

솔-젤 법을 이용한 Pb(Zr, Ti)O₃ 박막의 성장 및 전기적 특성에 관한 연구

김봉주 · 전성진 · 이재찬 · 유지범

성균관대학교 재료공학과
(1999년 2월 24일 접수)

Growth and electrical properties of Pb(Zr, Ti)O₃ thin films by sol-gel method

Bong Ju Kim, Sungjin Jun, Jaichan Lee, and Ji Beom Yoo

Department of Materials Engineering, Sung Kyun Kwan University,
Suwon 440-746, Korea

(Received February 24, 1999)

요 약 - MEMS 소자 제작을 위하여 압전체로서 Pb(Zr,Ti)O₃ (이하 PZT)박막 및 전극물질로 전도성 산화물인(La,Sr)CoO₃ (이하 LSCO) 박막을 솔-젤 법으로 제작하였다. 실리카 후막과 PZT 박막의 접착성의 개선을 위해, 그리고 하부 전극으로 사용된 LSCO 박막은 물을 용매로 제작된 용액을 이용하여 제작되었으며 실리카와의 계면상태 향상을 위하여 고분자 계통의 첨가제인 poly vinyl alcohol(PVA)를 첨가하였다. PZT 박막에 사용된 용액은 보다 용이한 후막화를 위하여 높은 점성과 끓는점을 가지는 1,3-propanediol을 용매로 사용하였으며 출발물질의 합성에 있어서 반응성은 높지만 안정성이 약한 propoxide 계열의 특성을 보완하기 위하여 안정성이 높은 특성을 가지는 acetylacetone으로 부분치환을 시켜 제조하였다. 제조된 용액으로 스펀코팅 및 열처리를 통하여 박막을 성장시켰으며 약 0.8~1 μm 두께의 균열이 없는 PZT 박막을 LSCO/SiO₂상에서 성장시킬 수 있었다. PZT 박막의 유전상수 및 유전손실 값은 각각 900~1200, 2~5%이었으며 Mach-Zehnder interferometer를 통해서 측정된 d₃₃ 압전상수는 100 kV/cm의 전기장 하에서 200 pm/V이었다.

Abstract - Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ (PZT) thick films as an actuating material with conducting oxides, (La_{0.5}Sr_{0.5})CoO₃ (LSCO), have been fabricated by sol-gel method for Optical Micro-Electro-Mechanical System (MEMS) devices, in which PZT/LSCO/SiO₂ structures were used. In order to improve the adhesion between the silica and electrode, conducting oxides (LSCO) was used. Poly vinyl alcohol (PVA) was added to LSCO solution in order to enhance the wetting behavior of a water-based LSCO precursor solution and further to improve the adhesion between LSCO and SiO₂ layers. PZT films were made using 1-3 propanediol based precursor solution which has a high viscosity and a boiling point appropriate for thick film fabrication. In the precursor solution, Ti-propoxide and Zr-propoxide are partially substituted with acetylacetone to achieve the solution stability while maintaining reactivity. Crack free PZT films (0.8~1 μm) have been successfully fabricated at crystallization temperatures above 700°C. Dielectric constants and dielectric losses of the PZT films were 900~1200 and 2~5%, respectively. Piezoelectric properties of PZT films were measured by modified Mach Zehnder interferometer. Piezoelectric constant d₃₃ of the PZT films constrained by a substrate were 200 pm/V at 100 kV/cm.

1. 서 론

근래에 들어 활발히 연구되고 있는 강유전체의 물성은 여러 분야에서 응용되고 있는 추세이다. 강유전체가 가

지고 있는 고유전율은 고집적 DRAM(dynamic random access memory)에, 자발분극의 특성은 non-volatile memory에 응용되고 있으며 pyroelectricity는 센서에서 응용 연구가 진행되고 있다 [1-3]. 이 외에도 강유전체가

갖는 압전성으로 인해 미세구동소자(micro-electro-mechanical system, MEMS)를 구동시키는 중요한 구동재료로 사용된다 [4]. MEMS는 기존의 Si-base 반도체공정을 응용해서 진행될 수 있다는 장점으로 인해 미세구조물의 제작 및 가공에 많은 연구가 진행되고 있으며 본 연구에서는 물질은 주로 메모리소자로서의 응용을 위해 광범위하게 연구되고 있는 강유전체인 $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT)를 미세구동소자의 압전재료로 사용하였다.

PZT는 ZnO 이후 상대적으로 높은 압전성을 가지는 대표적인 압전 물질로서 sputtering, chemical vapor deposition(CVD), laser ablation 등 여러 가지 방법으로 성장이 이루어진다. 본 연구에서는 넓고 균일한 면적을 얻을 수 있고 화학양론 적으로 조절이 용이하며 분자 수준에서 균일함을 추구할 수 있으며 구동물질로 작동하기 위하여 보다 두껍게 막을 제작하는데 용이한 솔-겔법을 사용하였다 [5]. 솔-겔법에서 일반적으로 널리 사용되는 용매는 2-methoxyethanol 혹은 acetic acid 계열이다. 본 연구에서는 높은 점성 및 비등점을 가지는 이유로 후막화에 보다 용이하다고 보고되어 있는 1,3-propanediol이 사용되어졌다 [6]. Diol-base의 용액은 상대적으로 높은 수축률로 인해서 최종 박막의 강도가 여타 다른 용매들에 비해서 강하다는 장점을 가지고 있다고 보고되어 있다 [7]. 1,3-propanediol을 용매로 사용하여 제조된 PZT 박막의 두께는 균열이 없는 단일층으로 최대 $1\ \mu\text{m}$ 가 얻어졌으며 이렇게 얻어진 PZT 박막의 전기적 성질로 잔류분극과 유전특성이 보고되어 있다 [8]. 그러나 MEMS의 구동 물질로 사용되기 위해 필요한 압전 성질은 보고되어 있지 않다. 본 연구에서는 용액의 합성에 있어서 1,3-propanediol을 용매로 사용하였으며 전구 물질로 Zr의 경우 propoxide 계열의 물질을 사용하였는데 propoxide의 경우 높은 반응성에 비해서 안정성이 취약하다는 단점을 보완하기 위해서 acetylacetone($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$)으로 치환반응 [8-9]을 선행하여 전구 물질의 안정성을 확보하며 후막화를 시도하였다. 제조된 PZT 용액은 여러 하부전극상에서 다결정으로 성장되었는데 주로 사용된 하부전극은 산화물 전극인 (La,Sr) CoO_3 (LSCO)이며 LSCO의 특징은 PZT와 더불어 perovskite 구조를 가지며 동일한 산화물 계통으로 PZT의 성장에 있어서 보다 용이하다는 장점을 갖고 있다고 보고되어 있으며 [10] 반도체 메모리로서의 적용을 위한 전극재료로도 연구되어 왔다. 반면 산화물 전극을 압전 구동 재료의 전극으로 사용된 것은 보고되어 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 PZT 박막의 압전 구동 재료로서의 응용을 위해 후막화를 시도하였으며 압전 구동 소자의 신뢰성 문제로 발생할 수 있는 기계적 파괴(예를 들면 금속 전극과 산화물 PZT 박막간의 분리)를 억제할 수 있을 것으로 기대되는 LSCO 산화물 전극을 사용하여 PZT 박막의 제조 및 전기적 특성과 압전 특성을 연구하였다. 또한 MEMS 용으로 사용하기 위해 다양한 기판 구조 위에서 PZT 박막이 제조되었다. 본 논문에서는 다양한 하부전극구조를 갖는 PZT 박막의 성장 및 전기적 특성에 대하여 보고한다.

2. 실험 방법

PZT를 성장시키는데 선행하여 Si 기판 상에서 실리카 층은 thermal oxidation 및 plasma enhanced chemical vapor deposition(PECVD) 등의 방법으로 형성하였다. 산화물 전극 LSCO는 광도파로 SiO_2 위에 솔-겔법으로 성장되어 졌으며 용액의 합성은 수용성인 nitrate 계열의 출발물질로, deionized water를 용매로 사용하였다. 제조되는 LSCO 용액을 실리카위에 도포시 wetting이 잘 이루어지지 않아 균일한 도포가 되지 않았다. 따라서 polyvinyl alcohol(PVA)를 계면활성제로 사용하여 wetting을 향상시켰으며 LSCO 용액의 스핀코팅 후 균일한 막을 얻을 수 있었다. LSCO 산화물 전극 성장과정은 앞서 발표된 논문에서 상세히 언급되어 있다 [11]. 전극으로는 LSCO 산화물 전극 이외에 Pt도 사용하였다. 전극이 성장된 기판 상에서 PZT를 성장시켜 전기적 물성과 압전성을 측정하였다. 이때 사용한 기판은 SiO_2/Si 외에 저응력으로 성장된 SiN_x 도 사용되었다. 즉 저응력의 SiN_x 는 Si 위에 저압 화학기상 증착법(LPCVD)으로 성장되었으며 이어서 low temperature oxide(LTO) SiO_2 가 역시 LPCVD로 성장되었다. 이러한 구조 위에 전극으로 접촉층인 $500\ \text{\AA}$ 정도의 Ta과 $1000\ \text{\AA}$ 정도의 Pt가 스퍼터링 방법으로 성장되었다. 즉 기판 및 전극 구조는 Pt/Ta/LTO/ SiN_x/Si 의 구조가 된다. 또한 일반적인 널리 사용되는 Pt/Ti/ SiO_2/Si 도 기판으로 사용되었다.

PZT 박막을 후막화하기 위해 높은 viscosity 및 용액상 반응에서 높은 비등점을 갖는 1,3-propanediol을 용매로 사용하였으며 전구 물질로는 lead acetate trihydrate ($(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Pb}_3\text{H}_2\text{O}$), titanium diisopropoxide bis($[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3]_2$ Ti[$\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$] $_2$), zirconium(IV) propoxide ($\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$) 등을 사용하였다. 위의 출발 물질

로 시작한 용액 합성 반응은 일차적으로 Zr-precursor의 안정화를 위하여 acetylaceton으로 치환 반응을 진행하였다. 대략 30분간의 치환반응 후 각각의 전구 물질들에 부분적으로 주입된 용매를 통해서 각각 약 190°C 정도의 온도로 가열 및 초음파를 이용해서 혼합 및 용해를 진행했다. Lead의 경우 추후 진행될 열처리 과정 등에서 물질 특성상 휘발이 잘 일어난다는 단점을 보완하기 위하여 약 10% 정도의 Pb-전구 물질을 과량으로 첨가 해주었다. 이렇게 개별적으로 형성된 용액을 약 90°C 정도의 온도에서 혼합 후 다시 비등점 정도인 200°C 이상의 온도에서 reflux를 행하였으며 5시간 정도의 reflux 후 황금색을 띠는 투명한 졸 용액을 제조하였다. 박막의 성장을 위하여 위와 같은 공정으로 제조된 용액을 3000 rpm 정도의 속도로 30초간 코팅을 시켜주었다. 1회 코팅마다 약 300°C 정도의 건조 과정을 약 1분간 행하였다. PZT의 최종 열처리는 400~700°C의 범위에서 행해졌으며 박막의 균열이 가장 큰 문제점으로 대두되어 열처리 방법으로는 일반적인 furnace annealing이 아닌 직접 삽입법(direct insertion method)을 수회 반복하여 1 μm 두께의 PZT를 제조하였다. 위와 같이 형성된 PZT 박막은 일반적인 Pt 전극 상에서도 동일한 조건으로 성장되어졌으며 성장된 PZT 박막의 전기적 특성 및 압전성을 측정하였다. PZT 용액에 대한 열분석을 통해서 유기물들의 온도에 따른 분해정도를 알 수 있었으며 PZT 박막의 온도에 따른 결정화 및 미세구조는 X선 회절과 주사전자 현미경을 통해서 확인하였으며 유전체 특성은 RT-66A, HP4194A를 이용하여 측정하였다. 유전체 특성을 측정하기 위한 커패시터구조를 형성하기 위하여 상부전극으로 Pt을 스퍼터링으로 증착하였으며 Pt 전극과 PZT 박막간의 계면상태의 개선을 위하여 500°C에서 15~30분간 후열처리를 행하였다. PZT 박막의 압전성은 Mach Zehnder interferometer를 통해서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

출발 물질간의 합성에 있어서 각각의 전구 물질들의 선택은 용액 합성 시의 반응성과 더불어 최종 합성 용액의 안정성이 고려되어 이루어졌다. 이런 목적으로 선택된 Ti-precursor의 경우 propoxide와 acetylaceton이 이미 부분치환된 precursor를 사용하였으며 Zr의 경우에는 propoxide를 acetylaceton으로 치환반응을 선행하여 기존에 형성되어 있는 4개의 결합 중 2개의 결합을 안정성이

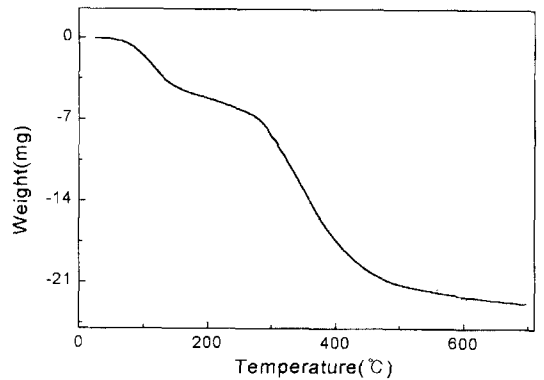


그림 1. PZT 용액의 건조후 얻어진 분말의 열분해 곡선.

강한 acetylaceton으로 치환하였다. Lead의 경우 고온에서 휘발이 잘되는 단점을 고려해서 10% 과량 첨가하여 용매인 1,3-propanediol에 용해시켰다. 약 5시간 정도의 reflux 과정을 거친 후 그림 1에서 보이듯이 합성된 용액의 열분석을 통해서 유기물들이 대부분 분해되는 온도가 대략 600°C 부근임을 알 수 있었다. 또한 박막 결정화 역시 600°C 이상에서 이루어지는 것을 확인할 수 있었다.

초기에 박막의 성장에 있어서 문제시되었던 것은 PZT 박막의 표면상에서의 균열이었다. 이러한 균열은 여러 가지 면에서 해석되어 질 수 있는데 건조과정에서 발생하는 1차 수축현상에 의한 균열과 열처리 과정에서 발생하는 2차 수축현상에 의한 균열로 대별되어 질 수 있다. 300°C에서 1분간 진행된 건조과정에서의 수축은 다른 용매에 비해서 diol 용매의 경우 수축률이 높다는 특성이 있다. 이러한 특성은 박막의 강도측면에서는 바람직한 특성이지만 박막의 균열발생에 있어서는 부정적인 특성이다. 또한, 균열의 발생은 박막이 두꺼워질수록 발생하는 응력의 문제에서도 고려되어진다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 일정두께의 박막을 도포한 후 결정화 온도에서 시편을 직접 삽입하는 방법을 사용하여 열처리를 행하고 이러한 과정을 열처리 이전에 균열이 발생하지 않는 최대 두께를 알아보기 위하여 각각의 공정 이후 광학현미경을 통해서 박막의 표면상태를 관찰하여 보았다. 박막의 두께 측면에서 열처리 이전에 코팅과 건조를 3회 반복한 후 형성된 PZT 박막은 약 600 nm의 두께까지 균열이 없이 얻어졌으며 4회 반복 후 형성된 약 700 nm의 두께를 가지는 PZT 박막은 건조과정까지는 균열이 발생되지 않았지만 열처리 이후에 박막에 균열이 발생하는 현상을 관찰하였다. 결론적으로 1회 열처리를 통해 얻어진 600 nm 이상의 두께에서는

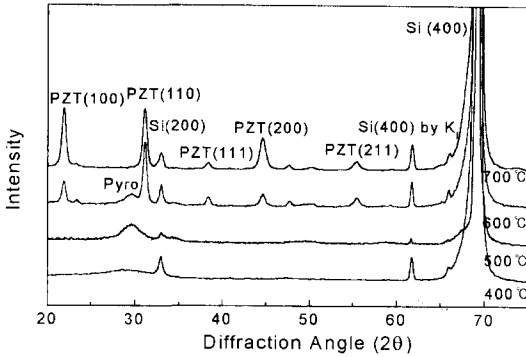


그림 2. 열처리 온도에 따른 PZT 박막의 X-선 회절 패턴.

열처리 이후 균열이 발생하였다. 따라서 PZT 박막의 후막화를 위해서 2~3회 코팅/건조를 반복한 후 열처리를 하고 이러한 과정을 2~3회 반복함으로써 0.8~1.1 μm 정도의 두께를 갖는 균열이 없는 PZT 후막을 제조할 수 있었다. 이렇게 균열을 방지하는 과정에서 결정화 온도 및 열처리시간에 따른 PZT막의 결정화 정도 및 결정구조를 XRD 분석을 통해 확인하였다. 그림 2는 열처리 조건에 따른 PZT 박막의 결정화 정도를 보여주고 있다. PZT 박막의 결정화는 400~700°C의 범위에서 이루어졌으며 열처리 시간은 1~15분간의 범위에서 행하여 졌다. 열처리 온도가 400°C까지는 비정질상태의 박막이 형성 되고 500~600°C 범위에서의 상형성은 열처리 시간에 무관하게 부분적인 파이로클로어상(pyrochlore phase)이 페로브스카이트 상(perovskite phase)과 혼재하는 상태로

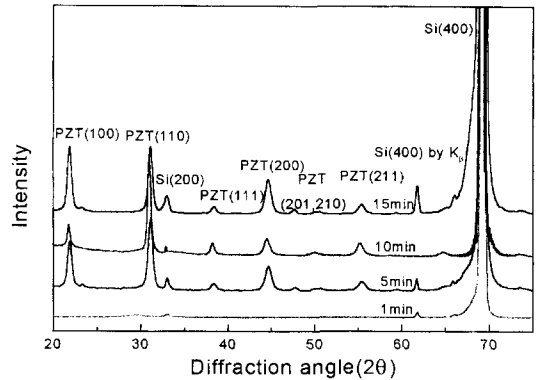


그림 3. 동일한 700°C의 결정화 온도에서 서로 다른 열처리 시간으로 열처리된 PZT 박막의 X선회절 패턴.

언어졌으며 600°C 이상에서 perovskite 단일 상이 형성 되었음을 확인할 수 있었다. 또한, 직접삽입법으로 시편의 결정화를 위한 열처리 시간을 알아보기 위하여 700°C의 온도에서 열처리 시간을 변수로 상형성을 확인 하였다. 그림 3에서 보여주는 바와 같이 5분 이상의 시간에서는 perovskite 단일 상이 형성되었음을 알 수 있었 으며 1분 동안의 열처리를 통해서는 결정화가 충분히 이루어지지 않았음을 알 수 있었다. 반면 700°C 열처리 온도에서 열처리 시간이 10~15분 정도로 길어짐에 따라 PZT 박막에 균열이 발생하는 경우가 발생하였고, 특히 PZT 박막의 두께가 증가함에 따라 균열이 발생하는 경향이 뚜렷이 나타나 열처리 시간은 5분으로 하여 결정화를 행하였다. 위와 같은 공정을 통하여 형성된 PZT막

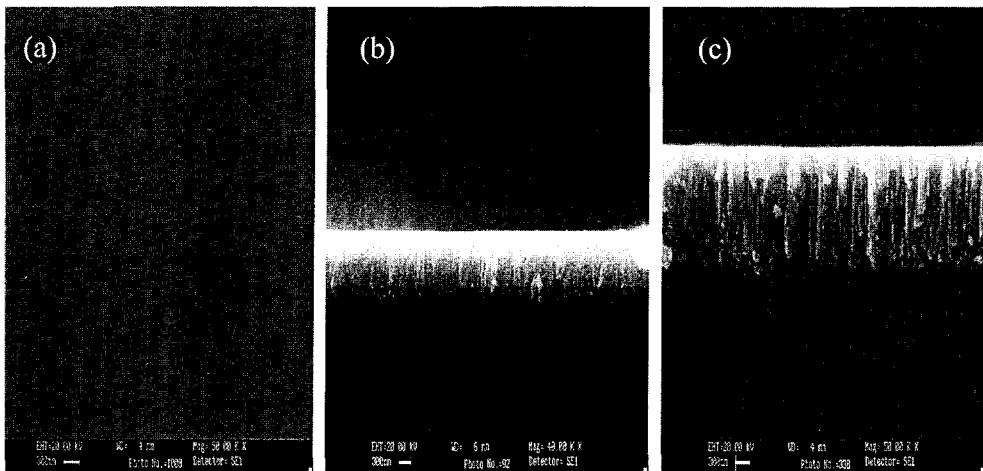


그림 4. PZT 박막의 표면 및 단면 SEM 사진. (a) 균열이 없는 PZT 박막의 표면, (b) 0.2 μm의 LSCO 박막 위에서 주상정도로 성장한 0.8 μm의 PZT 박막, (c) 1.1 μm의 PZT 후막의 단면.

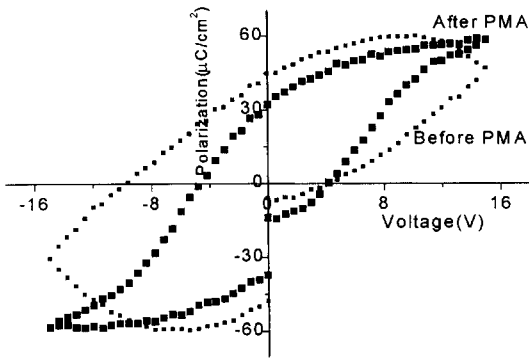


그림 5. 후열처리(Post Metallization Annealing) 이후 변화된 PZT 후막의 이력곡선.

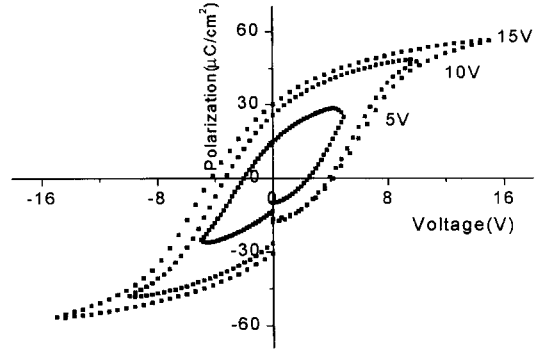


그림 6. 인가된 전압에 따른 Pt/PZT/LSCO의 이력곡선.

의 표면은 그림 4(a)에서 보여주는 바와 같이 균열이 없고 전체적으로 균일한 박막의 표면상태를 확인할 수 있었고 그림 4(b)와 그림 4(c)는 LSCO 박막 상에서 주상정(columnar structure)으로 성장한 PZT 후막의 단면을 보여주고 있다.

위와 같은 공정을 거쳐 형성된 0.8~1.1 μm의 두께를 가진 PZT 후막의 분극량을 알아보기 위하여 상부전극으로 Pt를 상온에서 스퍼터링으로 증착하여 Pt/PZT/LSCO 커패시터구조를 제작하여 이력곡선을 측정할 결과 그림 5에서 보듯이 저항이 작은 PZT 박막이 보이는 이력곡선이 얻어졌다. 이러한 현상을 개선하고자 상부전극인 Pt를 성장한 후 후열처리(post metalization annealing)를 500°C에서 15~30분간 행하였다. 이와 같은 후열처리(PMA)는 Pt과 PZT 후막의 계면상태의 개선을 도모할 수 있다고 보고 되어있다 [12]. 후열처리 이후 측정된 분극량은 향상되어 졌으며 그림 5는 이러한 후열처리 이후

이력곡선이 개선되는 효과를 잘 보여주고 있다. 그림 6은 상부전극에 인가되는 전압을 변화시키며 측정된 Pt/PZT/LSCO 커패시터의 이력곡선이다. 1 μm의 두께를 가지는 PZT막의 잔류분극은 33 μC/cm²이었으며 항전계는 40 kV/cm이었다. PZT막은 Pt/Ti/SiO₂/Si, Pt/Ta/SiO₂/SiN_x/Si 등의 기판 상에서도 물성측정을 위하여 LSCO 박막 상에서와 동일한 조건으로 성장되어졌다. 그림 7은 Pt 전극 상에서 성장된 PZT 후막의 이력곡선을 보여준다. 얻어진 PZT 후막의 치밀화를 위해 후열처리를 하였을 경우 이력곡선의 변화는 크게 나타나지 않았으나 유전손실이 감소되는 경향이 얻어졌다. 하부 LSCO와 상부 Pt 전극 위에 성장된 PZT후막의 유전율은 950~1200으로 얻어졌으며 유전 손실은 2~5% 범위로 얻어졌다.

PZT 후막의 압전성은 Mach-Zehnder interferometer로서 측정되었다 [13]. 그림 8은 PZT 후막에 인가된 전기장에 따른 변위와 d₃₃ factor의 관계를 보여주고 있다. 측정을 통해서 얻어진 압전상수는 d₃₃이며 d₃₃는 공간 좌

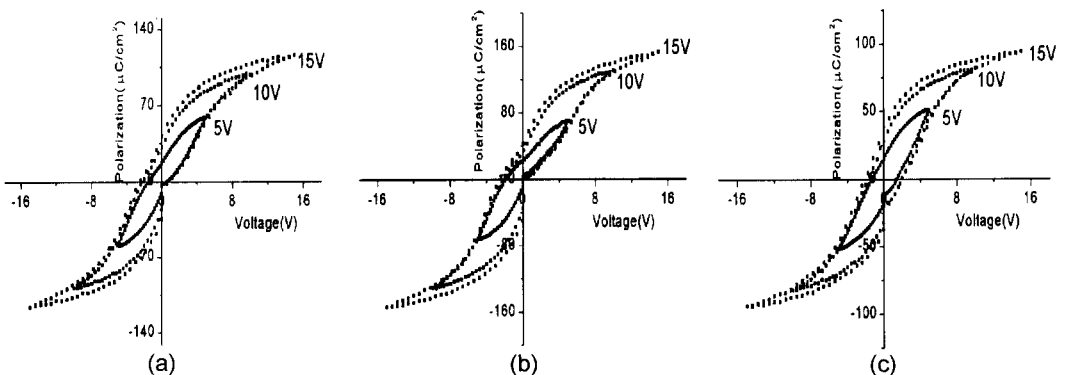


그림 7. 인가된 전압에 따른 Pt/PZT/Pt/Ta/SiO₂/SiN_x/Si의 이력곡선. (a) 700°C에서 5분간의 RTA 이후 (b) 600°C에서 치밀화 이후 (c) 700°C에서 치밀화 이후.

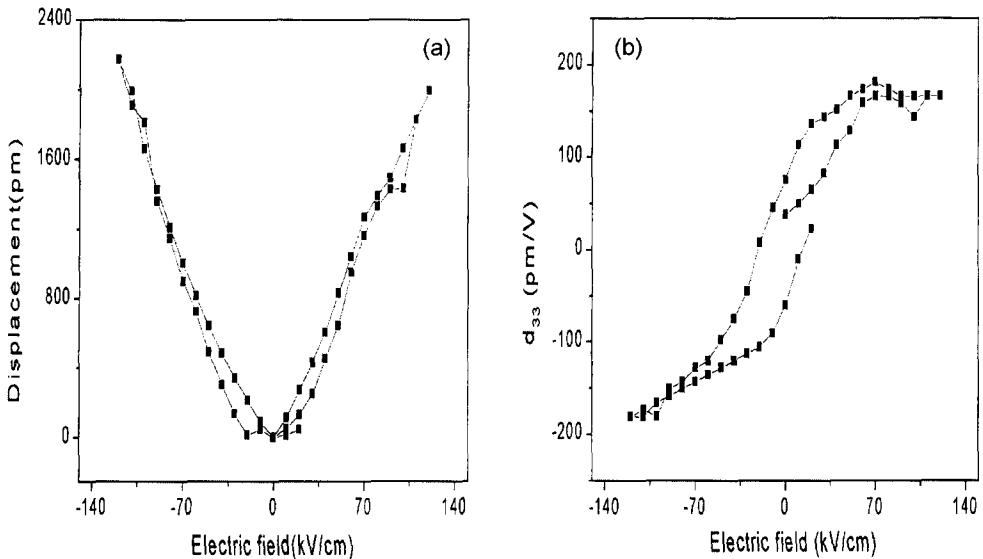


그림 8. PZT의 압전상수 및 변위 곡선. (a) 압전변위 vs. 전기장 (b) d_{33} vs. 전기장의 곡선.

표 상에서 Z축(분극방향) 상에 인가된 단위전압에 의해 PZT 박막의 Z축으로의 팽창이나 수축의 정도를 나타낸다. Pt/PZT/Pt/Ta/SiO₂/SiN_x/Si 구조를 갖는 시편의 압전성을 측정된 결과 100 kV/cm의 전기장이 가해질 때 최대 200 pm/V의 d_{33} 값이 측정되었다. 이러한 측정값은 일반적인 벌크 PZT 세라믹의 압전상수 값에 견줄만한 값이며 이는 PZT 후막이 기판에 부착되어 변위를 일으킬 때 기판에 의한 응력을 받는 것을 고려하면 매우 높은 값이라 할 수 있다. 또한 그림 8에서 보이듯이 압전상수 d_{33} 와 전기장간의 관계는 전형적인 이력곡선을 보여주고 있다. 이러한 이력곡선은 PZT 후막과 기판과의 접착력이 양호한 상태이기 때문에 인가 전압의 제거에 따른 PZT 후막의 domain이 재배열되는 relaxation 현상을 반영하고 있다고 생각되어 진다.

4. 결 론

Pb(Zr,Ti)O₃ 박막 혹은 후막을 산화물 전극인(La,Sr)CoO₃ 박막과 더불어 혼합구조로 제작되었으며 광도파로로 연구되고 있는 실리카 후막 상에서 성장하였다. 0.8~1 μm 의 두께를 가진 PZT 후막은 diol을 용매로 사용하여 제조된 용액을 이용하여 LSCO 박막과 같이 솔-젤 방법으로 제작하였다. 용액제조에 있어서 전구 물질의 안정화를 위하여 Zr 및 Ti 출발물질의 경우 acetylacetone

으로 부분 치환된 물질을 사용하였으며 안정적인 용액을 제조하였다. 반복적인 코팅과 700°C에서 직접 시편을 삽입하는 열처리방법(direct insertion method)을 통하여 균열이 없는 PZT 박막을 제조하였다. LSCO 박막 상에서 성장된 PZT 박막의 경우 상부전극으로 쓰인 Pt과의 계면상태 개선을 위하여 후열처리를 하였고 열처리 이전보다 개선된 이력곡선을 얻을 수 있었다. 성장된 PZT 후막은 LSCO 전극뿐만 아니라 Pt 전극 상에서도 성장되어졌으며 PZT 후막의 강유전성을 측정된 결과 유전상수는 900~1200 정도가 얻어졌고 유전손실은 2~5% 정도가 얻어졌다. 잔류분극과 항전계는 각각 33 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 와 40 kV/cm를 나타내었다. PZT 후막의 압전성은 Mach Zehnder interferometer를 이용하여 측정하였으며 압전상수 d_{33} 값은 100 kV/cm의 전기장 하에서 200 pm/V 정도의 값을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 정보통신부의 국제공동연구 지원사업(IITA 97-1-BON)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] J. F. Scott and C. A. Arauzo, Science, **246**, 1400

- (1989); S. Dey and R. Zuleeg, *Ferroelectrics* **108**, 37 (1990).
- [2] J. Carrano, C. Sudhama, V. Chikaramane, J. Lee, A. Tasch, W. Shepherd, and N. Abt, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **38**, 690 (1991).
- [3] G. Yi, Z. Wu and M. Sayer, *J. Appl. Phys.* **64**(5), 2717 (1988).
- [4] I. Kanno, S. Fujii, T. Kamada, and R. Takayama, *Appl. Phys. Lett.* **70**(11), 1378 (1997).
- [5] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, New York, 1990.
- [6] Y. L. Tu and S. J. Milne, *J. Mater. Res.* **11**(10), 2556 (1996).
- [7] R. W. Schwartz, R. A. Assink, D. Dimos, M. B. Sinclair, T. J. Boyle, and C. D. Buchheit, *Mat. Res. Symp. Proc.* **361**, 377 (1995).
- [8] Y.-L. Tu, M. L. Calzada, N. J. Phillips, and S. J. Milne, *J. Am. Ceram. Soc.* **79**(2), 441 (1996).
- [9] S. J. Milne and S. H. Pyke, *J. Am. Ceram. Soc.* **74**(6), 1407 (1991).
- [10] J. Lee, R. Ramesh and V. G. Keramidas, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **361**, 67 (1995).
- [11] B. J. Kim, J. Lee and J. B. Yoo, *Thin Solid Films* **341**, 13 (1999).
- [12] C. J. Rawn, E. A. Kneer, D. P. Birnie, M. N. Orr, R. D. Schrimpf, and G. Teowee, *Integrated Ferroelectrics* **6**, 111 (1995).
- [13] V. V. Spirin, C. Lee and K. No, *SPIE*. **3330**, 59 (1998).