура сегнетоэлектрического перехода (точка Кюри) 638 К, величина диэлектрической проницаемости в этой точке равна 2000, диэлектрические потери имеют значение 0.03.

### 4. Абразивные пленки

В различных областях техники находят применение абразивные свойства кристаллического оксида алюминия в виде электрокорунда [24].

Расширение области применения электрокорундовых покрытий, в частности, в виде гибких абразивных лент для нужд стоматологии, делает необходимым поиск способов синтеза пленочных абразивных материалов на многократно используемых носителях. В частности, получены покрытия из оксида алюминия на железо-никелевых фольгах из растворов ацетилацетонатов алюминия с последующим пиролизом и окончательным отжигом при 1450°C в вакууме с использованием резистивного тепла и контролем температуры отжига по пирометрической шкале [25]. Пленки толщиной в несколько десятков микрометров имели средний размер зерен порядка 5 мкм. Оценку абразивных свойств производили путем шлифования естественного зубного материала с контролируемой нагрузкой и наблюдением в оптическом микроскопе. Обнаружено значительное абразивное воздействие на зубную эмаль, при этом адгезионные свойства пленок остаются достаточно высокими.

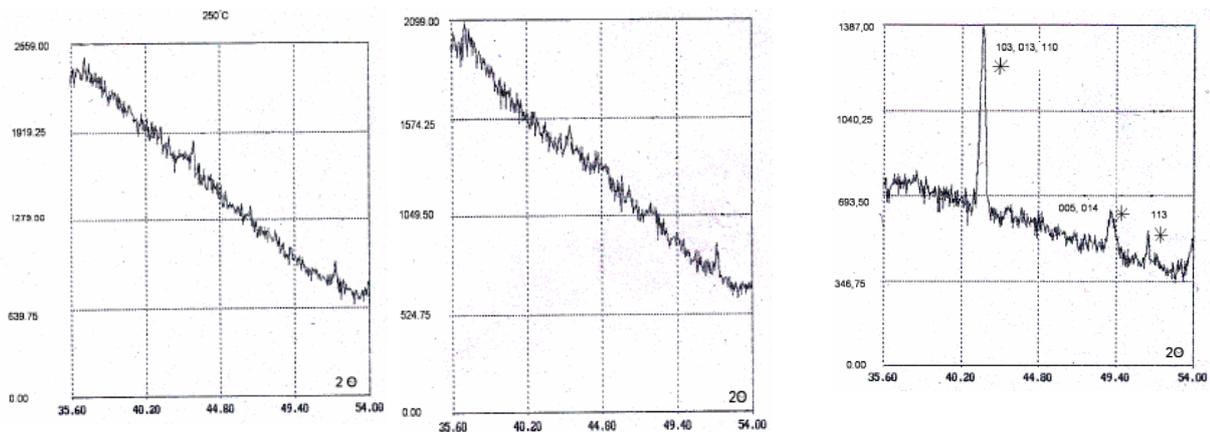


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы полуфабриката пленки  $YBa_2Cu_3O_7$  после отжига при 250°C (слева), после отжига при 450°C (в центре) и после отжига при 850°C (справа).  
Ось X – угол рассеяния, ось Y – интенсивность рассеяния. Подложка – алюминат лантана.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Адрианова Т.Н., Захаров Л.А., Холькин А.Н. ВТСП-пленки из органических растворов // Электронная промышленность. 1996. № 2. С. 45–75.
2. Вайсберг А., Проскауэр Э., Ридлин Дж., Туис Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. – М.: Изд.-во иностр. лит., 1958. 520 с.
3. Jergel M. Synthesis of high-Tc superconducting films by deposition from an aerosol // Supercond. Sci. Technol. 1995. V. 8. P. 67–78.
4. Takeshi A., Izumi H. Review of a chemical approach to  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  coated superconductors-metalorganic deposition using trifluoroacetates // Supercond. Sci. Technol. 2003. V. 16. P. R71–R94.
5. Takayashi Y., Aoki Y., Hasegawa T. Preparation of YBCO coated conductor on metallic tapes using MOD process // Physica C. 2004. V. 412-414. P. 905–909.
6. Томашпольский Ю.Я., Рыбакова Л.Ф., Федосеева О.В., Носкова И.А., Меньших С.А. Сверхпроводящие пленки иттрий-бариевого купрата с  $T_c=94\text{K}$ , полученные методом спрей-пиролиза растворов метакрилатов // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 1. С. 75–80.
7. Томашпольский Ю.Я., Садовская Н.В., Варшавский М.В., Павлова С.Ю. Фазообразование в пленках  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ , получаемых из растворов метакрилатов // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 9. С. 1098–1105.
8. Томашпольский Ю.Я., Садовская Н.В. Наномасштабные особенности морфологии в эволюции структуры пленок ВТСП из металлоорганических аэрозолей // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 6. С. 1091–1098.
9. Томашпольский Ю.Я., Рыбакова Л.Ф., Садовская Н.В., Холопова С.Ю., Борисов Ю.В. Наноструктурные особенности фазообразования в структурах  $\text{LaAlO}_3$ ,  $(\text{Ni} - \text{W}) - \text{CeO}_2$ ,  $\text{LaAlO}_3 - \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $(\text{Ni} - \text{W}) - \text{CeO}_2 - \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , полученных осаждением из металлоорганических растворов. Часть 2.  $\text{LaAlO}_3 - \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $(\text{Ni} - \text{W}) - \text{CeO}_2 - \text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  // Неорган. материалы (принята к печати).
10. Томашпольский Ю.Я., Кочетов А.К. Пленки и поверхность оксидных сегнетоэлектриков и сверхпроводников. Обзорная информация. – М.: Науч.-исслед. институт технико-экономических исследований, 1989. 132 с.
11. Larbalestier D., Gurevich A., Feldmann D.M., Polyanskii A. High-Tc superconducting materials for electric power applications // Nature. 2001. V. 414. P. 368–377.
12. Izumi T., Honjo T., Tokunaga Y., Fuji H., Teranishi R., Iijima Y., Saitoh T., Nakamura Y., Shiohara Y. High-Jc YBCO coated conductors by metal organic deposition method using trifluoroacetates // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2003. V. 13. P. 2500–2503.
13. Castano O., Cavallaro A., Pallau A., Gonzalez J. C., Rossell M., Puig T., Sandiumenge F., Mestres N., Pinol S., Pomar A., Obradors X. High quality  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  thin films grown by trifluoroacetates metalorganic deposition // Supercond. Sci. Technol. 2003. V. 16. P. 45–53.
14. Takeshi A., Toyotaka Y., Haruhiko K. High-Jc  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  films on metal tapes by the metalorganic deposition method using trifluoroacetates // Supercond. Sci. Technol. 2002. V. 15. P. L1–L3.
15. Томашпольский Ю.Я. Пленочные сегнетоэлектрики. – М.: Радио и связь, 1984. 120 с.
16. Томашпольский Ю.Я., Голикова Ю.В., Рыбакова Л.Ф. Сегнетоэлектрические пленки твердого раствора  $(\text{Ba}_{0.7-0.8}\text{Sr}_{0.2-0.3})\text{TiO}_3$ , полученные осаждением из растворов карбоксилатов // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. № 9. С. 1122–1125.
17. Томашпольский Ю.Я., Рыбакова Л.Ф., Лунина Т.В., Федосеева О.В., Прутченко С.Г., Меньших С.А. Сегнетоэлектрические пленки цирконата-титаната свинца, полученные методом аэрозольного осаждения и пиролиза карбоксилатов // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 5. С. 596–604.
18. Белявский П.Ю., Никитин А.А., Карманенко С.Ф., Семенов А.А. Слоистый феррит-сегнетоэлектрический резонатор с электрическим и магнитным управлением // Изв. СПб ГЭТУ «ЛЭТИ» (Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета). 2008. Вып. 6. С. 24–28.
19. Abbas F., Gallop J.S., Landham C.D. Ferroelectric microwave shifter // Cryogenic. 1997. V. 37. P. 681–684.
20. Бойков Ю.Ф., Иванов З.Г., Клаесон Т. Эпитаксиальные гетероструктуры сверхпроводник-сегнетоэлектрик для настраиваемых СВЧ-элементов // Физика твердого тела. 1997. Т. 39. № 2. С. 222–227.
21. Cao L.X., Xu Y., Zhao B.R. Synthesis and properties of ferroelectric/high temperature superconductors integrated films // Chin. Sci. Bull. 1996. V. 41. P. 371–374.
22. Садовская Н.В., Томашпольский Ю.Я., Рыбакова Л.Ф., Муранова О.А., Прутченко С.Г. Гетероструктура  $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3/\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  с барьерным слоем  $\text{SrTiO}_3$  // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 11. С. 1376–1381.
23. Томашпольский Ю.Я., Рыбакова Л.Ф., Садовская Н.В., Живарева Ю.В., Ванина А.В., Прутченко С.Г. Состав, микроструктура, сверхпроводящие и сегнетоэлектрические свойства слоистых структур  $\text{Bi}-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}/\text{Pb}-\text{Ti}-\text{Zr}-\text{O}$  // Неорган. материалы. 2003. Т. 39. № 7. С. 863–871.
24. Готра З.Ю. Технология микронных устройств: справочник. – М.: Радио и связь, 1991. 528 с.
25. Томашпольский Ю.Я., Голикова Ю.В., Рыбакова Л.Ф. Пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на металлических фольгах, полученные из суспензий и растворов // Неорган. материалы. 2002. Т. 38. № 4. С. 454–457.