

졸-겔법에 의한 PLZT 박막의 결정화 및 균열 생성

안기철 · 이진국* · 김호기 · 노광수

한국과학기술원 무기재료공학과

*한국과학기술연구원 세라믹스부

(1991년 12월 23일 접수)

Crystallization and Crack Formation in Sol-Gel PLZT Thin Films

Ki-Cheol Ahn, Jeon-Kook Lee*, Ho-Gi Kim and Kwangsoo No

Department of Ceramic Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology

*Div. of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology

(Received December 23, 1991)

요 약

졸-겔 스피노코팅법을 이용하여 PLZT 박막을 제조하였다. 7회 이상 코팅하여 600°C, 산소나 공기분위기에서 2시간 동안 열처리하였을 때 perovskite상이 주로 나타났다. 9회 코팅시 박막이 기판보다 열팽창계수가 클 때 균열이 생기나, 박막이 기판보다 작을 때는 균열이 생기지 않았다. Corning 7059 glass 기판과 PLZT 막 사이에 ITO 중간층이 있는 경우 9회까지는 균열이 생기지 않았으나 11회 이상 코팅된 막에서, 열처리시 수축에 의한 큰 부피변화 때문에 균열이 생겼다. 박막의 미세구조 관찰에서 약 2 μm 입자크기의 perovskite상과 100~200Å 입자크기의 pyrochlore상을 관찰하였다.

ABSTRACT

PLZT thin films were prepared using sol-gel spin coating. The films mainly consisted of perovskite phase when heat treated at 600°C and in O₂ or air atmosphere for 2 hours after 7 coating cycles. Cracks were formed when the thermal expansion coefficient of the films were larger than the substrate, but were not formed when smaller than after 9 coating cycles. When ITO interlayer existed between Corning 7059 glass substrate and the film, cracks were not formed after 9 coating cycles, but cracks were formed after 11 coating cycles because of large volume change of the film contracting on the substrate during the heat treatment. In the observation of microstructure, the thin films have perovskite phase of about 2 μm grain size and pyrochlore phase of 100~200Å grain size.

1. 서 론

PLZT는 압전성(piezoelectric), 초전성(pyroelectric), 강유전성(ferroelectric), 광전성(electrooptic) 등 여러 특성을 보이며 특히 투광성이 좋고 조성의 변화에 따라 다양한 광전특성을 나타내어 광서터, 광변조기, color filter, display, image storage device 등에 응용이 가능하다¹⁾. 특히 9/65/35 조성을 갖는 PLZT는 slim-loop ferroelectric(SFE) 특성을 가지며 광서터, display, 광스위치 등에 응용될 수 있다²⁾. Bulk 형태의 PLZT 재료는 작동전압이 높고 제조공정상 여러가지 문제점 때문에 이를 해결하기 위해 70년대 후반부터 sputtering법³⁻⁵⁾에

의한 PLZT 박막제조기술이 연구되었다. 그러나 다성분계 화합물의 경우 조성조절이 어렵고 넓은 면적의 균일한 박막을 얻을 수 없다는 문제점을 지니고 있어 80년대 중반부터 이 문제점을 해결하기 위해 metal-organic decomposition(MOD)법⁶⁻⁸⁾, 졸-겔법^{9,10)} 등에 의한 PLZT 박막제조에 관한 연구가 시작되었다. 졸-겔법은 조성조절이 용이하고 넓은 면적의 균일한 막을 얻을 수 있으며 비싼 장치가 필요치 않다는 장점이 있다. 지금까지의 PZT, PLZT 박막에 관한 연구는 결정상의 생성조건과 막의 미세구조 및 전기적, 광학적 특성에 대한 관찰이 주된 것이었으며 기판으로 ITO(indium tin oxide)-coated glass¹¹⁾를 사용하여 PZT 박막을 제조한 경우도 있

으나 대부분 Pt^{4+} , $SrTiO_3^{5,6}$, fused quartz⁹, sapphire¹⁰ 등 비싼 기판을 사용하여 양산화의 문제점을 지니고 있다. 결정상의 생성과정에서 pyrochlore상이 생기는 주요인인 Pb 부족이라 생각하여 PbO 분위기에서 열처리한 경우도 있고^{3,12}, 산소 부족이라 보고한 경우도 있어¹³ 이에 대한 연구가 이루어지고 있다. 졸-겔법을 이용하여 박막을 제조하는 경우 균열이 생긴다는 단점이 있어 이를 해결하려는 연구 또한 상당히 진행되고 있다^{8,11}.

본 연구에서는 졸-겔 스펀코팅법을 이용하여 박막을 만들고 열처리온도, 막의 두께, 열처리 분위기에 따른 결정화거동을 관찰하였으며, 막의 두께와 기판의 종류를 변화시켰을 때 막의 균열을 관찰하였다. 광서터 재료로 사용하기 위해 ITO-coated Corning 7059 glass 기판위에 막을 형성하였으며 막의 미세구조와 두께를 SEM으로 관찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편 제조

출발물질로 Alfa사의 $Pb(Ac)_2 \cdot 3H_2O$, La(Ac)₃·1.5H₂O, Zr(OR')₄와 Aldrich사의 Ti(OR'')₄를 사용하였으며 용매로 비등점(bp=125℃)이 높고 증기압이 낮은 methoxyethanol(ROH)을 사용하였다. 여기서 Ac=CH₃COO, R'=CH₂CH₂CH₃, R''=CH(CH₃)₂, R=CH₃OC₂H₅를 나타낸다. 겔화 시간을 길게 하기 위해 촉매로 질산을 사용하였으며 가수분해를 위해 물을 사용하였다. 기판으로 주로 ITO-coated Corning 7059 glass를 사용하였으며 기판의 종류에 따른 균열생성을 관찰하기 위해 Corning 7059 glass와 sapphire를 사용했다. Fig. 1에 실험공정을 나타내었다. 출발물질로 사용하는 alkoxide는 공기 중의 수분에 매우 민감하므로 이를 방지하기 위해 glove box (Labconco사)내에서 9/65/35 조성에 해당하는 양을 칭량한 후, 질소를 흘리면서 증류장치를 이용하여 stock solution을 제조하였다. 이때 Pb 부족 때문에 pyrochlore상이 생기는 것을 막기 위해 5 mol% 과량으로 Pb를 첨가하였다. 먼저 methoxyethanol에 $Pb(Ac)_2 \cdot 3H_2O$ 와 La(Ac)₃·1.5H₂O를 녹인 후 증류와 재회석공정을 거쳐 물을 제거하고 methoxyethanol에 녹인 Zr(OR')₄와 Ti(OR'')₄를 첨가한 후 증류와 refluxing 공정을 거쳐 0.8 M stock solution을 제조하였다. Methoxyethanol에 0.08 M HNO₃와 water/alkoxide비, r_w=1에 해당하는 물을 넣어 stock solution과 같은 부피로 섞어 0.04 M HNO₃와 r_w=1인 0.4 M 가수분해된 코팅용액을 만들었다. 이 용액을 주사기에 넣고 0.2 μm filter(Gelman Science 4225)를

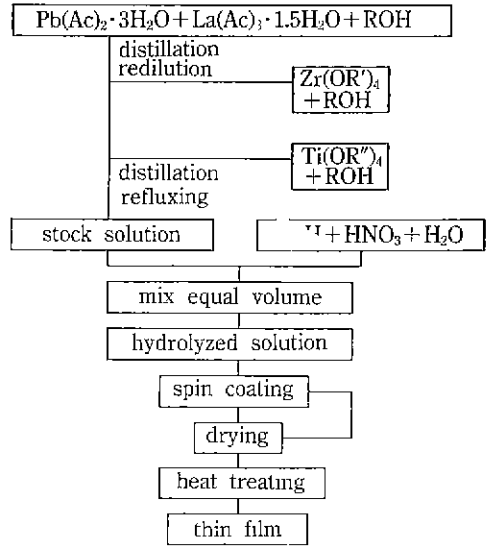


Fig. 1. Experimental procedures of PLZT thin film preparation.

통해 clean bench내에서 spinner(Headway Research사 EC101-R485)를 이용하여 3000 rpm으로 30초 동안 스펀코팅을 하여 박막을 얻었다. 이 박막을 390℃로 유지된 hot plate 위에서 건조한 후 두꺼운 막을 얻기 위해 multicoating을 수행하였으며 원하는 두께가 얻어진 후 최종 열처리를 수행하여 산화물박막을 얻었다. 냉각시 생기는 균열을 줄이기 위해 400℃까지는 냉각속도를 0.5℃/min로 하고 그 이후에는 로냉시켰다.

2.2. 물성 측정

PLZT 박막의 열처리온도를 결정하기 위해 Rigaku사 TG-DTA 분석기로 공기분위기에서 10℃/min의 승온속도로 700℃까지 분석하였다. 또한 이를 보완하기 위해 여러 온도에서 열처리한 분말로 pellet을 만들어 FTIR 분석을 하였으며 XRD 분석과 비교하였다. Perovskite 상이 생기는 최적조건을 관찰하기 위해 열처리온도, 코팅 횟수, 열처리분위기를 달리한 시편에 대해 X-ray 회절 분석을 하였으며 상의 미세구조를 SEM으로 관찰하였다. 기판과 막의 두께를 달리한 시편의 막에서의 균열을 광학현미경을 이용하여 관찰하였으며 열처리 후 막의 두께를 SEM으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응온도 고찰

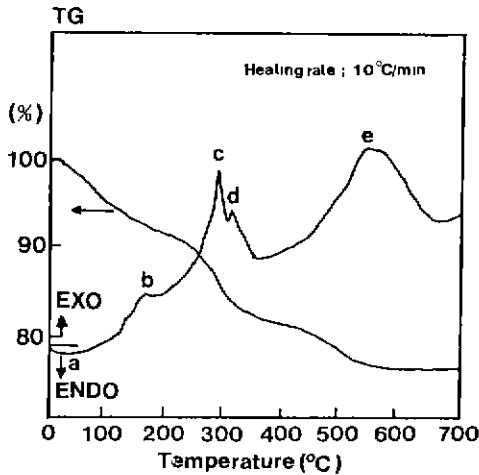


Fig. 2. TG-DTA curve of powder dried at 65°C.

PLZT 박막의 열처리온도를 결정하기 위해 65°C에서 건조한 분말을 공기분위기에서 10°C/min로 DTA-TG 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 100°C 이하(a)에서 물과 부산물로 생긴 n-propanol(=R'OH, bp=97°C)과 iso-propanol(=R''OH, bp=82.4°C)의 휘발로 생각되는 흡열 peak가 나타났으며 이후 온도에서 네개의 발열 peak(b-e)가 나타났다. 이와같이 여러 단계의 분해가 일어나는 것은 R.W. Schwartz가 보고했듯이¹⁴⁾ 다른 성질의 -OH기의 제거에 의한 것과 다음의 FTIR의 분석에서도 알 수 있듯이 -CH기나 -CO기의 제거에 의한 것으로 생각된다. 또한 550°C(e)에서의 발열 peak는 아직까지 완전히 분해되지 않은 유기물의 분해와 연소에 의한 것으로 생각되며 약 580°C 이후에 TG 감량이 없고 XRD 분석결과 550°C에 비해 600°C에서 perovskite상이 크게 성장하는 것으로 미루어 이 온도에서 perovskite의 결정화가 일어난다고 생각된다. FTIR 분석결과를 Fig. 3에 나타내었다. 3400 cm⁻¹ 근처 peak의 경우 H-bonded O-H 결합의 신축진동에 의한 것으로 250°C 이하에서 상당량의 결합수와 alcohol이 존재함을 알 수 있고 온도가 증가함에 따라 peak이 줄어들다가 300°C 이상에서는 peak이 거의 사라짐을 알 수 있다. 1550 cm⁻¹의 경우 COO⁻ 결합에 의한 것이며 1384 cm⁻¹의 경우 C-H bond type의 -CH₃ 굽힘진동에 의한 것으로 acetate에 기인한 것으로 생각된다. 두 peak는 300°C까지 존재하다가 450°C에서 거의 사라진다. 1018 cm⁻¹의 경우 C-O 결합을 나타내며 methoxyethyl기의 존재에 의한 것으로 생각되며 300°C에서 완전히 사라졌다.^{15,16)} 800 cm⁻¹ 이하에서 나타나는 peak는 metal-oxygen 결합에 의한 것이다. FTIR 분석결과로 미루어 볼 때 DTA-TG 분석결과 170°C

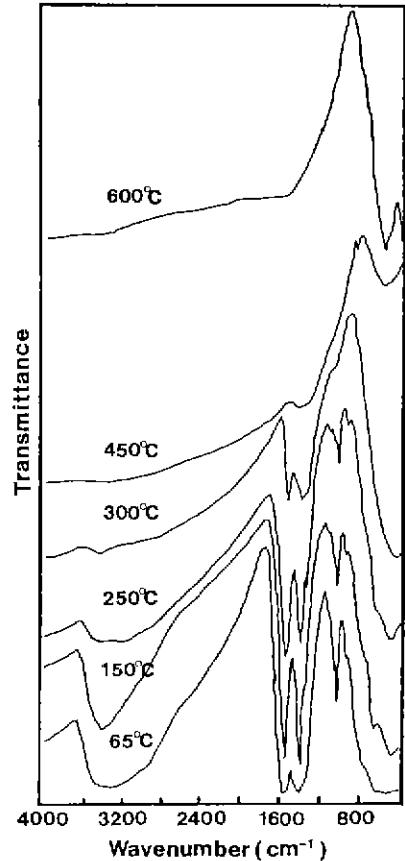


Fig. 3. FTIR spectra of powders dried and heated at each temperature.

(b), 297°C(c), 318°C(d)에서 나타나는 발열 peak는 각각 alcohol기(-OH), methoxyethyl기(CH₃OC₂H₅-), acetate기(CH₃COO⁻) 등 각기 다른 유기물의 분해에 의한 것으로 생각된다. 위의 결과로 미루어 600°C에서 열처리할 때 잔류유기물은 존재하지 않는 것으로 생각된다.

3.2. PLZT의 결정화관찰

박막에서의 결정상 생성과 비교하기 위해 215°C에서 건조시킨 분말을 각기 다른 온도에서 2시간 동안 공기분위기에서 열처리한 박막에 대한 XRD 패턴을 Fig. 4에 나타내었다. 215°C 건조 직후의 경우 비정질상만이 나타났으며 450°C에서는 Pb peak이 나타났다. 500°C의 경우 pyrochlore상만이 나타났으며 550°C가 되어서야 perovskite상이 나타나기 시작했다. 600°C에서는 perovskite상이 상대적으로 크게 나타나 앞의 DTA 분석과 일치함을 알 수 있었으며 650°C에서는 완전한 perovskite상만이 나타났다. 온도가 증가함에 따라 pyrochlore상이 perovs-

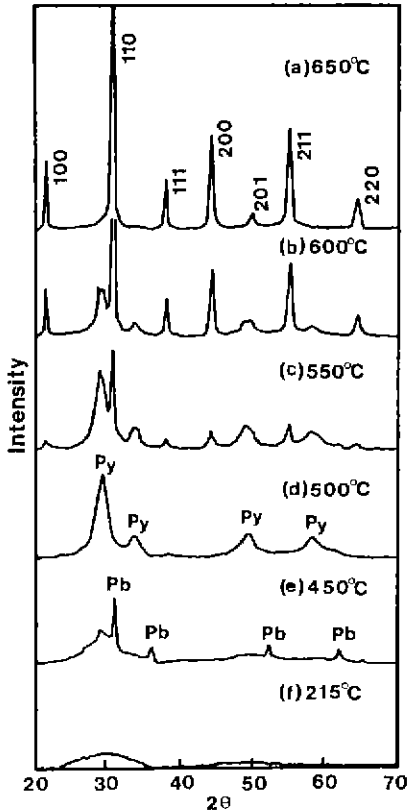


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of PLZT(9/65/35) powders as a function of heating temperature.

kite상으로 변하는 것으로 보아 온도가 낮을 경우 활성화에너지가 작아 화학양론적으로 불균일한 준안정상인 pyrochlore상이 생성되었다가 온도가 증가함에 따라 활성화에너지가 크게 되어 안정상인 perovskite상으로 상전이된다고 생각된다.

ITO-coated Corning 7059 glass 기판위에 17회 코팅 후 390°C에서 건조한 후 각 온도에서 2시간 동안 공기 분위기에서 열처리한 PLZT 박막의 XRD 패턴을 Fig. 5에 나타내었다. 450°C에서 열처리한 경우 비정질상 위에 ITO peak이 나타났고 500°C에서는 pyrochlore상과 ITO peak이 함께 나타났으며 550°C가 되어야 perovskite상이 조금씩 나타났으나 상대적으로 낮은 peak 강도를 보였다. 분말에서와 마찬가지로 550°C에 비해 600°C에서 perovskite상이 월등히 많이 성장하였으나 650°C에서도 pyrochlore상은 완전히 사라지지 않고 존재하였다. 600°C와 650°C의 경우 분말의 XRD 패턴에 비해 박막의 XRD 패턴의 경우 상대적으로 (100), (200) peak이 크게 나타났다. 이것은 분말의 경우 입자가 불규칙하게 배열되

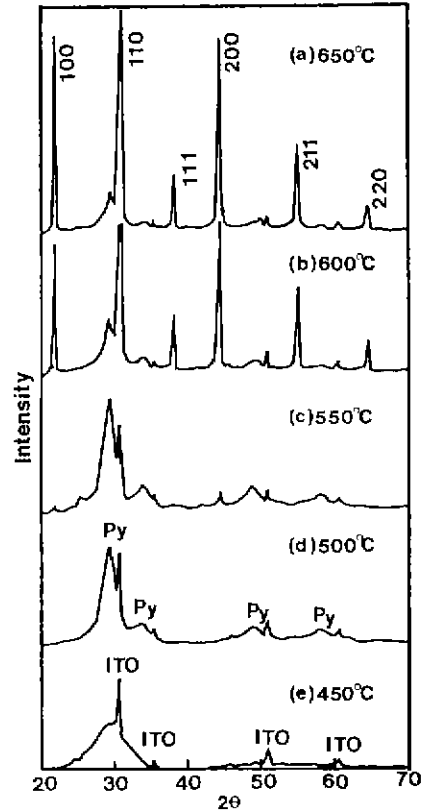


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of PLZT(9/65/35) films on ITO-coated Corning 7059 glass substrates as a function of heating temperatures, 17 cycles.

었으나 박막의 경우 기판에 코팅된 ITO층이 불균일 핵 생성 자리로 작용하기 때문에 PLZT막이 ITO층과 어느 정도 잘 일치하는 면으로 입자가 쉽게 배열되기 때문이라 생각된다.

두께에 따른 perovskite상의 생성변화를 알아보기 위해 ITO-coated Corning 7059 glass 기판위에 두께를 변화시킨 시편의 XRD 패턴을 Fig. 6에 나타내었다. 모든 시편은 600°C에서 2시간 동안 공기분위기에서 열처리하였다. 두께가 두꺼워짐에 따라 pyrochlore상의 크기변화는 거의 없으나 perovskite상은 상대적으로 커짐을 알 수 있다. 일반적으로 기판 위에 다른 종류의 물질이 코팅될 때 계면에서 격자불일치 때문에 불완전한 구조를 갖게 되어 그 물질의 생성이 방해받는 경우가 있다. 이런 이유 때문에 코팅 횟수가 작아 두께가 얇은 경우 pyrochlore상이 상대적으로 많아지고 횟수가 늘어나 두께가 증가할수록 perovskite상이 상대적으로 증가한다고 생

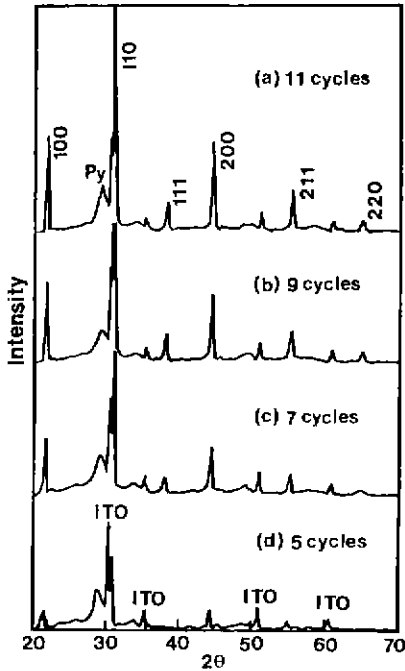


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of PLZT(9/65/35) films on ITO-coated Corning 7059 glass substrates as a function of coating cycles.

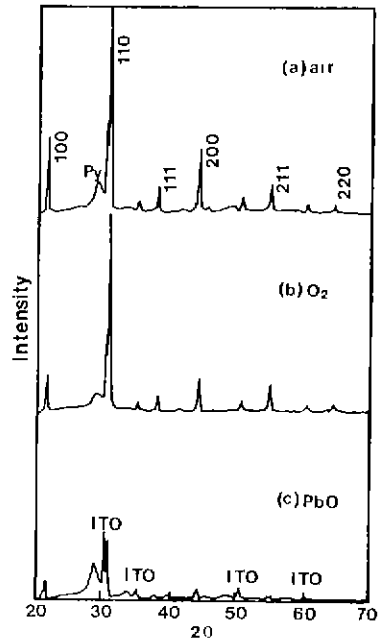


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of PLZT(9/65/35) films on ITO-coated Corning 7059 glass substrates as a function of heating atmospheres.

각된다. 또한 두께가 증가하여도 pyrochlore상이 일정한 양 존재하는 것으로 미루어 pyrochlore상은 기판과 막의 계면 뿐만 아니라 막의 표면에서도 존재한다고 생각되며 이에 대한 연구가 진행 중이다.

ITO-coated Corning 7059 glass 기판 위에 9회 coating 후, 600°C에서 2시간 동안 여러 분위기하에서 열처리한 경우의 XRD 패턴을 Fig. 7에 나타내었다. 산소나 공기 분위기하에서 열처리한 경우 perovskite상의 peak이 크게 나타났으나 PbO 분위기하에서 열처리한 경우 예상과는 달리 peak이 크게 감소하는 것으로 미루어 5 mol% 과량의 Pb가 존재하는 용액으로 제조한 막을 PbO 분위기하에서 열처리함으로써 오히려 과량의 Pb가 존재하여 perovskite상의 생성을 억제했다고 생각된다. 이와 비슷한 상황을 B.A. Tuttle 등¹³⁾도 PZT 박막에 있어 보고한 바 있다.

위의 XRD 분석으로부터 perovskite상이 크게 나타나기 위해서는 600°C 이상의 열처리온도, 일정 두께 이상, 제조시 적당량의 Pb를 과량으로 첨가해야함을 알 수 있었다.

3.3. 박막의 균열생성에 대한 고찰

Fig. 8에 기판의 종류와 두께를 달리하였을 경우 막에

서의 균열을 나타내었다. 각각 9회 coating한 후 600°C에서 2시간 동안 공기분위기에서 열처리하였을 때, Corning 7059 glass($4.6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)의 경우 균열이 생겼으나 sapphire($7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)의 경우 균열이 생기지 않았다. 이것은 PLZT 막($5.4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)과 기판의 열팽창계수 차이에 의한 것으로 생각되며 특히 막에 비해 기판의 열팽창계수가 작은 경우 냉각시 막에 인장응력이 작용하여 균열이 쉽게 생성된다고 생각된다. ITO-coated Corning 7059 glass 위에 막의 두께를 변화시켰을 때, ITO층이 완충층으로 작용하여 9회(약 0.5 μm)까지는 균열이 생성되지 않았으나 11회(약 0.7 μm) 이후 균열이 생성되었다. 이것은 구속되지 않은 소결체에 비해 기판에 의해 구속된 막의 소결거동이 기판의 수직방향과 수평방향에서 다르게 작용하기 때문이며 막이 두꺼울 때 열처리시 수축에 의한 큰 부피변화로 인해 막의 수평방향에 인장응력이 생겨 이것이 막에 균열을 일으킨다고 생각된다.

위의 결과로 미루어 막에서의 균열은 열처리시 수축에 의한 큰 부피변화와 냉각시 열팽창계수의 차이에 기인한 것으로 생각된다.

3.4. 박막의 미세구조 관찰

9회 코팅한 막을 600°C, 산소분위기에서 2시간 동안

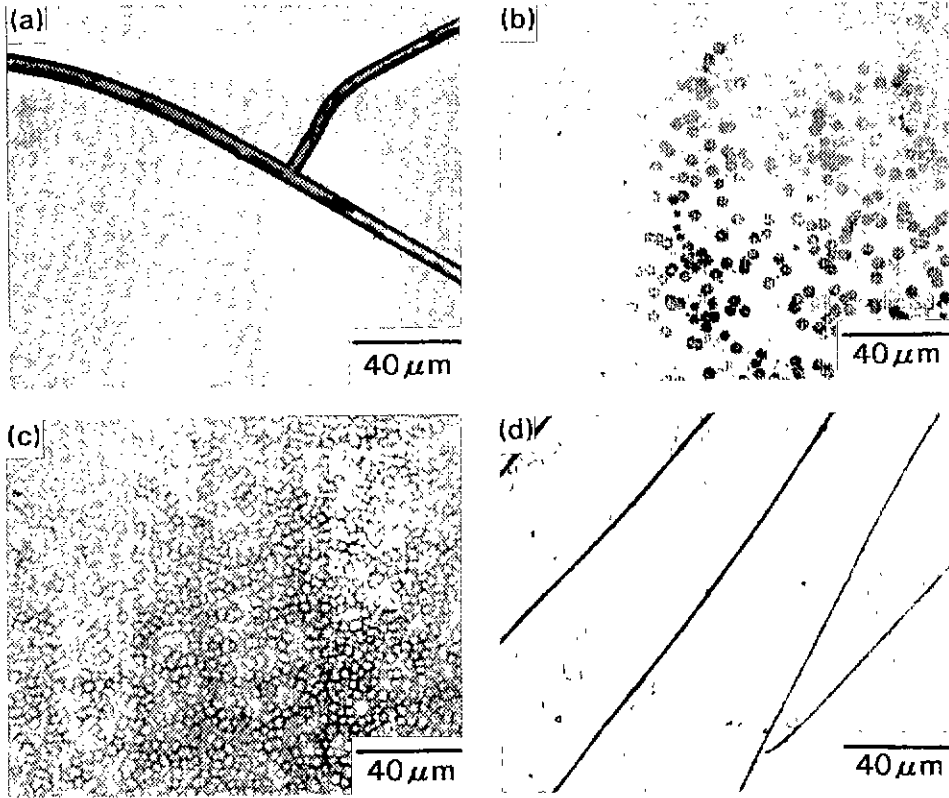


Fig. 8. Surface morphologies of PLZT(9/65/35) films on (a) Corning 7059 glass, 9 cycles, (b) sapphire, 9 cycles, (c) ITO-coated Corning 7059 glass, 9 cycles and (d) ITO-coated Corning 7059 glass substrates, 11 cycles.

열처리한 경우 박막의 미세구조를 Fig. 9에 나타내었다. 저배율로 관찰할 때 2 μm 정도의 크기를 갖는 A영역과 주위 B영역을 관찰하였으며 A와 B영역을 고배율로 관찰할 때 A는 무늬가 없는 매끄러운 면을 나타내었으며 B는 100~200Å 크기의 균일한 입자분포를 나타내었다. 광학현미경으로 동그런 무늬를 관찰할 수 있었으며(Fig. 8) 이런 무늬가 많아짐에 따라 X-ray 회절분석에서 perovskite상이 많아짐을 관찰하였다. 그래서 이 무늬가

perovskite상을 나타내고 주위 영역이 pyrochlore상을 나타낸다고 생각되며 pyrochlore상은 미세결정이라 생각된다. S.A. Myers 등^{17,18)}도 이와같은 관찰을 보고한 바 있으며 이런 무늬를 rosettes 구조라 하였다.

4. 결 론

졸-겔 스펀코팅법을 이용하여 PLZT 박막을 제조한 본

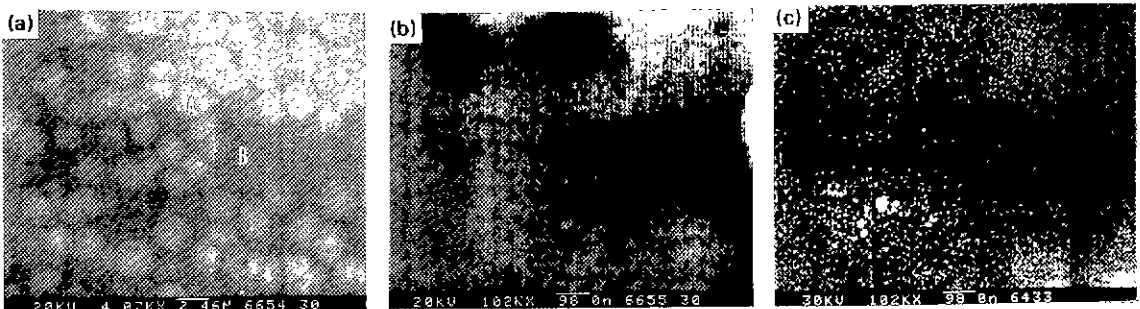


Fig. 9. SEM micrographs of PLZT(9/65/35) thin films of (a) surface, 9 cycles, 600°C (2 h), O₂ atmosphere, (b) A region of (a), (c) B region of (a).

연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 코팅 후 막에 존재하는 잔류유기물은 열처리 과정에서 휘발되어 600°C에서 거의 존재하지 않았다.

2. 600°C 이상의 열처리온도, 7회(0.3 μm) 이상의 코팅 횟수, 산소나 공기분위기에서 열처리하였을 때 perovskite상의 생성이 크게 나타났다.

3. PLZT 막에 비해 기판의 열팽창계수가 작을 때 냉각시 막에 인장응력이 작용하여 막에서 균열이 생겼다. ITO-coated Corning 7059 glass 기판을 사용하였을 경우, ITO층이 완충층으로 작용하여 9회(약 0.5 μm)까지는 균열이 생성되지 않았으나 11회(약 0.7 μm) 이후 열처리시 수축에 의한 큰 부피변화 때문에 균열이 생겼다.

4. 9회 코팅한 시편을 600°C, 산소분위기에서 열처리한 막의 경우 2 μm 입자크기의 perovskite상과 100~200Å 입자크기의 미세결정질 pyrochlore상을 관찰하였다.

REFERENCES

- G.H. Haertling, "PLZT Electrooptic Materials and Applications-A Review," *Ferroelectrics*, **75**, 25-55 (1987).
- G.H. Haertling, "Electro-optic Ceramics and Devices," pp. 371-492 in *Electronic Ceramics*, Ed. by L.M. Levinson, Marcel Dekker, Inc., New York (1988).
- K. Tanaka, Y. Higuam, K. Yokoyama, T. Nakagawa and Y. Hamakawa, "Ferroelectric PLZT Thin Films Fabricated by RF Sputtering," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **15** (7), 1381-1382 (1976).
- T. Nakagawa, J. Yamaguchi, T. Usuki, Y. Matsui, M. Okuyama and Y. Hamakawa, "Ferroelectric Properties of RF Sputtered PLZT Thin Film," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **18**(5), 897-902 (1979).
- M. Okuyama, T. Usuki, Y. Hamakawa and T. Nakagawa, "Epitaxial Growth of Ferroelectric PLZT Thin Film and Their Optical Properties," *Appl. Phys.*, **21**, 339-343 (1980).
- R.W. Vest and J. Xu, "Preparation and Properties of PLZT Films from Metallo-organic Precursors," *Ferroelectrics*, **93**, 21-29 (1989).
- R.W. Vest and J. Xu, "Metallo-organic Decomposition (MOD) Processing of Ferroelectric and Electro-optic Films: A Review," *Ferroelectrics*, **102**, 53-68 (1990).
- G.H. Haertling, "PLZT Thin Films Prepared from Acetate Precursors," *Ferroelectrics*, **116**, 51-63 (1991).
- K. Budd, S. Dey and D. Payne, "Sol-Gel Processing of PbTiO₃, PbZrO₃, PZT and PLZT Thin Films," *Brit. Ceram. Soc. Proc.*, **36**, 107-120 (1985).
- S.L. Swartz, S.J. Bright, P.J. Melling and T.R. Shrout, "Sol-Gel Processing of Composite PbTiO₃/PLZT Thin Films," *Ferroelectrics*, **108**, 71-76 (1990).
- G. Yi, Z. Wu and M. Sayer, "Preparation of Pb(Zr, Ti)O₃ Thin Films by Sol-Gel Processing: Electrical, Optical and Electro-optical Properties," *J. Appl. Phys.*, **64**(5), 2717-2724 (1988).
- Y. Shintani, K. Sato, M. Sakamoto, H. Fukuda and O. Tada, "Pb(Zr·Ti)O₃ Films by RF Sputtering in PbO Vapor," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17**(3), 573-574 (1978).
- B.A. Tuttle, R.W. Schwartz, D.H. Doughty and J.A. Voigt, "Characterization of Chemically Prepared PZT Thin Films," pp. 159-165 in *Ferroelectric Thin Films*, Ed. by E.R. Myers and A.I. Kingon, MRS, Pittsburg (1990).
- R.W. Schwartz, Ph.D Thesis, Univ. Illinois, Urbana, USA (1989).
- C.J. Brinker and G.W. Scherer, "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing," 54, San Diego, Academic Press. Inc. (1990).
- 張香東, "機器分析," 155-269, 學文堂, 서울 (1991).
- S.A. Myers and L.N. Chapin, "Microstructural Characterization of Ferroelectric Thin Films for Non-volatile Memory Applications," pp. 231-236 in *Ferroelectric Thin Films*, Ed. by E.R. Myers and A.I. Kingon, MRS Pittsburg (1990).
- L.N. Chapin and S.A. Myers, "Microstructure Characterization of Ferroelectric Thin Films Used in Non-volatile Memories-Optical and Scanning Electron Microscopy," pp. 153-158 in *Ferroelectric Thin Films*, Ed. by E.R. Myers and A.I. Kingon, MRS, Pittsburg (1990).