

A
Б 825

На правах рукописи

БОРИСОВА Екатерина Александровна

КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ОТЖИГЕ ТОНКИХ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

Специальность 01.04.07. – физика твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико–математических наук

Научная библиотека
Уральского
Государственного
Университета

Екатеринбург
2000

Работа выполнена в отделе оптоэлектроники и полупроводниковой техники НИИ физики и прикладной математики при Уральском ордена Трудового Красного Знамени государственном университете им. А.М. Горького.

Научный руководитель –

доктор физико-математических наук, профессор
В.Я. Шур

Официальные оппоненты –

доктор физико-математических наук, профессор
С.Ф. Борисов

кандидат физико-математических наук, доцент
В.Ю. Колосов

Ведущее учреждение –

Уральская государственная
лесотехническая академия

Защита состоится « 11 » мая 2000 г. в 15.00 часов на заседании диссертационного совета Д063.78.07 по защите докторских диссертаций в Уральском государственном университете им. А.М. Горького (620083, г. Екатеринбург, К-83, пр. Ленина 51, комн. 248).

С диссертационной работой можно ознакомиться в библиотеке Уральского государственного университета.

Автореферат разослан « 10 » апреля 2000 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических наук,
профессор



Н.В. Баранов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последнее десятилетие особое внимание уделяется исследованию физических характеристик и методов получения сегнетоэлектрических пленок в связи с расширением применения интегральных схем, содержащих сегнетоэлектрики (интегральные сегнетоэлектрики). Основной технологической проблемой является создание тонкопленочных сегнетоэлектрических конденсаторов с заданными свойствами, которые необходимы, в частности, для изготовления энергонезависимой памяти со сверхвысокой плотностью записи информации.

Пленки, нанесенные методами золь-гель и лазерного напыления, являются аморфными или, как в случае цирконата-титаната свинца $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), находятся в кристаллической фазе, не обладающей сегнетоэлектрическими свойствами. Поэтому для кристаллизации и получения необходимой фазы пленку подвергают дополнительному отжигу при высокой температуре. Показано, что наилучшие результаты удастся получить при кратковременном отжиге с быстрым разогревом. Известно, что параметры пленок сильно зависят от неконтролируемых деталей этого быстрого процесса (длительностью несколько десятков секунд). В этой связи исследования кинетики кристаллизации и фазовых превращений исключительно важны для создания сегнетоэлектрических пленок.

Кроме того, исследования сверхбыстрых фазовых превращений в сильно неравновесных системах представляют собой важную научную проблему.

К моменту начала выполнения работы единственным методом изучения кинетики фазового превращения являлось рентгенографическое исследование в процессе отжига [1]. Однако длительное время, необходимое для измерений, не позволяет использовать этот метод для изучения быстрого отжига. Таким образом, только создание нового метода открывает возможности непосредственно в процессе отжига изучать кинетику кристаллизации и фазовых превращений.

Цель и задачи работы

Целью работы являлось исследование кинетики кристаллизации и фазовых превращений непосредственно в процессе термического отжига тонких пленок с использованием упругого рассеяния света.

Для реализации поставленной цели были решены следующие задачи:

- создание экспериментальной установки для измерения параметров рассеянного света при отжиге пленок,

- исследование изменения морфологии поверхности при кристаллизации аморфных пленок модельного сегнетоэлектрика германата свинца $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ (PGO),

- измерение характеристик упругого рассеяния света при отжиге с быстрым нагревом для выявления кинетики фазового превращения пироксид-перовскит в пленках PZT и кристаллизации пленок титаната бария стронция $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ (BST),

- выявление связи между изменением параметров рассеянного света и формированием кристаллической текстуры пленок на примере PZT на основании комплексных экспериментальных исследований,

- исследование влияния текстуры подложки на формирования текстурованного перовскита в пленках PZT.

Объекты исследования. В качестве модельного материала для отработки методов изучения кинетики кристаллизации аморфных пленок с помощью рассеяния света был выбран одноосный сегнетоэлектрик германат свинца $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ (PGO). Это хорошо изученный сегнетоэлектрик, который может быть легко получен в аморфном состоянии и кристаллизуется при сравнительно низких температурах.

Исследования кинетики кристаллизации в BST были стимулированы тем, что, обладая большой диэлектрической проницаемостью, он является основным кандидатом для создания элементов динамической памяти (DRAM) новых поколений.

Основное внимание уделялось исследованию кинетики фазового превращения пироксид-перовскит, а также формирования текстуры в пленках PZT. Значительный практический интерес этих исследований обусловлен возможностью использования PZT в широком круге интегральных устройств, особенно для создания элементов энергонезависимой памяти.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- впервые изучена кинетика кристаллизации и фазового превращения в пленках непосредственно в процессе быстрого термического отжига благодаря использованию метода упругого рассеяния света,

- впервые определены энергии активации процесса кристаллизации в PGO и фазового превращения пироксид-перовскит в PZT из температурных зависимостей интенсивности рассеянного света при различных скоростях нагрева,

- впервые установлена связь между параметрами рассеяния света и рентгеноструктурными характеристиками при фазовом превращении пироксид-перовскит в пленках PZT,

- определены основные параметры, характеризующие кинетику кристаллизации пленок BST.

Практическая ценность. Разработана и апробирована оригинальная методика исследования кинетики кристаллизации аморфных пленок и фазовых превращений в тонких пленках, которая может быть использована для оптимизации технологий изготовления тонких пленок с заданными характеристиками.

На защиту выносятся:

1. Использование методики измерения интегральной и угловой зависимости интенсивности света, отраженного от поверхности пленок непосредственно в процессе отжига для исследования кинетики кристаллизации и фазовых превращений в тонких пленках.
2. Применение модифицированной формулы Колмогорова – Аврами для описания процесса кристаллизации и фазовых превращений при изотермическом отжиге и постоянной скорости нагрева.
3. Использование кластерного анализа для описания кинетики кристаллизации как фазового перехода перколяционного типа.
4. Обнаружение связи между изменением параметров света рассеянного поверхностью пленок и рентгенографических характеристик при фазовом переходе пирохлор–перовскит в пленках PZT и при кристаллизации пленок BST.
5. Варианты кинетики фазового превращения при быстром высокотемпературном термическом отжиге в пленках PZT с различной температурой пиролиза.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались на IX-ом Международном симпозиуме по применению сегнетозлектриков (ISAF IX, 1994, University Park, PA, USA), на VII-ом, XI-ом и XII-ом международных симпозиумах по Интегральным сегнетозлектрикам (ISIF VII, 1995 и ISIF XI, 1999, Colorado Springs, CO, USA, ISIF XII, 2000, Aachen, Germany), на I-ой Азиатской конференции по Сегнетозлектрикам (AMF I, 1995, Xi'an, China), на Осенних конференциях Общества Материаловедения (MRS FM, 1995, 1996, 1997 и 1998, Boston, MA, USA), на Весенних конференциях Общества Материаловедения (MRS SM, 1996 и 1999, San Francisco, CA, USA), на III-ей Европейской конференции по применению полярных диэлектриков (ECAPD III, 1996, Bled, Slovenia), на IX-ой Международной конференции по Сегнетозлектричеству (IMF IX, 1997, Seoul, Korea), на I-ом и II-ом Всероссийских семинарах "Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении" (1997, Москва и 1999, Воронеж), на совместной Международной конференции ISAF XI, ECAPD IV и Electroceramics VI (1998, Montreux, Switzerland), на XV-ой Всероссийской конференции по физике сегнетозлектриков (1999, Ростов-на-Дону, Азов) и на IX-ой Европейской конференции

по Сегнетоэлектричеству (EMF'IX, 1999, Praha, Czech Republic), на 18-ой Международной конференции секции физики твердого тела Европейского физического сообщества (18th General Conference of Condensed Matter Division of European Physical Society, Montreux, Switzerland, 2000).

Публикации и вклад автора. Основные результаты исследований опубликованы в 27 печатных работах, из них 5 статей во всероссийских и зарубежных печатных изданиях. Диссертационная работа выполнена в рамках исследований, проводимых в лаборатории сегнетоэлектриков НИИ ФПМ при Уральском государственном университете им. А.М. Горького, при частичной поддержке Грантов № 93-02-2451 и № 96-02-19588 РФФИ, Гранта Министерства общего и профессионального образования Российской Федерации, Гранта № NMV300 Международного научного фонда ISF и Российского Правительства, Соросовского фонда (гранты а96-2031 и а97-2849) и Президента российской Федерации (стипендия аспиранта за 1997–98 учебный год).

Экспериментальные результаты исследования рассеяния света на частично закристаллизованных образцах получены лично автором. Автор принимал участие в исследовании кинетики кристаллизации и фазовых превращений в пленках PZT и BST, и обсуждении результатов под руководством профессора Шура В.Я. Математическая обработка, анализ и обобщение полученных данных, а так же формулировка выводов по результатам исследований проведены автором диссертации.

Образцы для исследований были предоставлены следующими группами:

- пленки PGO – Институтом Физики Микроструктур РАН, Нижний Новгород;
- золь–гель пленки PZT – Material Research Laboratory, Penn. State University, University Park, PA, USA;
- золь–гель пленки PZT с 10% избытком свинца и пленки BST – IWE Institute für Werkstoffe der Electronic, Rhein.–Westf. Technische Hochschule, Aachen, Germany.

Сотрудниками лаборатории сегнетоэлектриков, в коллективе которых автор работал в 1998-2000 гг., осуществлены следующие работы: изготовлен малоинерционный термостат с быстрым радиационным нагревом (к.ф.м.н. Негашев С.А. и к.ф.м.н. Субботин А.Л.), проведены рентгеноструктурные исследования образцов (к.ф.м.н. Бланкова Е.Б.), создана установка, позволяющая регистрировать изменения морфологии пленок при отжиге (к.ф.м.н. Субботин А.Л.).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем работы составляет ..150.. страниц, включая ..44.. рисунка и ..12.. таблиц. Список литературы содержит ..110.. наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дается характеристика состояния предмета исследований на момент начала работы. Сформулированы основные цели и обосновывается необходимость решения данной проблемы и ее актуальность, а также основные положения, выносимые на защиту. Показана научная новизна и практическая значимость работы и изложено краткое содержание глав диссертации.

В первой главе приводится обзор литературы по теме диссертационной работы. Рассматриваются современные представления о фазовых превращениях в сегнетоэлектрических тонких пленках при термической обработке.

Описаны основные методы изучения фазовых превращений, основанные на измерении морфологии и фазового состава. Исследования проводились на частично закристаллизованных пленках или в процессе отжига с медленной скоростью нагрева. Рассмотрены условия формирования различных структур в процессе термического отжига на примере PZT. Подчеркивается, что наиболее распространенной ситуацией в случае медленного отжига является рост перовскита в форме розеток в мелкозернистой матрице пирохлора. Отмечено влияние предистории изготовления образцов, условий предварительного отжига и непосредственно высокотемпературной термической обработки на конечную структуру и физические свойства материалов. Приводятся основные физические свойства исследуемых материалов: германата свинца, титаната бария стронция и титаната-цирконата свинца.

В заключение главы сделаны краткие выводы по литературному обзору, обоснован выбор используемых методик и сформулированы основные цели и задачи.

Вторая глава посвящена описанию методов и объектов исследования.

С помощью автоматизированной экспериментальной установки, созданной на базе вычислительного комплекса IBM PC, исследовались параметры рассеяния света в процессе термической обработки пленок. Установка позволяет измерять интегральную интенсивность рассеянного света непосредственно в процессе отжига с разрешением по времени менее 1 мс. Кроме того, при отжиге возможно измерение мгновенных угловых зависимостей интенсивности рассеянного света в диа-

пазоне углов от 0.5 до 30 градусов с угловым разрешением 0.2 градуса. Время одного цикла измерений не превышает 30 мс.

Для термической обработки использовалось два оптических термостата. Традиционный термостат применялся для отжига с постоянной скоростью нагрева ($dT/dt < 5^{\circ}\text{C}/\text{с}$). Для изотермических отжигов был сконструирован малоинерционный термостат с быстрым радиационным нагревом ($dT/dt \sim 100^{\circ}\text{C}/\text{с}$). Температура отжига не превышала 800°C и контролировалась с точностью 0.5°C .

Установка для исследования параметров рассеяния света на частично отоженных образцах позволяла измерять угловые зависимости интенсивности рассеянного света в диапазоне от 1.5 до 60 градусов с угловым разрешением 0.2 градуса.

Для исследований рентгеноструктурных характеристик частично отоженных сегнетоэлектрических пленок использовался дифрактометр для фазового анализа ДРФ с фокусировкой по Бреггу-Брентано. В режиме съемки Θ - 2Θ ($\text{CoK}\alpha$) снималась полная дифракционная картина в определенном диапазоне углов. Для пленок PZT измерялись зависимости от времени отжига: 1) интенсивности максимума текстурированного перовскита в направлении (111), 2) интегральной интенсивности максимума пироклора в направлении (222) и 3) интегральной интенсивности максимумов нетекстурированного перовскита в направлениях (011), (001) и (002). В пленках BST измерялась интенсивность максимума фазы перовскита в направлении (110).

Обсуждена методика обработки интегральных характеристик исследуемых процессов с использованием теории Колмогорова – Аврами (К–А) [2, 3], основанной на независимом образовании и росте отдельных кристаллитов. Предложена модифицированная модель К–А, учитывающая кристаллизацию при постоянной скорости нагрева и изменение размерности роста в процессе отжига [6, 7].

С помощью оптического микроскопа и видеокамеры исследовалась эволюция морфологии поверхности пленок при фазовом превращении. Описана методика обработки полученной видеoinформации. На рис.1 представлены кадры из видео фильма.



Рис.1. Эволюция морфологии пленок PZT в процессе изотермического отжига $T_{\text{отж}} = 650^{\circ}\text{C}$. $t_{\text{отж}}$, с: (а) – 1, (б) – 20, (в) – 60.

Описана методика определения энергии активации процесса кристаллизации или фазового превращения из серии отжигов при различных скоростях нагрева.

Приведены основные сведения о структуре образцов и методах их изготовлении. Аморфные пленки PGO были получены с помощью лазерного напыления на подложках из монокристаллического кремния и стекла. Тонкие золь–гель пленки BST были изготовлены на подложках Si/SiO₂/ZrO₂/Pt. Исследовались тонкие золь–гель пленки PZT различного состава: PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ и Pb_{1.1}Zr_{0.47}Ti_{0.53}O₃ (с 10% избытком свинца). Они были нанесены на подложки Si/SiO₂/Ti/Pt с текстурованной и нетекстурованной Pt при различных температурах пиролиза.

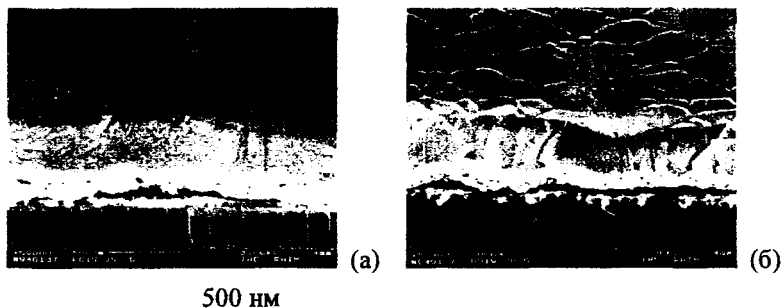


Рис.2. Эволюция пленок PZT в процессе отжига. (а) – исходное состояние после пиролиза, гладкая поверхность, (б) – после 30 мин отжига при $T_{\text{отж}} = 650^{\circ}\text{C}$, шероховатая область – зерна текстурованного перовскита, плоская поверхность – “поверхностный распад” зерен текстурованного перовскита, связанный с потерей свинца. SEM изображения.

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований процессов кристаллизации аморфных пленок PGO, изучено влияние температуры и скорости нагрева на кинетику процесса.

Исследовались изменения интегральных характеристик рассеяния света при постоянной скорости нагрева ($dT/dt = 5\text{--}30^{\circ}\text{C/мин}$). Измерения проводились в проходящем свете для пленок на стекле и в отраженном свете для пленок на кремниевых подложках.

С помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии (SEM) показано, что поверхность пленки изменяется в процессе отжига. Неровная поверхность кристаллической фазы рассеивает свет в значительно большие углы, чем практически зеркальная поверхность аморфной фазы. В результате в процессе кристаллизации уменьшается величина интенсивности центрального пика рассеяния ($\Theta < 2^{\circ}$) (рис.3а) и возрастает величина рассеяния света в углы $2^{\circ} < \Theta < 30^{\circ}$ (рис.3б).

$$I_{sc}(t) \sim (I(t) - I_0)/\Delta I \quad (1),$$

где ΔI – изменение интенсивности рассеянного света в результате кристаллизации.

Для обработки температурных зависимостей интенсивности центрального пика рассеяния (рис.3.а) и интегральной интенсивности рассеянного света (рис.3.б) в PGO при постоянной скорости нагрева было использовано следующее выражение:

$$I_{sc}(T) = I_0 + \Delta I [1 - \exp\{-[(T - T_{st})^4 T_{o\beta}^{-4} + (T - T_{st})^6 T_{o\alpha}^{-6}]\}] \quad (2)$$

где T_{st} – температура начала процесса кристаллизации, $T_{o\beta}$ и $T_{o\alpha}$ – константы, характеризующие скорость роста кристаллитов.

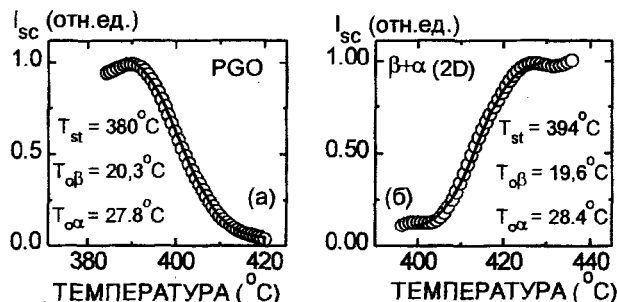


Рис.3. Температурные зависимости: (а) – интенсивности центрального пика рассеяния ($dT/dt = 27$ К/мин), (б) – интегральной интенсивности рассеянного света ($dT/dt = 22$ К/мин).

Результаты обработки экспериментальных данных позволяют сделать вывод о том, что кинетика кристаллизации происходит с двумерным ростом кристаллической фазы. При этом необходимо учитывать рост зародышей, образовавшихся при нанесении аморфной пленки – β процесс, и новых кристаллитов, возникающих в процессе отжига – α процесс. Удалось определить основные параметры, описывающие кинетику кристаллизации – температурные постоянные $T_{o\beta}$ и $T_{o\alpha}$, а также температуру начала кристаллизации – T_{st} .

Очевидно, что в этом случае скорость кристаллизации пропорциональна производной интегральной интенсивности рассеянного света по времени dI_{sc}/dt . Экспериментально определенные зависимости скорости кристаллизации от времени (рис.4.а) были аппроксимированы с использованием зависимости:

$$I_{sc}(t) = I_0 + \Delta I [1 - \exp\{-[(t - t_{st})^4 t_{o\beta}^{-4} + (t - t_{st})^6 t_{o\alpha}^{-6}]\}] \quad (3)$$

$$t_{o\beta} = (1/4 c \beta u^2 Z^2)^{-1/4}; t_{o\alpha} = (1/4 c \alpha u^2 Z^3)^{-1/6}; t_{st} = (T_{th} - T_0)/Z.$$

где t_{st} – время начала кристаллизации, $t_{o\beta}$ и $t_{o\alpha}$ – постоянные, характеризующие скорость кристаллизации, c – константа формы, β – исходная плотность зародышей на единицу площади; $\alpha(T) = a(T - T_{th})$ – удельная скорость зародышеобразования, $v(T) = u(T - T_{th})$ – скорость роста кристаллитов; T_{th} – пороговая температура.

$$T(t) = T_o + Zt \quad (4)$$

где $Z = dT/dt$ – скорость нагрева.

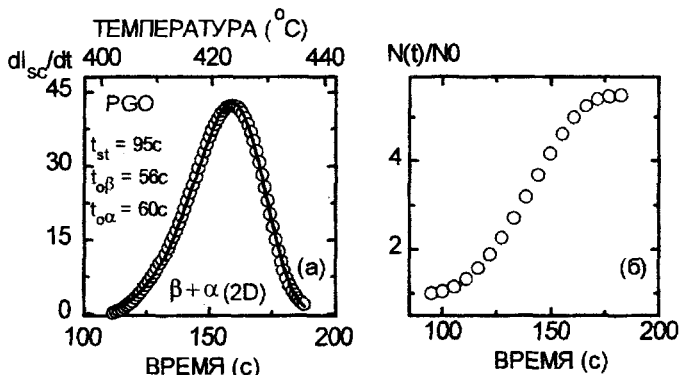


Рис.4. (а) Зависимость скорости кристаллизации от времени при $dT/dt = 20.8$ К/мин. (б) Изменение в процессе кристаллизации отношения количества образующихся и исходных кристаллитов (зародышей).

Анализ экспериментальных данных позволил определить изменение в процессе отжига отношения количества вновь образующихся $N(t)$ и исходных кристаллитов N_0 (рис.4.6).

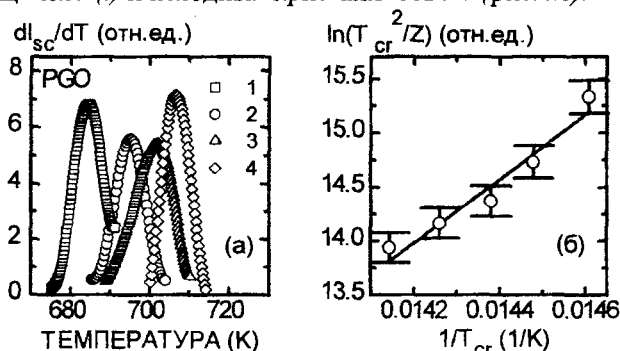


Рис.5. (а) Температурные зависимости скорости кристаллизации при различных скоростях нагрева. dT/dt , °С/мин: 1 – 6.2, 2 – 16.6, 3 – 20.8, 4 – 26.5. (б) Определение энергии активации.

Была определена энергия активации процесса кристаллизации PGO. Измерялись зависимости интенсивности центрального пика рассеяния от времени отжига для различных скоростей нагрева от 6 до 28 К/мин) (рис.5а).

Из температурных зависимостей скорости кристаллизации (dl_{sc}/dT) (рис.5а) были определены T_{cr} соответствующие точке максимума [4]. Тангенс угла наклона (рис.5б) линейной аппроксимации величины $\ln(T_{cr}^2/Z)$ от $1/T_{cr}$ равен отношению энергии активации и постоянной Больцмана (E_{ac}/k) [5]. Величина энергии активации кристаллизации пленок PGO составила 2.5 ± 0.1 эВ.

Исследовалось поведение мгновенных угловых зависимостей интенсивности рассеянного света $I_{sc}(\phi)$ при отжиге с постоянной скоростью нагрева. Эти зависимости для PGO имеют один размытый дифракционный максимум, что характерно для рассеяния на квазипериодической структуре. С ростом температуры положение максимума смещается в сторону меньших углов (рис.6).

В начале кристаллизации в аморфной пленке появляются зародыши новой кристаллической фазы. В процессе отжига они увеличиваются в размерах и, сливаясь, образуют кластеры. Таким образом, кинетику кристаллизации можно рассматривать как процесс появления и роста кристаллических кластеров (центров рассеяния). Средний размер кластеров R_0 может быть определен из величины угла ϕ_{max} , соответствующего максимуму интенсивности рассеянного света (рис.6.а).

$$R_0(\phi_{max}) = \lambda / (4\pi \sin \phi_{max}) \quad (5),$$

где λ – длина волны падающего света.

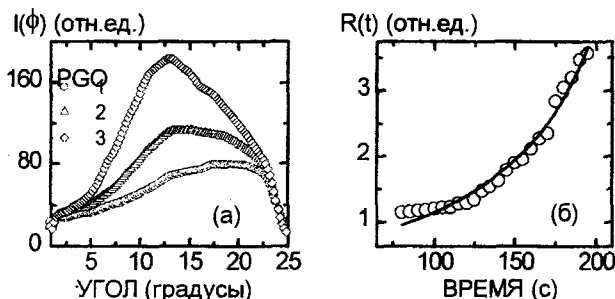


Рис.6. (а) Угловые зависимости интенсивности рассеянного света при постоянной скорости нагрева ($dT/dt = 21^\circ\text{C}/\text{мин}$) $t_{отж}$, с: 1 – 111, 2 – 128, 3 – 139. (б) Рост кластеров в процессе кристаллизации пленки PGO. Экспериментальные точки аппроксимированы зависимостью (6).

Процесс кристаллизации был описан как геометрический фазовый переход перколяционного типа.

$$R(t) = R_0 (1 - (t - t_d)/t_{cr})^{-m}, \quad \text{для } t < t_{cr} \quad (6),$$

где R_0 – начальный размер кристаллитов (зародышей), m – критический индекс, t_d – время задержки.

На рис.6б видно, что наблюдалась критическая зависимость средних размеров кластеров от времени отжига. Средний размер кластеров увеличивался в процессе отжига, и в момент времени $t_{cr} = 260$ с возникает “бесконечный кластер”.

Были определены критический индекс $m = 1.3$ и средний размер зародышей кристаллической фазы $R_0 = 0.36$ мкм. Наблюдалось количественное согласие размера зародышей с измерений с помощью SEM для частично отожженных пленок.

В четвертой главе исследовалась связь между изменением интегральных характеристик рассеянного света и рентгенографическими данными в процессе кристаллизации BST и фазовых превращениях в пленках PZT, нанесенных на нетекстурованную Pt.

Изучалась кинетика кристаллизации $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$. Исследования проведены на частично закристаллизованных образцах, отожженных с помощью малоинерционного термостата. Измерялись зависимости интенсивности дифракционного максимума $I_{(110)}$ фазы перовскита и интегральной интенсивности рассеянного света I_{sc} от температуры отжига в диапазоне $650\text{--}800^\circ\text{C}$ при постоянном времени отжига ($\Delta t = 300$ с) (рис.7). Было установлено, что величина интенсивности максимума рентгенографического рефлекса $I_{(110)}$ возрастает в этом температурном диапазоне.

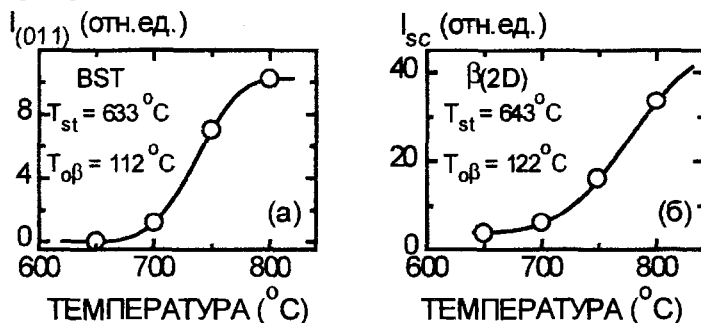


Рис.7 Температурные зависимости (а) – I_{sc} и (б) – $I_{(011)}$ при кристаллизации пленок BST, время отжига $\Delta t = 300$ с

Экспериментальные данные обработаны с помощью модифицированной модели К-А, что соответствует двумерному росту зароды-

шей кристаллической фазы, возникших в процессе пиролиза (β модель):

$$I(T) = I_0 + \Delta I \{1 - \exp[-(T - T_{st})^4/T_{об}^4]\} \quad (7),$$

где T_{st} - температура начала процесса кристаллизации.

В результате обработки извлечены важные кинетические параметры: $T_{st} = 638 \pm 5^\circ\text{C}$ и постоянные скорости процесса.

Исследовался процесс кристаллизации пленок BST при изотермическом отжиге ($T_{отж} = 750^\circ\text{C}$). Сравнение данных рентгенографических исследований с результатами исследования рассеяния света для серии образцов демонстрирует подобные зависимости $I_{(110)}$ и I_{sc} от времени отжига с двумя стадиями экспоненциального роста (рис.8).

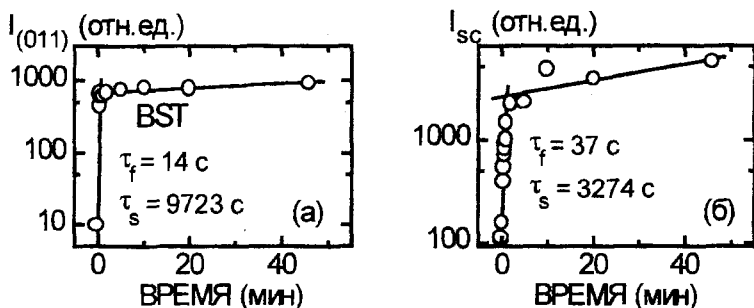


Рис.8. Зависимости от времени (а) – I_{sc} и (б) – $I_{(011)}$ при изотермическом отжиге $T_{отж} = 750^\circ\text{C}$ пленок BST.

Этот метод обработки экспериментальных результатов позволяет выделить процессы “быстрого” и “медленного” роста с постоянными времени τ_f и τ_s .

Исследовалась кинетика фазового превращения из пироклора в перовскит в пленках PZT стехиометрического состава $\text{Pb}_{1.1}\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53}\text{O}_3$ с 10% избытком свинца, нанесенными на нетекстурованную Pt. Изучалась взаимосвязь рентгенографических характеристик и рассеяния для образцов с разными температурами пиролиза ($T_{пир} = 340, 420$ и 490°C).

Исследования проведены на частично закристаллизованных образцах после изотермического отжига при $T_{отж} = 650^\circ\text{C}$. Измерялись зависимости от времени интегральной интенсивности рассеянного света I_{sc} и интегральных интенсивностей фазы пироклора $I_{(222)}$ и фазы перовскита $I_{(011)}$, $I_{(001)}$, $I_{(002)}$ и $I_{(111)}$. В результате анализа экспериментальных данных выделены стадии “быстрого” и “медленного” экспоненциального роста с существенно различающимися постоянными времени.

При отжиге уменьшается количество пироклора, и растет нетекстурованный перовскит. В пленках PZT на нетекстурованной Pt практически не образуется текстурованный перовскит ориентации (111).

Пятая глава посвящена детальному исследованию кинетики кристаллизации и формирования текстуры при фазовом превращении пироклор-перовскит в пленках PZT, нанесенных на текстурованную Pt. Изучено влияние температуры пиролиза на кинетику фазовых превращений и структурные характеристики пленок. Представлен детальный анализ взаимосвязи между рентгенографическими характеристиками и данными рассеяния света.

Исследовались интегральные характеристики фазового перехода в пленках PZT стехиометрического состава $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$.

Для серии частично отожженных образцов ($dT/dt = 24^\circ\text{C}/\text{мин}$) была измерена температурная зависимость $I_{(111)}$ интенсивности пика перовскита, соответствующего типу текстуры, который задается Pt (рис.9а). Кроме того, непосредственно в процессе отжига измерялись угловые зависимости интенсивности рассеянного света, и были определены изменения интегральной интенсивности I_{sc} (рис.9б).

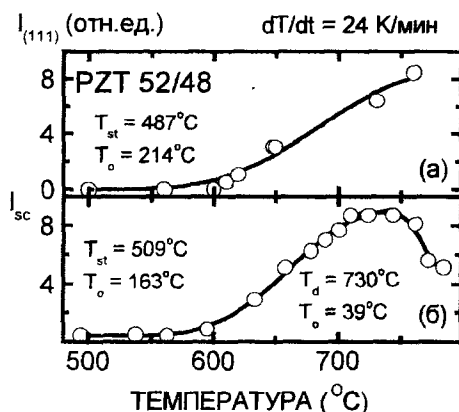


Рис. 9. Температурные зависимости при фазовом переходе в PZT с постоянной скоростью нагрева $dT/dt = 24 \text{ K/min}$: (а) — $I_{(111)}$, (б) — I_{sc} .

Видно, что увеличение I_{sc} при $T > 600^\circ\text{C}$ коррелирует с ростом объема перовскитной фазы, то есть при переходе из пироклора в перовскит существенно изменяется рельеф поверхности.

Зависимости $I_{(111)}(t)$ и $I_{sc}(t)$ (рис.9) были аппроксимированы модифицированной формулой К-А (7) для $\beta(2D)$ модели при постоян-

ной скорости нагрева [6], что соответствует росту зародышей, возникших на стадии пиролиза.

Для обработки экспериментальных данных зависимость $I_{sc}(t)$ (рис.9.б) была разделена на два участка. На первом участке ($470^{\circ}\text{C} < T < 730^{\circ}\text{C}$) в результате роста зерен текстурованного перовскита существенно изменяется рельеф. На втором участке ($T > 730^{\circ}\text{C}$) уменьшение I_{sc} соответствует началу разрушения зерен текстурованного перовскита на поверхности пленки, связанному с потерей свинца и подтверждаемому SEM (рис.2). Были определены пороговые температуры образования фазы перовскита $T_{st} = 498 \pm 11^{\circ}\text{C}$ и поверхностного распада фазы перовскита $T_d = 730^{\circ}\text{C}$. Анализ уменьшения интенсивности рассеянного света при $T > 720^{\circ}\text{C}$ позволил исследовать кинетику "поверхностного распада".

Для определения энергии активации процесса фазового превращения в пленках PZT измерялись интенсивности центрального пика рассеяния для скоростей нагрева от 5.6 до $60^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Использовалась зависимость положения температурного максимума dI_{sc}/dT от скорости нагрева. Величина энергии активации составила 2.4 ± 0.2 эВ.

Изучалась кинетика фазового превращения при изотермическом отжиге с быстрым нагревом в пленках $\text{Pb}_{1.1}\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53}\text{O}_3$ (110/47/53) с 10% избытком Pb, для компенсации потерь при отжиге. Исследовались две партии образцов с температурами пиролиза $T_{\text{пир}} = 380$ и 490°C .

Для подробного исследования кинетики процесса проводились частичные отжиги в течение промежутков времени от 15 с до 16 мин. Низкая температура отжига $T_{\text{отж}} = 600^{\circ}\text{C}$ позволила обеспечить воспроизводимость условий отжига даже на начальной стадии процесса.

Экспериментальные результаты I_{sc} , $I_{(111)}$, и $I_{(222)}$ обрабатывались формулой К-А для процесса с кинетикой по α модели:

$$I(t) = I_0 + \Delta I \{1 - \exp[-(t - t_d)^3/\tau_{\alpha}^3]\} \quad (8)$$

где τ_{α} – постоянная времени.

Таблица 1 Основные параметры, полученные при обработке экспериментальных данных частично отоженных PZT при изотермическом отжиге $T_{\text{отж}} = 600^{\circ}\text{C}$.

$T_{\text{пир}}$	380°C				490°C			
	τ_f , с	τ_{st} , с	τ_{α} , с	t_d , с	τ_f , с	τ_{st} , с	τ_{α} , с	t_d , с
$I_{(222)}$			9.2	39			61	140
$I_{(111)}$	13	850	14	41	113	1240	46	124
I_{sc}	12	890	33	17	290	3180	69	110
τ_0	22	870						

Весь процесс фазового превращения был разделен на три стадии: “задержки”, “быстрого” и “медленного” роста.

В исходном состоянии после низкотемпературного пиролиза $T_{\text{пир}} = 380^\circ\text{C}$ пленка PZT представляет собой смесь аморфной и пирохлорной фаз (рис.10.г).

На стадии задержки не образуется фаза текстурованного перовскита (рис.10б) и не изменяется I_{sc} (рис.10в). Рентгенографически обнаружен лишь рост фазы пирохлора (рис.10а) и нетекстурованного перовскита. Появление и медленный рост небольшого числа кристаллитов перовскита наблюдался также с помощью оптического микроскопа. Этот рост связан с кристаллизацией на дефектах, которая начинается при более низкой температуре по сравнению с температурой образования текстуры.

Быстрая стадия процесса соответствует быстрому росту текстурованного перовскита и уменьшению пирохлора. Идет процесс эпитаксии фазы перовскита на текстурованной Pt (111). Кристаллиты перовскита образуются в матрице пирохлора и быстро прорастают через объем пленки за счет анизотропии скорости роста [8], практически не встречая преград (рис.10.е). Одновременно происходит медленный рост нетекстурованного перовскита.

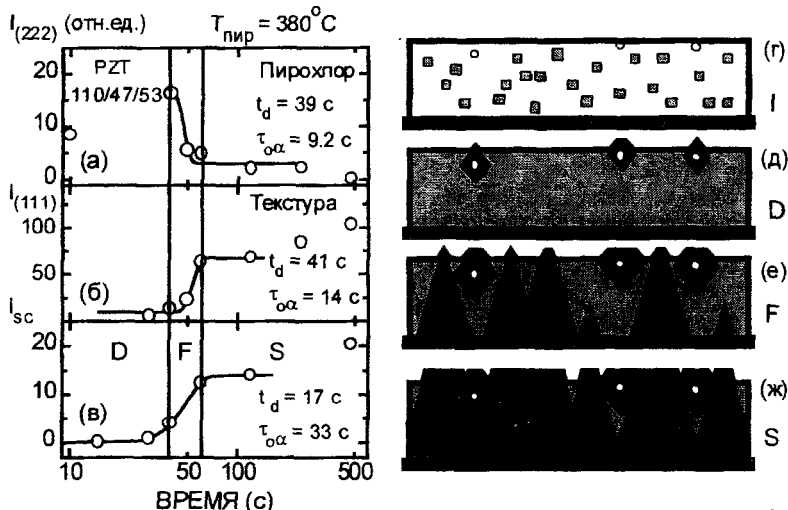


Рис.10. Изменения при изотермическом отжиге $T_{\text{отж}} = 600^\circ\text{C}$, $T_{\text{пир}} = 380^\circ\text{C}$: (а) – $I_{(222)}$, (б) – $I_{(111)}$ и (в) – I_{sc} . Эволюция морфологии пленки в процессе отжига: (г) – исходное состояние I пленки после пиролиза, (д) – стадия “задержки” роста D, (е) – “быстрого роста” F текстурованного перовскита от поверхности Pt, (ж) – “медленного роста” S текстурованного перовскита.

Быстрый рост $I_{(111)}$ сопровождался ярко выраженными оптическими эффектами. Быстрое увеличение I_{sc} (рис.10.в) указывало на изменение морфологии поверхности. Это легко наблюдалось с помощью оптического микроскопа и приводило к изменениям зависимости $I_{sc}(\phi)$, характерной для рассеяния на квазипериодической структуре. Увеличение угла ϕ_{max} , соответствующего максимуму рассеянного света было приписано уменьшению расстояния между отдельными рассеивающими центрами r_o , которое произошло из-за увеличения количества кристаллитов перовскита. Из положения дифракционного максимума определялось среднее расстояние между рассеивающими центрами $r_o(t)$. Зависимость $r_o(t)$ (рис.11а) была обработана экспоненциальной зависимостью ($\tau_f = 22$ с). Было определено изменение концентрации кристаллитов перовскитной фазы на стадии “быстрого роста” (рис.11а на вставке).

В конце стадии происходит качественное изменение геометрии изображения поверхности, полученной помощью оптического микроскопа (рис.2). Формируется структура гетерофазного лабиринта, что соответствует геометрическому переходу перколяционного типа.

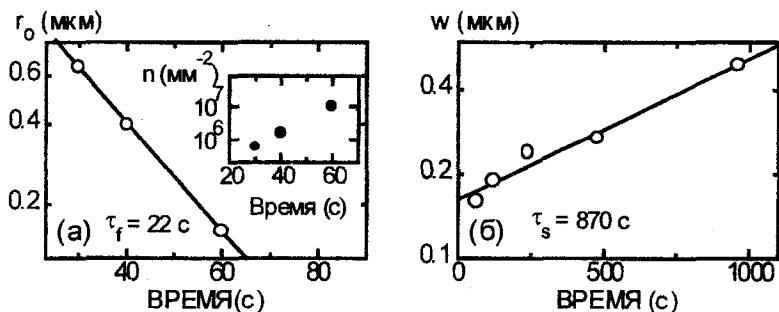


Рис.11. Зависимость от времени при изотермическом отжиге пленок PZT ($T_{отж} = 600^{\circ}\text{C}$, $T_{пир} = 380^{\circ}\text{C}$): (а) – среднего расстояния между рассеивающими центрами r_o на стадии “быстрого роста” и (б) – средней ширины полосок перовскитной фазы в лабиринтоподобной структуре w на стадии “медленного роста”. На вставке представлено увеличение концентрации кристаллитов на стадии “быстрого роста”.

На медленной стадии рост $I_{(111)}$ замедлялся ($\tau_s = 850$ с). Изменение морфологии поверхности пленок приводило к увеличению I_{sc} и уменьшению ϕ_{max} за счет роста среднего периода лабиринта гетерофазной структуры w . Экспериментальные данные $w(t)$ (рис.11.б) обрабатывались экспоненциальной зависимостью ($\tau_s = 870$ с). Полученные результаты были отнесены за счет медленной рекристаллизации, со-

проводящейся ростом качества текстуры и медленным уменьшением доли пироклора.

Аналогичные исследования были проведены при изотермическом отжиге $T_{отж} = 600^{\circ}\text{C}$ для образцов с $T_{пир} = 490^{\circ}\text{C}$ (рис.12). Отмечено, что постоянные времени процесса существенно больше, чем в случае $T_{пир} = 380^{\circ}\text{C}$ (см. Табл. 1). В исходном состоянии во всем объеме пленки существовал пироклор и нетекстурованный перовскит, а аморфная фаза практически отсутствовала. Стадия задержки (рис.12.г) более продолжительная, что вызвано существенной потерей свинца при пиролизе. Стабилизация пироклора приводит к тому, что затруднено образование текстурованного перовскита. Кроме того, наблюдался медленный рост количества нетекстурованного перовскита (рис. 12.г).

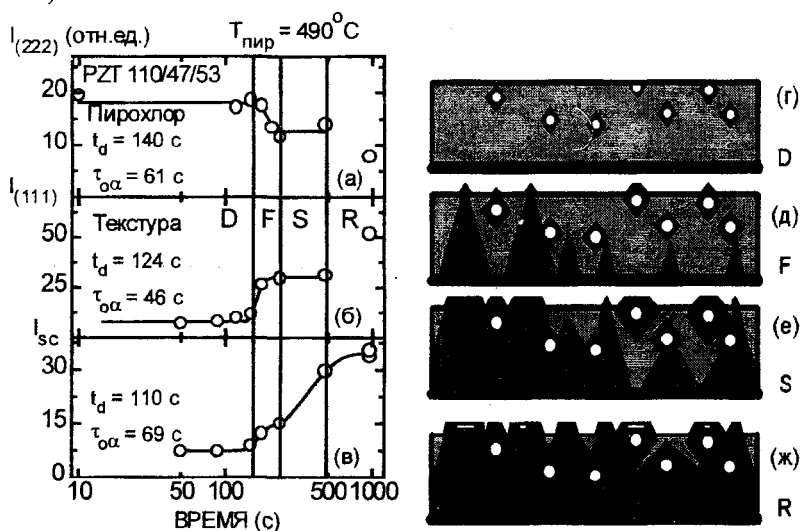


Рис.12. Изменения при изотермическом отжиге $T_{отж} = 600^{\circ}\text{C}$, $T_{пир} = 490^{\circ}\text{C}$: (а) – $I_{(222)}$, (б) – $I_{(111)}$ и (в) – I_{sc} . Эволюция морфологии пленки в процессе отжига: (г) – стадия “задержки” D, (д) – “быстрого роста” F текстурованного перовскита от поверхности Pt, (е) – “медленного роста” S текстурованного перовскита, (ж) – перекристаллизация R.

Быстрый рост текстурованного перовскита от подложки затруднен (рис.12.б), поскольку образовавшийся в процессе отжига нетекстурованный перовскит блокирует рост текстуры (рис.12.д).

На медленной стадии (рис.12.е) происходило постепенное преобразование пироклора в текстурованный перовскит. Также наблюдался медленный рост нетекстурованного перовскита. Обнаружена допол-

нительная стадия поверхностного распада, вызванная увеличением времени отжига (рис.12.ж).

Исследовалась быстрая кинетика фазового превращения при изотермическом отжиге $T_{отж} = 650^{\circ}\text{C}$, которую невозможно исследовать традиционными рентгенографическими методами. Интегральная интенсивность рассеянного света измерялась непосредственно в процессе отжига. Очевидно, что точность измерений при отжиге одного образца значительно выше, чем для серии частично закристаллизованных образцов.

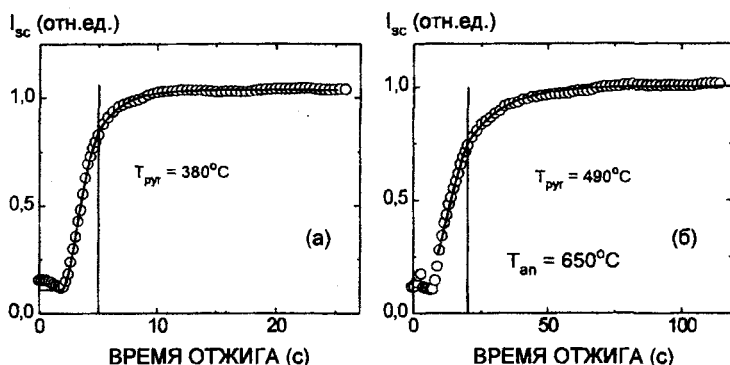


Рис. 13. Измеренные непосредственно в процессе отжига интегральные интенсивности рассеянного света в процессе быстрого роста фазы перовскита при изотермическом отжиге $T_{отж} = 650^{\circ}\text{C}$. Экспериментальные точки аппроксимированы (10).

Для обработки экспериментальных данных использовалась модифицированная формула К-А, учитывающая кинетику процесса происходящего с уменьшением размерности роста кристаллитов:

$$I(t) = \begin{cases} I_0 + \Delta I_f \{1 - \exp[-(t - t_d)^3 / \tau_{f\alpha}^3]\}, & t < t_{cat} \\ I_0 + \Delta I_s \{1 - \exp[-(t - t_d)^2 / \tau_{s\alpha}^2]\}, & t > t_{cat} \end{cases} \quad (9)$$

Таблица 2. Параметры кинетики фазового превращения, полученные из анализа измерений рассеяния света непосредственно в процессе отжига $T = 650^{\circ}\text{C}$.

$T_{пр}$	t_d , с	$\tau_{f\alpha}$, с	$\tau_{s\alpha}$, с	t_{cat} , с
380°C	0	2	5.7	4.9
490°C	0	14	55	22

При t_{cat} уменьшается размерность роста $\alpha(2D) \rightarrow \alpha(1D)$. Полученная величина t_{cat} коррелирует с моментом времени, при котором заканчивается стадия быстрого роста перовскита.

Изменение морфологии поверхности пленок в процессе изотермического отжига при $T_{отж} = 650^\circ\text{C}$ исследовалось с помощью оптического микроскопа в модифицированном термостате. Экспериментально наблюдалось существование темных и светлых областей, соответствующих различным фазам [9]. Фазовый переход сопровождался ростом количества и размеров пятен, образованных зернами текстурованного перовскита. С ростом времени отжига наблюдалось слияние областей и образование лабиринтоподобной структуры.

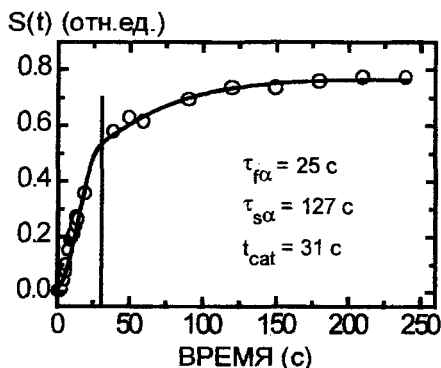


Рис.14. Изменение в процессе изотермического отжига доли поверхности пленки занятой зернами перовскита, ($T_{отж} = 650^\circ\text{C}$, $T_{пир} = 490^\circ\text{C}$).

В результате обработки кадров видеофильма была определена зависимость доли закристаллизованной площади от времени (рис.14), и вычислены параметры кинетики роста двух стадий процесса кристаллизации (см. табл.2). Отметим, что они близки к результатам обработки интегральной интенсивности рассеянного света. Некоторое различие можно отнести за счет невоспроизводимости условий отжига, вызванных модификацией термостата.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие основные выводы:

1. Разработана оригинальная методика исследования кинетики фазовых превращений, сопровождаемых изменением морфологии пленок, основанная на *in situ* измерении упругого рассеяния света и последующей математической обработки результатов измерений. Метод

дика апробирована для исследования кинетики кристаллизации. Новый метод может быть использован при исследовании широкого круга кинетических явлений.

2. Кинетика кристаллизация в пленках германата свинца рассмотрена как фазовый переход перколяционного типа с критической зависимостью размеров кластеров кристаллической фазы от времени. Наблюдалось количественное согласие между средними размерами кристаллитов, определенными из рассеяния света, и результатами измерений с помощью сканирующего электронного микроскопа. Определена зависимость количества кристаллитов от времени.

3. Измерение интегральной интенсивности рассеяния света при различных скоростях нагрева позволило определить энергии активации: процесса кристаллизации в германате свинца 2.5 ± 0.1 эВ и фазового превращения пирохлор–перовскит в PZT 2.4 ± 0.2 эВ.

4. Установлено, что при кристаллизации пленок титаната бария стронция при постоянной скорости нагрева растут только зародыши кристаллической фазы, возникшие в процессе пиролиза. Определены параметры, характеризующие кинетику кристаллизации и температура старта ($T_{st} = 638^\circ\text{C}$).

5. Процесс фазового перехода в пленках PZT был разделен на основные стадии, соответствующие росту текстурованного перовскита: “задержки”, “быстрого” и “медленного” роста и рекристаллизации, которые сопровождаются выраженными изменениями в рассеянии света. Установлено, что переход от быстрой к медленной стадии соответствует изменению размерности роста перовскита (геометрической катастрофе).

6. Показано, что при отжиге пленок PZT текстура определяется только нижним электродом. Обнаружен эффект блокирования роста текстурованного перовскита зернами нетекстурованного перовскита, образовавшимися при пиролизе. Исследована кинетика поверхностного распада фазы перовскита в результате продолжительного отжига при высокой температуре.

7. Впервые анализ *in situ* измерений интегральной интенсивности рассеянного света и эволюции морфологии поверхности пленок в процессе быстрого термического отжига позволил определить кинетику фазового превращения без рентгенографических исследований.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

1. Shur V.Ya., Negashev S.A., Subbotin A.L., Borisova E.A., Trolier-McKinstry S., *In Situ Investigation of Crystallization Kinetics in PZT Films by Light Scattering*, – MRS Sym. Proc., V.433, Pittsburgh, PA: MRS, 1996, pp.351-356.

2. Shur V.Ya., Negashev S.A., Subbotin A.L., Borisova E.A., *Crystallization Kinetics of Amorphous Ferroelectric Films*, – Ferroelectrics, 1997, V.196, pp.183-186.

3. Шур В.Я., Негашев С.А., Субботин А.Л., Пелегов Д.В., Борисова Е.А., Бланкова Е.Б., Тролиер-МакКинстри С., *Эволюция фрактальной поверхности аморфных пленок цирконата-титаната свинца при кристаллизации*, – ФТТ, 1999, Т.41, N.2, с. 306-309.

4. Shur V.Ya., Blankova E.B., Subbotin A.L., Borisova E.A., Pelegov D.V., Hoffmann S., Bolten D., Gerhardt R., Waser R., *Influence of Crystallization Kinetics on Texture of Sol-Gel PZT and BST Thin Films*, – J. Eur. Ceram. Soc., 1999, V.19, N.6-7, pp.1391-1395.

5. Shur V.Ya., Blankova E.B., Subbotin A.L., Borisova E.A., Bolten D., Gerhardt R., Waser R., *Crystallization Kinetics and Texture of Sol-Gel PZT Thin Films*, – Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1999, V. 541, pp. 363-368.

6. Shur V.Ya., Negashev S.A., Rummyantsev E.L., Subbotin A.L., Makarov S.D., Borisova E.A., *Elastic Light Scattering as a Probe for Real-time Study of the Phase Transformation Kinetics*, – Abstracts of the 9th IEEE Int. Symp. on the Applications of Ferroelectrics, University Park, PA, USA, 1994, p.103.

7. Shur V.Ya., Negashev S.A., Subbotin A.L., Blankova E.B., Borisova E.A., Zykov S.A., *Main Stages of Crystallization in Thin Ferroelectrics: Testing by Elastic Light Scattering*, – Abstracts of 7th Int. Symp. on Integrated Ferroelectrics, Colorado Springs, CO, USA, 1995, p.58c.

8. Shur V.Ya., Negashev S.A., Subbotin A.L., Blankova E.B., Borisova E.A., Zykov S.A., *Evolution of Morphology During Thermal Annealing of Amorphous Ferroelectric Films*, – Abstracts of 1st European Meeting on Integrated Ferroelectrics, Nijmegen, The Netherlands, 1995, p.41.

9. Shur V.Ya., Negashev S.A., Subbotin A.L., Blankova E.B., Borisova E.A., *Crystallization Kinetics of Amorphous Ferroelectric Films*, – Abstracts of 1st Asian Meeting on Ferroelectrics, Xi'an, China, 1995, p.163.

10. Shur V.Ya., Rumyantsev E.L., Volegov V.V., Pelegov D.V., Borisova E.A., Zykov S.A., *Evolution of the Fractal Surface of Amorphous Films During Crystallization*, – Abstracts of MRS FM'95, Boston, MA, USA, 1995, p.403.

11. Shur V.Ya., Rumyantsev E.L., Negashev S.A., Subbotin A.L., Borisova E.A., and Trolrier-McKinstry S., *Crystallization Kinetics in Polycrystal Ferroelectric PZT Films*, – Ibid, p.319.

12. Shur V.Ya., Negashev S.A., Subbotin A.L., Borisova E.A., Zykov S.A., Pelegov D.V., Trolrier-McKinstry S., *In Situ Investigation of Crystallization Kinetics in PZT Films by Light Scattering*, – Abstracts of MRS SM'96, San Francisco, CA, USA, 1996, p.351.

13. Shur V.Ya., Negashev S.A., Subbotin A.L., Borisova E.A., Pelegov D.A., Trolrier-McKinstry S., *In Situ Investigation of Crystallization Kinetics in Sol-Gel PZT Films*, – 3rd European Conference on Applications of Polar Dielectrics, Bled, Slovenia, 1996, p.

14. Shur V.Ya., Negashev S.A., Subbotin A.L., Borisova E.A., Pelegov D.V., *In Situ Characterization of Thin Film Morphology by Elastic Light Scattering*, – Abstracts of MRS FM'96, Boston, MA, 1996, p.121.

15. Shur V.Ya., Negashev S.A., Subbotin A.L., Borisova E.A., Trolrier-McKinstry S., *Kinetics of Crystallization of Amorphous PZT Films During Rapid Thermal Annealing*, – Ibid, p.96.

16. Шур В., Пелегов Д., Негашев С., Субботин А., Борисова Е., *Эволюция фрактальной поверхности аморфных пленок в процессе кристаллизации*, – Тез.докл. I-го Всерос. семинара "Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении", Москва, 1997, С.79.

17. Shur V.Ya., Blankova E.B., Negashev S.A., Subbotin A.L., Borisova E.A., Pelegov D.V., Trolrier-McKinstry S., *Influence of Crystallization Kinetics on Texture and Switching Characteristics of the Sol-Gel PZT Thin Films*, – Abstracts of the 9th International Meeting on Ferroelectricity, Seoul, Korea, 1997, p.249.

18. Shur V., Subbotin A., Borisova E., Pelegov D., Sorkin I., Ivanov R., Trolrier-McKinstry S., *Evolution of Surface Morphology of Sol-Gel Films During Crystallization*, – Abstracts of the MRS FM'97, Boston, MA, USA, 1997, p.15.

19. Shur V.Ya., Blankova E.B., Subbotin A.L., Borisova E.A., Hoffmann S., Bolten D., Gerhardt R., Waser R., *Influence of the*

Crystallisation Kinetics on the Texture and Ferroelectric Characteristics of Sol-Gel PZT and BST Thin Films, – Abstract Book of the Joint International Conferences ISAF XI'98, ECAPD IV'98, Electroceramics VI'98, Montreux, Switzerland, 1998, p.166.

20. Shur V.Ya., Blankova E.B., Subbotin A.L., Borisova E.A., Bolten D., Gerhardt R., Waser R., *Crystallization Kinetics, Texture and Ferroelectric Characteristics of Sol-Gel PZT Thin Films*, – Abstracts of the MRS FM'98, Boston, MA, USA, 1998, p.296.

21. Шур В.Я., Бланкова Е.Б., Субботин А.Л., Борисова Е.А., Пелегов Д.В., Hoffmann S., Bolten D., Gerhardt R., Waser R., *Эволюция морфологии ЦТС пленок при быстром термическом отжиге*, – Тез.докл. II-го Всерос. семинара «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении», Воронеж, 1999, с.72-73.

22. Shur V.Ya., Blankova E.B., Subbotin A.L., Borisova E.A., Bolten D., Gerhardt R., Waser R., *Kinetics of Texture Formation during Rapid Thermal Annealing of Sol-Gel PZT Films*, – Abstracts of 11th Int. Symp. on Integrated Ferroelectrics, Colorado Springs, CO, USA, 1999, p.155P.

23. Shur V.Ya., Blankova E.B., Subbotin A.L., Borisova E.A., Bolten D., Gerhardt R., Waser R., *Morphological Evolution and Texture Formation During Rapid Thermal Annealing of Sol-Gel PZT Films*, – Abstracts of MRS SM'99, San Francisco, CA, USA, 1999, p..

24. Shur V.Ya., Blankova E.B., Subbotin A.L., Borisova E.A., Bolten D., Gerhardt R., Waser R., *Phase Transformation Kinetics in Sol-Gel PZT Thin Films during Rapid Thermal Annealing*, – Abstracts of 9th European Meeting on Ferroelectricity, Praha, Czech Republic, 1999, p.270.

25. Шур В.Я., Бланкова Е.Б., Субботин А.Л., Борисова Е.А., Пелегов Д.В., Баранников А.В., Bolten D., Gerhardt R., Waser R., *Кинетика фазового превращения в пленке PZT при быстром термическом отжиге*, – Тез.докл. XV Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков, Ростов-на-Дону, г. Азов, 1999, с.276.

26. Shur V.Ya., Blankova E.B., Subbotin A.L., Borisova E.A., Bolten D., Gerhardt R., Waser R., *Kinetics of Perovskite Phase Formation Thin Films during Rapid Thermal Annealing in Sol-Gel PZT*, – Abstracts of 12th International Symposium on Integrated Ferroelectrics, Aachen, Germany, 2000, p.294.

27. Shur V.Ya., Blankova E.B., Subbotin A.L., Borisova E.A., Bolten D., Gerhardt R., Waser R., *Phase Transformation Kinetics during Rapid*

Thermal Annealing of Sol-Gel PZT Films, – Abstracts of 18th General Conference of Condensed Matter Division of European Physical Society, Montreux, Switzerland, 2000, p.304.

Список цитируемой литературы

1. Aungkavattana. P., Haartz. B., Rund. C. O., Trolrier - McKinstry. S. *In-situ X - ray Studies of Phase Transformations in Lead Zirconate Titanate Thin Films during Annealing*. – J. Thin Solid Films, 1995, V268, N 1-2, pp. 102-107 .
2. Колмогоров А.Н. *К статистической теории кристаллизации металлов*. – Известия АН СССР, сер. мат.–1937, N3, с.355-358.
3. Avrami M. *Kinetics of Phase Change. I. General theory*. – J.Chem. Phys., 1939, 7, pp.1103-1112.
4. Libera M., Chen M., *Time - resolved Reflection and Transmission Studies of Amorphous Ge - Te - Thin - Film Crystallisation*. – J.Appl. Phys., 1993, V.73, N5, p.2227-2282.
5. Kissindger H.E. *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis*. – J. Anal. Chem., 1957, V.29, pp.1702-1706.
6. Shur V.Ya., Rumyantsev E.L., Makarov S.D., Subbotin A.L., Volegov V.V., *Transient Current during Switching in Increasing Electric Field as a Basis for a New Testing Method*, – Integrated Ferroelectrics, 1995, V.10, pp.223-230.
7. Shur V.Ya., Rumyantsev E.L., Makarov S.D., *Kinetics of Phase Transformations in Real Finite Systems: Application to Switching in Ferroelectrics*, – J Appl. Phys., 1998, V.84, N.1, pp.445-451.
8. Griswold E.M., Weaver L., Sayer M., Cadler I.D., *Phase Transformations in Rapid Thermal Processed Lead Zirconate Titanate*, – J. Mater. Res., 1995, V.10, N. 12, pp. 3149-3159.
9. Пронин И.П., Зайцева Н.В., Каптелов Е.Ю., Афанасьев В.П. *Оптический контроль однофазности тонких поликристаллических сегнетоэлектрических пленок со структурой перовскита*, – Ж. Изв. Акад. Наук, серия физическая, 1997, т.61, N2, с. 379-382.

Подписано в печ. 07.04.200г. Формат 60х84 1/16
Бумага офсетная. Объем 1,5 пл. Тираж 100. Зак. № 204.
Екатеринбург, К-83, пр. Ленина, 51. Типлобаратория УрГУ.