

RF 마그네트론 스퍼터링법에 의해 증착된 $Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO_3$ 박막의 전기적 특성 분석

양기덕 · 조호진 · 조해석 · 김형준

서울대학교 무기재료공학과

(1994년 10월 18일 접수)

Characterization of Electrical Properties of $Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO_3$ Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering

Kee-Deok Yang, Ho-Jin Cho, Hae-Seok Cho and Hyeong-Joon Kim

Dept of Inorganic Materials Eng., Seoul National University

(Received October 18, 1994)

요 약

RF 마그네트론 스퍼터링법으로 $(Ba_{0.65}Sr_{0.35})TiO_3$ (BST) 박막을 Pt/SiO₂/Si(100) 기판 위에 증착하였다. 증착온도는 350°C 에서 550°C 사이에서 변화하였으며, 450°C 에서부터 결정화된 박막이 증착되었다. 증착된 박막은 증착온도에 관계없이 (111) 우선 배향성을 나타내었으며, 가스 압력이 증가하면 (100) 배향으로 바뀌어 갔다. 유전상수는 증착온도 및 박막의 두께에 비례하여 증가하였으며 상온에서 100~600의 값을 나타내었다. 박막의 누설전류는 증착온도가 증가할수록, 박막의 두께가 얇아질수록 증가하였다.

ABSTRACT

$(Ba_{0.65}Sr_{0.35})TiO_3$ (BST) thin films were deposited on Pt/SiO₂/Si(100) substrate by rf magnetron sputtering. The substrate temperature changed from 350°C to 550°C and crystalline BST thin films were deposited above 450°C. Most of the films had (111) preferred orientation regardless of deposition temperature, but the films changed to (100) preferred orientation as gas pressure increased. The dielectric constant increased with increasing substrate temperature and film thickness, and ranged from 100 to 600 at room temperature. The leakage current increased as substrate temperature increased or as film thickness decreased.

Key word: BST thin film, DRAM, Capacitor, Dielectric constant, Leakage current

1. 서 론

256 Mb 이상의 DRAM에서는 종래에 저장 캐패시터 용 유전체로 사용하던 SiO₂나 Si₃N₄가 극박화의 한계와 입체구조의 채용으로 인한 공정상의 난점을 가지게 되므로 고유전율을 가지는 다른 유전체 물질이 요구되고 있다. 현재 이러한 요구에 가장 적합한 유전체 물질로 대두되는 것은 페로브스카이트 구조를 가지는 Pb(Zr, Ti)O₃, SrTiO₃, (Ba, Sr)TiO₃ 등이다. 이 중에서 BST는 유전상수가 크고 Pb계 페로브스카이트 강유전체에 비해서 고주파에서도 유전특성의 저하가 적고 Ba과 Sr의 함량을 조절하면 상온에서 상유전상으로 존재하기 때문에 aging이나 fatigue 등의 재현성 문제가 없으므로

DRAM의 응용에 이점이 많다. 또한 BST는 BaTiO₃와 SrTiO₃의 완전 혼합 고용체로서 Sr의 함량에 따라서 상전이 온도가 바뀌며 Pb계 페로브스카이트 산화물과 더불어 큰 유전상수를 가지므로 최근에 ULSI DRAM의 저장 캐패시터 등으로 응용하기 위하여 RF 마그네트론 스퍼터링¹⁾, 이온빔 스퍼터링²⁾, Liquid Source CVD³⁾, Laser ablation⁴⁾ 등의 여러가지 방법으로 BST 박막의 증착이 시도되고 있다.

본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 상온에서 상유전상을 가지는 $Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO_3$ 박막을 Pt/SiO₂/Si(100) 기판 위에 증착하고 증착온도, 박막의 두께 등의 박막 증착조건에 따른 전기적 특성을 분석함으로써 BST 박막의 DRAM에의 응용가능성을 모색하였다.

Table 1. Experimental Conditions for BST Thin Film Deposition.

Target	Ba _{0.65} Sr _{0.35} TiO ₃ (1100°C, 2 hrs sintered)
Substrate	Pt (800 Å)/SiO ₂ (1000 Å) /Si(100)
Deposition temperature	350~550°C
Sputtering gas	Ar, Ar+O ₂ (9 : 1)
Gas pressure	20~60 mTorr
RF power	80~120 W
Target-Substrate distance	6.5 cm

2. 실험방법

본 실험에서는 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 상온에서 상유전상을 가지는 Ba_{0.65}Sr_{0.35}TiO₃ 조성의 타겟트를 사용하여 여러 가지 증착조건을 변화시키면서 박막을 증착하였다. 전반적인 박막증착 조건을 Table 1에 나타내었다.

스퍼터링 장비의 진공 펌프는 확산 펌프와 로터리 펌프로 이루어져 있으며 10⁻⁶ Torr 정도까지 반응실 내의 진공을 유지할 수 있다. 기판은 기판 지지대 위에 부착된 할로젠 램프로 600°C 까지 가열할 수 있으며 기판온도는 기판지지대에 부착된 열전대를 이용하여 측정하였다. 타겟트와 기판의 배열은 타겟트가 아래쪽에 위치하고 기판이 위쪽에 위치하는 형태로 이루어져 있다.

본 실험에서 사용한 타겟트는 일반적인 세라믹 소결 공정을 통하여 제조되었다. 먼저 원료분말인 BaTiO₃와 SrTiO₃를 일정한 조성비로 혼합한 후 에탄올과 ZrO₂ ball을 넣어서 24시간 동안 습식혼합하였다. 혼합한 원료 분말을 건조, 분쇄한 후 900°C에서 두 시간 동안 하소하였다. 하소한 분말을 다시 분쇄하고 PVA와 에탄올을 사용하여 다시 습식혼합한 후 건조, 분쇄하고 1100°C에서 두 시간 동안 소결하여 스퍼터링 장비에 장착하였다. 소결시 승온속도와 냉각속도는 분당 1°C로 하였으며, 소결한 타겟트의 크기는 지름이 6 cm이고 두께는 3 mm였다.

기판은 하부전극으로 800 Å의 Pt를 입힌 Pt/SiO₂/Si(100) 웨이퍼를 2 cm×2 cm의 크기로 잘라서 사용하였다. 기판의 세척은 에탄올, 아세톤으로 번갈아 가며 5분 동안 초음파 세척기로 세척하고 고순도 질소가스로 건조하여

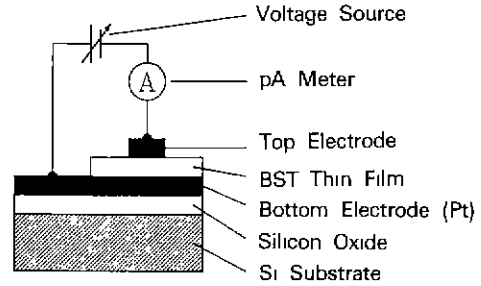


Fig. 1. Electrode configuration for measurement of electrical properties.

사용하였다.

박막의 두께는 40% 질산+1% 불산 수용액으로 박막의 일부를 습식 식각한 후 Tencor 사의 α-step을 사용하여 측정하였으며, 박막의 결정성은 RIGAKU 사의 X-Ray Diffractometer를 사용하여 분석하였다. 이때 X-Ray는 Cu-K_α line (λ=1.5405 Å)을 사용하였다. 박막의 정전용량-전압, 전류-전압특성은 각각 HP 4192A Low Frequency Impedance Analyzer와 HP 4140B pA Meter를 사용하여 측정하였다. 전기적 특성을 측정하기 위해서 증착한 박막의 표면에 상부전극으로 지름 0.5 mm의 Al을 열증착법으로 증착하여 MIM 구조의 캐패시터를 만들었다(Fig. 1).

증착된 박막의 유전상수는 100 kHz의 주파수와 0.1 V의 oscillation 전압, -5 V의 인가 전압에서의 정전용량으로 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 120 W의 rf 인가전력, 40 mTorr의 Ar+10% O₂ (9 : 1) 압력에서 증착온도를 변화시켰을 때의 박막의 XRD 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 450°C에서 부터 결정화된 박막이 형성되었고, 결정화된 박막은 증착온도에 관계없이 (111) 배향을 가졌다. 이러한 (111) 배향의 원인은 증착된 박막이 기판으로 사용한 Pt (111)의 배향을 따르기 때문이라고 생각된다. 그리고 증착온도가 증가할수록 박막의 결정성이 향상되어 X-선의 회절강도가 증가하였다.

Fig. 3은 120 W의 rf 인가전력, 550°C의 증착온도에서 Ar+10% O₂ 가스의 압력을 변화시키면서 증착한 박막의 XRD 결과이다. 가스압력이 낮을 때에는 Fig. 2에서와 마찬가지로 (111) 배향성을 나타내지만 압력이 증가할수록 (111)과 더불어 (100) 배향이 나타나는 것을 알 수

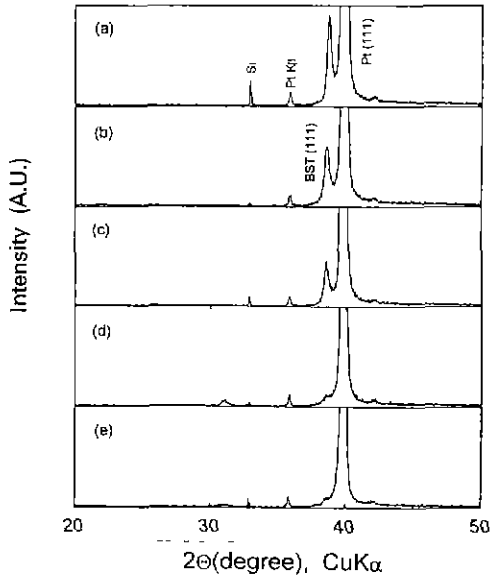


Fig. 2. XRD patterns of BST thin films deposited on Pt/SiO₂/Si substrate as a function of deposition temperature: (a) 550°C, (b) 500°C, (c) 450°C, (d) 400°C and (e) 350°C (Deposition condition: thickness=3000 Å, rf power=120 W, P_{dep}=40 mTorr, Ar/O₂=9/1).

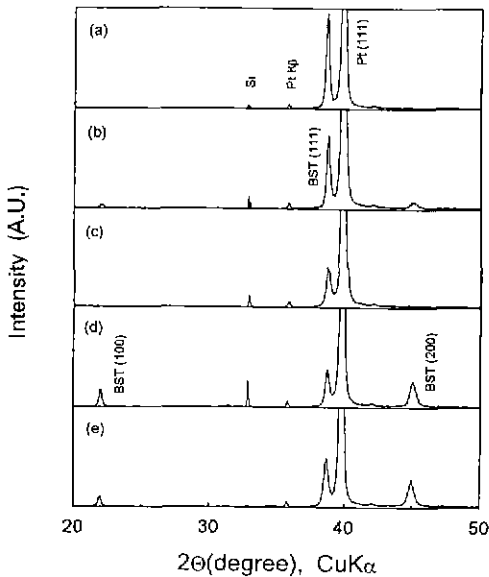


Fig. 3. XRD patterns of BST thin films deposited on Pt/SiO₂/Si substrate as a function of deposition pressure: (a) 20 mTorr, (b) 30 mTorr, (c) 40 mTorr, (d) 50 mTorr and (e) 60 mTorr (Deposition condition: thickness=3000 Å, rf power=120 W, P_{dep}=40 mTorr, Ar/O₂=9/1).

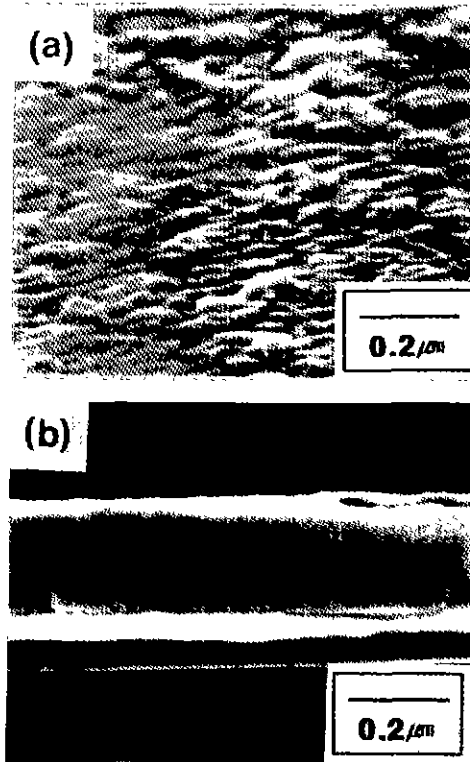


Fig. 4. SEM micrographs of BST thin films deposited at 550°C: (a) plan-view and (b) cross-section.

있다. 이러한 현상은 가스압력 변화에 따르는 기판위 부착 원자들의 표면이동도 변화와 증착시 BST 박막이 표면에너지를 최소화하려는 경향에 기인한다고 생각된다. BST의 결정구조인 페로브스카이트 구조에서 (100) 면은 PBC 벡터이론에 의하면 Flat-face로서 표면에너지가 가장 작은 면이다. 따라서 가스압력이 낮은 조건에서는 기판 위에서 부착 원자들의 표면이동도가 크므로 열역학적으로 안정한 자리를 찾아갈 가능성이 커져 기판의 배향을 따르지만, 가스압력이 높아져 부착 원자들의 표면이동도가 감소하면 기판의 배향성을 따르지는 못하지만, 주어진 상황에서 표면에너지를 최소화하기 위해서 최소 표면에너지지면인 (100) 우선 배향성을 형성하는 것으로 생각된다. 가스압력 증가에 따라 기판에 도달하는 부착원자들의 에너지가 감소하는 현상은 스퍼터링된 원자들의 플라즈마 내에서의 산란에 기인하며 이러한 경향은 같은 장비를 사용한 Cho 등의 페라이트 박막증착에서도 잘 관찰된다⁵⁾. 이러한 경향은 rf 인가전력을 변화시켰을 때에도 나타났는데 30 W에서 증착한 박막은 비정질 상을 나타내며 80 W에서는 (100) 배향을 나타내

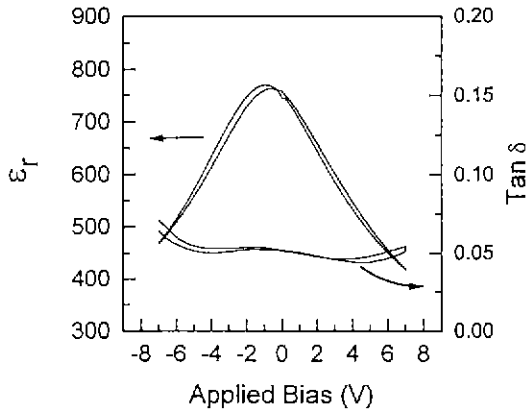


Fig. 5. Variation of dielectric constant and dielectric loss as a function of applied bias voltage.

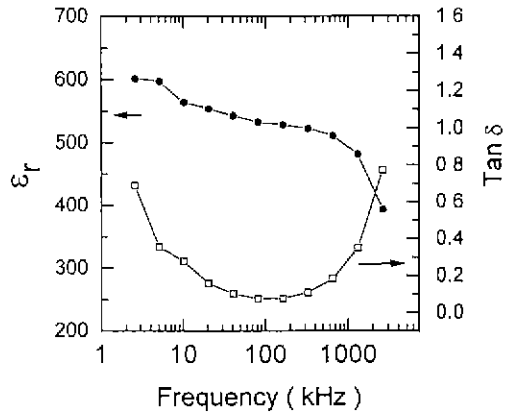


Fig. 6. Variation of dielectric constant and dielectric loss as a function of frequency.

었다. 인가전력을 계속 증가시켜서 100 W일 때는 (100)과 (111)이 섞여서 나타나다가 120 W일 때는 (111) 배향을 나타내었다. 가해 주는 rf 인가전력이 커지면 스퍼터링 되어 기판에 도달하는 물질입자들의 에너지도 증가하고 타겟으로부터 반사되어 기판에 충돌하는 아르곤 입자들의 에너지도 증가하게 되므로 결국 기판위 부착 원자들의 표면이동도는 증가하게 된다.

Fig. 4는 550°C에서 증착한 박막의 표면 및 단면 주사전자현미경 사진이다. 비교적 매끄러운 표면형상을 가지는 것을 알 수 있으며, 단면 사진에서 보면 박막과 기판의 계면이 매끄러운 것으로 보아서 계면반응은 없는 것으로 생각된다.

Fig. 5는 550°C에서 증착한 박막의 정전용량-전압 측정 결과이다. 측정조건은 oscillation voltage가 0.1 V이고 측정 주파수는 100 kHz이며, -7 V에서 +7 V까지 0.2 V씩 전압을 증가시키면서 측정하고, 다시 반대 방향으로 측정하였다. 그림에서 보면 그래프의 대칭 중심이 음의 전압 값으로 약간 이동되어 있는 것을 볼 수 있는데 이것은 하부전극으로 사용한 Pt와 상부전극인 Al의 일함수 차이에서 기인하는 것이다. 유전손실은 증착된 모든 박막에서 0.03~0.06 정도의 값을 나타내었으며 공간전하의 영향으로 시작점과 끝점(-7 V)에서의 값이 일치하지 않는 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 500°C에서 증착한 3000 Å 두께의 박막의 -5 V의 전압에서의 주파수에 따른 유전상수와 유전손실의 변화를 나타낸 것이다. 낮은 주파수에서는 공간전하의 영향으로 큰 유전상수값을 나타내었으며 1 MHz까지는 거의 일정한 값을 나타내다가 1 MHz 이상에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 유전손실은 낮은 주파수에서는

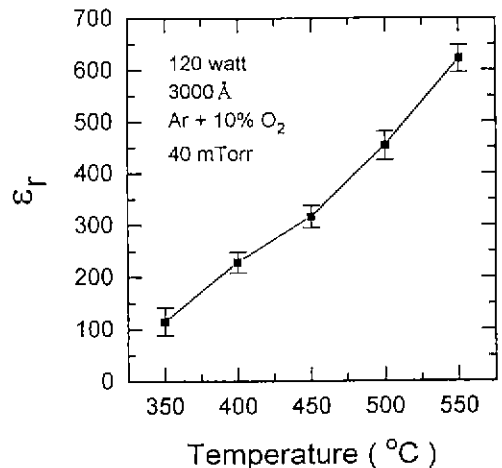


Fig. 7. Variation of dielectric constant as a function of deposition temperature.

공간전하에 의한 전도손실, 고주파에서는 리드선에 의한 공진현상으로 인하여 증가한다고 알려져 있다⁶⁾.

Fig. 7은 박막의 증착온도에 따른 유전상수의 변화를 나타낸 것이다. 고온에서 증착할수록 박막의 결정화가 향상되므로 유전상수는 증가한다. 기판온도가 350°C 일 때에는 Fig. 2의 XRD 회절패턴에서의 같이 비정질 박막이 증착되었지만 100 정도의 유전상수값을 보였다. 550°C의 기판온도에서 증착한 박막은 약 600의 유전상수값을 나타내었으며 이 값은 SiO₂의 환산두께로 나타내면 20 Å의 값이 된다.

Fig. 8은 박막의 두께에 따른 유전상수의 변화를 나타낸 것이다. 박막의 두께가 증가할수록 유전상수도 증가

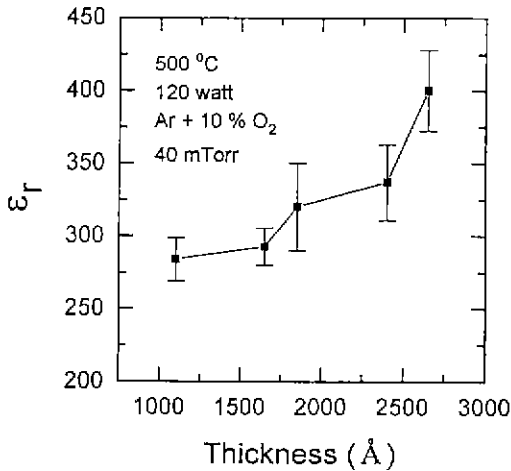


Fig. 8. Variation of dielectric constant as a function of film thickness.

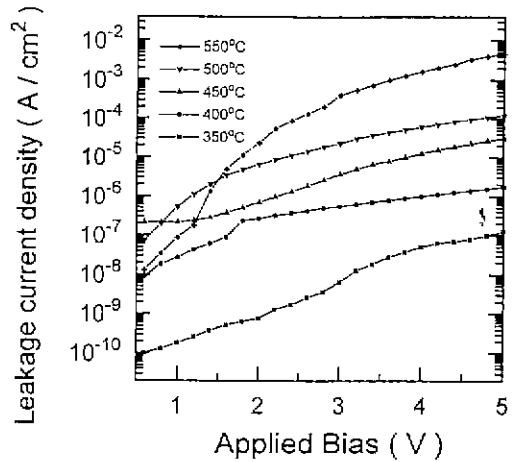


Fig. 9. I-V characteristics of BST thin films as a function of deposition temperature.

Table 2. Variation of Dielectric Constant of BST Thin Films Deposited with Different Sputtering Gas Species.

RF power (W)	Gas species	Thickness (Å)	ε _r (100 kHz, -5 V)
80	Ar	2000	358~394
	Ar+O ₂ (9 : 1)	2300	411~425
100	Ar	2450	426~438
	Ar+O ₂ (9 : 1)	2600	478~487
120	Ar	2800	520
	Ar+O ₂ (9 : 1)	3100	561~699

하는 경향을 나타내었다. 박막의 유전상수가 두께 의존성을 나타내는 원인은 박막의 두께가 얇아질수록 박막과 기판의 계면에 존재하는 저유전율층의 영향이 커지고, 반전기장이 커지기 때문이다⁷⁾.

Table 2는 스퍼터링 가스의 종류에 따른 유전상수의 변화를 나타낸 것이다. 박막의 두께가 일정하지 않지만 Fig. 8의 결과로부터 BST 박막의 유전상수에 미치는 박막 두께의 영향을 보정해 주면 본 연구에서 증착된 박막의 유전상수는 10%의 산소가 첨가되더라도 Ar 만을 사용했을 때와 크게 차이가 나지 않는 것을 알 수 있다. 다른 연구자들의 결과에 의하면 박막 증착시 O₂를 반응기 내로 유입하면 화학양론에 잘 맞는 박막이 증착되어 유전상수가 증가한다고 알려져 있다⁸⁾. 그러나 본 연구에서 이러한 경향을 보이지 않는 원인은 Fig. 11의 전류

전압 측정결과에서도 실명하겠지만 O₂가 박막의 화학양론을 맞추어 유전상수를 증가시키는 효과보다는 증착되는 박막에 충돌하여 결함을 증가시킴으로써 오히려 박막의 결정성을 저하시키는 효과가 지배적으로 일어나기 때문인 것으로 생각된다. 박막의 증착중에 일어나는 높은 에너지를 가지는 산소이온이나 아르곤 입자의 충돌은 박막의 결정화 온도, 조성, 미세구조, 비저항, 우선배향성 그리고 잔류응력 등을 크게 변화시키는 것으로 보고되고 있다^{9,10)}.

Fig. 9는 박막의 증착온도를 변화시키면서 증착한 두께 3000 Å 박막의 전류-전압 특성을 나타낸 것이다. 누설 전류는 박막의 증착온도가 증가할수록 커졌으며 이는 비정질 박막과 다결정질 박막의 절연특성의 차이와 스퍼터링으로 증착한 박막에서 관찰할 수 있는 다결정질 박막의 주상모양의 결정립에 기인하는 것으로 생각된다. 증착온도가 높을수록 누설전류가 증가하는 경향은 다른 연구자들의 결과^{11,12)}에서도 나타나는데 누설전류는 BST 박막을 DRAM 등에 응용하는데 있어서 문제점으로 알려져 있다. 강유전체 박막의 누설전류를 감소시키기 위해서 여러가지 시도가 이루어지고 있는데 Nb₂O₅, Ta₂O₅ 등의 donor를 첨가하여 강유전체 박막의 누설전류의 가장 큰 원인으로 알려지고 있는 산소공공을 감소시킴으로써 누설전류를 감소시키는 방법¹³⁾ 스퍼터링중에 수소를 흘려주는 방법¹⁴⁾, 그리고 박막증착시 비정질/다결정질의 이중층 박막을 증착하는 방법 등이 연구되고 있다^{15,16)}.

Fig. 10은 500°C 에서 증착한 박막의 두께의 변화에

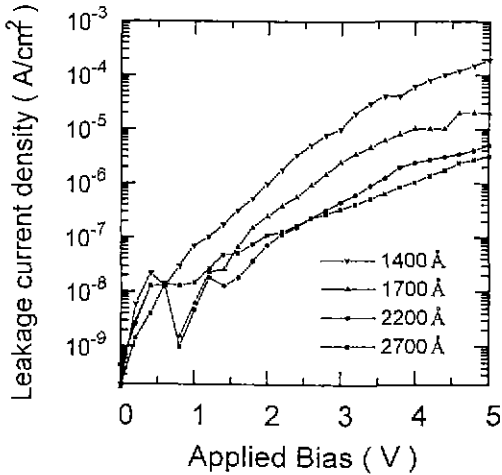


Fig. 10. I-V characteristics of BST thin films as a function of film thickness.

다른 전류-전압 특성의 변화를 나타낸 것이다. 박막의 두께가 감소할수록 누설전류가 증가하였으며 이는 박막의 두께가 얇아질수록 박막내의 결함밀도가 증가하기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 11은 스퍼터링 가스의 종류에 따른 전류-전압 특성의 변화를 나타낸 것이다. 스퍼터링 가스로 Ar+10% O₂를 사용하였을 경우의 누설전류가 Ar 만을 사용하였을 때보다 높게 나타나며 rf 인가전력이 낮을수록 이러한 경향이 줄어들어 가는 것을 알 수 있다. 스퍼터링 중에 O₂를 반응기 내로 유입하면 누설전류가 줄어든다고 알려져 있지만²⁸ 앞에서 언급했듯이 본 실험에서는 산소가 증착중인 박막에 결함을 주는 요인으로 작용하기 때문에 Fig. 11의 결과가 나타나는 것으로 생각된다. 보다 높은 rf 인가전력을 가하면서 증착한 박막의 경우인 Fig. 11(b)에서 Ar과 O₂의 혼합가스를 사용할 경우와 Ar 만을 사용했을 경우의 누설전류의 차이가 더 크게 나타나는 현상은 유전박막의 누설전류 증가원인이 높은 에너지를 가지는 산소이온에 있다는 생각을 잘 뒷받침해 준다. 즉 rf 인가전력이 증가하면 타겟에 더 높은 음의 전압이 걸리게 되므로 이로부터 방출되는 산소이온 또한 더 큰 에너지를 가지고 증착중인 박막에 충돌하게 되어 박막에 손상을 더 많이 주게 되어 누설전류가 더 증가하게 된다.

4. 결 론

Ba_{0.95} Sr_{0.05} TiO₃ 박막을 Pt/SiO₂/Si(100) 기판 위에 증착하고 전기적 특성을 분석하였다. 기판온도가 450°C 이상일 때 페로브스카이트 구조를 가지는 결정화된 박

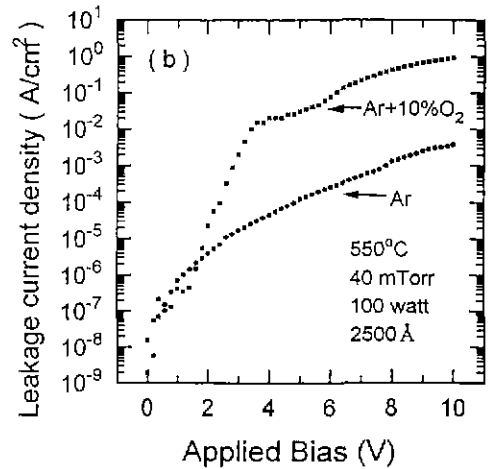
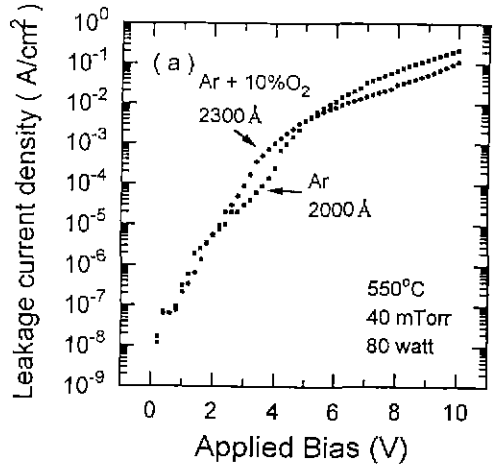


Fig. 11. I-V characteristics of BST thin films deposited with different sputtering gas species: (a) rf Power=80 W and (b) rf power=100 W.

막을 증착할 수 있었으며 증착온도가 증가할수록 박막의 결정성이 향상되었다. BST 박막의 유전상수는 박막의 증착온도와 두께에 의존성을 나타내었으며 고온에서 증착한 두꺼운 박막에서 더 큰 유전상수값을 보였다. 누설전류 특성도 박막의 증착온도와 두께에 의존성을 나타내었으며 저온에서 증착한 두꺼운 박막에서 더 우수한 절연특성을 가지는 것을 알 수 있었다. 1 MHz까지는 유전상수의 주파수 의존성은 거의 나타나지 않았으며 1 MHz 이상에서는 유전상수가 감소하였다. 유전손실은 전형적인 주파수 의존성을 나타내었으며 0.03~0.06의 값을 나타내었다. 스퍼터링 가스로 Ar+10% O₂를 사용할 경우 산소 음이온의 충돌효과에 의해서 누설전류가 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 ADD(UD940029BD)와 ETRI(94002)의 연구비 지원으로 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. K. Koyama, T. Sakuma, S. Yamamichi, H. Watanabe, H. Aoki, S. Ohya, Y. Miyasaka and T. Kikkawa, "A Stack Capacitor with (Ba_xSr_{1-x})TiO₃ for 256M DRAM," *IEDM*, 823 (1991).
2. S. Yamamichi, T. Sakuma, T. Hase and Y. Miyasaka, "SrTiO₃ and (Ba, Sr)TiO₃ Thin Films Preparation by Ion Beam Sputtering and Their Dielectric Properties," *Mat. Res. Symp Proc*, **234**, 297 (1992).
3. L.D. McMillan, T.L. Roberts, M.C. Scott and C.A. Paz de Arauzo, "Deposition of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ and SrTiO₃ via Liquid Source CVD (LSCVD) for ULSI DRAMs," *Proceedings 4th ISIF*, 666 (1992).
4. D. Roy and S.B. Krupanidhi, "Excimer Laser ablated Barium Strontium Titanate Thin Films for Dynamic Random Access Memory Applications," *Appl. Phys. Lett.*, **62**(10), 1056 (1993).
5. H.S. Cho, M.H. Kim and H.J. Kim, "Preferred Orientation and Microstructure of Ni-Zn-Cu Ferrite Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering," *J. Mater. Res.*, **9**, 2425 (1994).
6. R.C. Buchanan, *Ceramic Materials for Electronics*, 2nd ed., chap. 1, 2, edited by R.C. Buchanan, Univ. Illinois at Urbana-Campaign, Urbana, Illinois (1986).
7. M. Sayer, A. Mansingh, A.K. Arora and A. Lo, "Dielectric Response of Ferroelectric Thin Films on Non-Metallic Electrodes," *Integrated Ferroelectrics*, **1**, 129 (1992).
8. T. Kuroiwa, T. Honda, H. Watarai and K. Sato, "Electric Properties of SrTiO₃ Thin Films Prepared by RF Sputtering," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 3025 (1992).
9. B. Window and G.L. Harding, "Ion-assisting Magnetron Sources: Principles and Uses," *J Vac Sci. Technol.*, **A8**, 1277 (1990).
10. J.M.E. Harper, J.J. Cuomo, R.J. Gambino and H.R. Kaufman, *Ion Bombardment Modification of Surface: Fundamentals and Application*, chap. 4, edited by O. Auciello and R. Kelly, Elsevier, Amsterdam (1984).
11. P. Bhattacharya, T. Komeda, K. Park and Y. Nishioka, "Comparative Study of Amorphous and Crystalline (Ba, Sr)TiO₃ Thin Films Deposited by Laser Ablation," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**(9B), 4103 (1993).
12. T. Horikawa, N. Mikami, H. Ito, Y. Ohno, T. Makita and K. Sato, "(Ba_{0.75}, Sr_{0.25})TiO₃ Films for 256 Mbit DRAM," *IEICE Trans Elec.*, **E77-C**(3), 385 (1994).
13. B.M. Melnick, M.C. Scott, C.A. Paz de Araujo, L.D. McMillan and T. Mihara, "Anomalous Fatigue Behavior in Zn Doped PZT," *Proceeding of 4th ISIF*, 221 (1992).
14. Z.Q. Shi, X.Q. Jia and W.A. Anderson, "Structural and Electrical Properties of BaTiO₃ Thin Film Capacitors," *Mat. Res. Soc. Proc.*, **243**, 291 (1992).
15. Z.Q. Shi, X.Q. Jia and W.A. Anderson, "High-Performance Barium Titanate Capacitors With Double Layer Structure," *J. Electronic Materials*, **20**(11), 939 (1991).
16. Q.X. Jia, Z.Q. Shi, J. Yi and W.A. Anderson, "Effect of Barrier Layers on BaTiO₃ Thin Film Capacitors on Si Substrates," *J. Electronic Materials*, **23**(1), 53 (1994).