

## D.C. Magnetron Reactive Sputtering법으로 증착한 PbTiO<sub>3</sub> 박막의 열처리에 따른 c-축 배향성의 변화

이승현 · 권순용 · 최한메 · 최시경

한국과학기술원 재료공학과

(1996년 3월 15일 접수)

### Effect of Annealing on c-axis Orientation of PbTiO<sub>3</sub> Thin Films by D.C. Magnetron Reactive Sputtering

Seung-Hyun Yi, Soon-Yong Kweon, Han-Mei Choi and Si-Kyung Choi

Dept. of Mater. Sci. and Eng, KAIST

(Received March 15, 1996)

#### 요 약

D.C. magnetron reactive sputtering법을 이용하여 MgO(100) 단결정 기판에 c-축으로 배향된 PbTiO<sub>3</sub> 박막을 제조하였다. 이들 박막을 열처리 온도와 시간을 변화시켜 열처리한 결과, c-축 배향도 및 격자상수의 감소를 관찰하였다. C-축 격자상수의 변화는 막중의 Pb/(Pb+Ti)비 및 잔류응력의 변화에 기인하여 일어날 수가 있다. Pb/(Pb+Ti)비를 0.45에서 0.57까지 변화시킨 PbTiO<sub>3</sub> 박막을 제조하여 열처리한 결과, 열처리 전후에 Pb 함량에 따른 박막의 구조 변화, c-축 배향도 및 격자상수의 변화는 관찰할 수 없었다. 그러므로, 열처리에 따른 c-축 격자상수의 변화는 박막 중의 고유응력의 변화에 기인된 것이 확인되었다. 이 고유응력의 완화에 의해서 c-축 배향도가 감소되는 것을 c-축 성장 격자 모델을 이용하여 설명할 수가 있었다.

#### ABSTRACT

PbTiO<sub>3</sub> thin films were fabricated onto MgO(100) single crystal substrate by reactive D.C. magnetron sputtering of Pb and Ti metal in an oxygen and argon gas mixture. The annealing of the thin films resulted in the decrease of both the c-axis orientation ratio and the lattice parameter. It is well known that the c-axis lattice parameter of thin film is dependent on the Pb/(Pb+Ti) ratio and the residual stress in the film. The PbTiO<sub>3</sub> thin films, with a Pb/(Pb+Ti) ratio ranging from 0.45 to 0.57, were fabricated and annealed. The structure of the film, the c-axis orientation ratio and the lattice parameter were not dependent on the Pb/(Pb+Ti) ratio before and after annealing. These experimental results proved that the decrease of the c-axis lattice parameter under the annealing conditions was due to the relaxation of the intrinsic stress in the film. This relaxation of the intrinsic stress caused the decrease of the c-axis orientation ratio and this phenomenon can be explained by a c-axis growth lattice model.

**Key words:** PbTiO<sub>3</sub>, Reactive sputtering, C-axis orientation, Residual stress, Growth lattice model

#### 1. 서 론

PbTiO<sub>3</sub>는 강유전성, 압전성, 초전성을 갖는 재료로 널리 알려져 있다<sup>1)</sup>. 그러나, 고온의 임방정상에서 저온의 정방정상으로 상전이할 때 생기는 부피 팽창으로, bulk에서는 소결시 파괴 현상이 발생하여 순수한 PbTiO<sub>3</sub> 세라믹스를 얻기 어렵다. 또한, bulk 형태의 PbTiO<sub>3</sub>는 전자 부품으로 이용할 경우 높은 작동 전압이 요구되기

때문에 현재는 이용되지 못하고 있다. PbTiO<sub>3</sub>를 박막화 하면 소자의 작동 전압을 낮출 수 있어 그 응용 범위가 넓어지므로 1980년 초부터 이의 박막화 및 압전트랜듀서(piezotransducer), 적외선 센서(infrared sensor) 등의 응용 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>2,3)</sup>.

PbTiO<sub>3</sub>의 박막화 연구는 화학증착법(chemical vapor deposition)<sup>4,5)</sup>, 졸-겔법(sol-gel)<sup>6)</sup>, laser ablation법<sup>7)</sup>, 스퍼터링법(sputtering)<sup>8,9)</sup> 등의 방법으로 시도되고 있다. 이중

스퍼터링법은 주로 세라믹 타겟을 이용한 R.F.(radio frequency) 스퍼터링법에 의한 보고가 대부분이었으나, 최근에는 반응성 스퍼터링법(reactive sputtering)에 의한 PbTiO<sub>3</sub> 박막의 제조 연구가 활발히 이루어지고 있다<sup>10)</sup>.

PbTiO<sub>3</sub> 박막의 특성을 충분히 활용하기 위해서는 epitaxy<sup>11-13)</sup>나 c-축 또는 a-축으로 일방향 성장한 박막이 요구된다<sup>14)</sup>. 후자의 경우, 스퍼터링법으로 증착한 박막의 전기적, 유전적 성질을 향상시키기 위해 일반적으로 열처리 과정을 거친다<sup>14-16)</sup>. 이러한 열처리 과정이 박막의 전기적, 유전적 특성에 미치는 영향은 보고되고 있지만, 박막의 배향성 변화에 미치는 영향에 대한 보고는 거의 이루어지지 않고 있다

본 연구에서는 PbTiO<sub>3</sub> 박막을 MgO 기판에 반응성 스퍼터링법에 의해서 c-축으로 성장시켜, 박막의 열처리 과정에 의한 c-축 배향도와 격자상수의 변화를 관찰한 후, 이들의 관찰로부터 PbTiO<sub>3</sub> 박막의 c-축 배향도와 박막 제조시에 생성되는 고유응력의 관계를 고찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. PbTiO<sub>3</sub> 박막의 증착 및 열처리

반응성 스퍼터링(reactive sputtering)에 의해서 c-축으로 배향된 PbTiO<sub>3</sub> 박막을 증착하였다. 챔버(chamber) 내의 불순물을 제거하기 위해 초기 진공도를 5×10<sup>-5</sup> Torr 이하로 하고, MFC(mass flow controller)를 이용하여 아르곤과 산소의 유량을 각각 독립적으로 조절하였으며, 터보 분자 펌프(turbo-molecular pump) 앞의 밸브를 조절하여 작업압력(working pressure)을 조절하였다. 기판은 MgO(100) 단결정기판(10×5×1 mm)을 사용하였다. 기판은 연마가 되어 있는 상태로 본 실험에서는 더 이상의 연마는 하지 않고, 아세톤을 매질로 초음파 세척을 30초 정도하여 사용하였다. 기판온도는 600℃로 고정된 다음, D.C. 전원을 인가하여 glow discharge를 형성시켰다. 타겟 표면의 불순물을 제거하기 위하여 아르곤으로 먼저 10분 정도 전 스퍼터링(pre-sputtering)하였고, 산소와 아르곤과 혼합가스로 다시 10분 이상 전 스퍼터링(pre-sputtering)하였다. Table 1은 본 연구에서 사용한 증착조건을 나타낸다. 증착된 PbTiO<sub>3</sub> 박막은 대략 0.2 μm 정도의 두께를 갖도록 증착시간을 조절하였다. 증착된 시편의 조성은 Electron Probe Microanalysis (EPMA)를 이용하여 분석하였다.

증착한 PbTiO<sub>3</sub> 박막을 상온으로 냉각시킨 후, 610~800℃에서 15분~8시간 동안 열처리하였다. 열처리 분

Table 1. Sputtering Condition for PbTiO<sub>3</sub> Thin Films.

Target	Ti metal, Pb metal
Gas Flow	Ar/O <sub>2</sub> =95/5
Working Pressure	12 mTorr
Substrate	MgO (100) Single Crystal
Substrate Temperature	600℃
Input Power	Ti 120W, Pb 6~10W

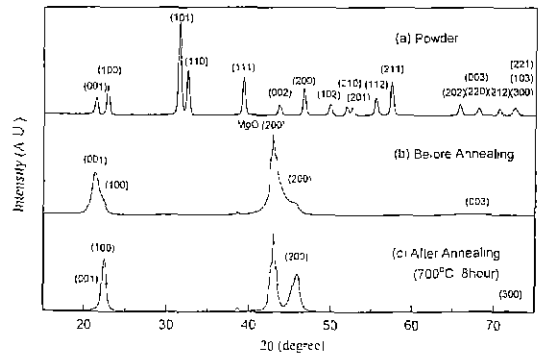


Fig. 1. Typical X-ray diffraction patterns of PbTiO<sub>3</sub> powder (a), thin films before annealing (b) and after annealing (c).

위는 대기중이었으며, 승온속도는 10℃/min으로 동일하게 하였다. 냉각은 일처리로 안에서 토냉하였으며, 냉각속도는 대략 2.3℃/min이었다. 열처리 로는 칸탈선으로 가열되는 일반적인 소결로를 사용하였다.

### 2.2. C-축 배향도와 격자상수 측정

Fig. 1은 PbTiO<sub>3</sub> 분말의 회절도형(a)과 증착된 PbTiO<sub>3</sub> 박막의 열처리 전(b), 후(c)의 회절도형이다. 열처리 전에는 (h00) 및 (001) 회절선만 관찰되며, 열처리 후에도 회절선의 강도비와 위치만이 변할 뿐, 막의 구조에는 변화가 없음을 알 수 있다. SEM으로 표면 형상을 관찰한 결과 표면의 미세구조는 열처리 전과 후에 거의 변화가 없었다. C-축 배향도(c-axis orientation ratio), α를 결정하기 위해서 (300) 및 (003) 회절선을 선택하였다. 그 이유는 (100) 및 (001) 회절선은 2θ가 작기 때문에 격자상수의 계산에 큰 오차가 생기며, (200) 및 (002) 회절선은 MgO의 회절선과 중복되기 때문이다.

40 kV, 80 mA로 생성된 단색(monochromated) Cu-Kα를 이용하여, 2°/min의 주사속도(scan speed)로, 2θ를 63°에서 73°까지 변화시켜 (300) 및 (003) 회절선을 얻었다. 이를 회절선 분리 프로그램(peak deconvolution

program)을 이용하여, (003)과 (300) 회절선의 강도비 및 회절선의 위치를 정하였다. 두 회절선의 강도비로부터 c-축 배향도를 계산하였고, 회절선의 위치에서 c-축과 a-축의 격자상수를 계산하였다. c-축 배향도,  $\alpha$ 는 아래 식을 이용하여 계산하였다<sup>8)</sup>.

$$\alpha = I_{(003)} / [I_{(003)} + I_{(300)}] \quad (1)$$

여기서,  $I_{(003)}$ 는 (003) 회절선의 강도,  $I_{(300)}$ 는 (300) 회절선의 강도를 나타낸다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1에서 알 수 있듯이 본 연구의 증착조건에서 제조한  $PbTiO_3$  박막에서는 (h00) 및 (001) 회절선만이 관찰되며, 이것은 a-축 혹은 c-축으로 배향된 박막임을 나타낸다.

Fig. 2는 열처리 온도에 따른  $PbTiO_3$  박막의 (003)과 (300) 회절선의 회절도형이다. 시편은 Ti 120W, Pb 7W의 입력파워 조건에서 증착한 것으로, Pb와 Ti의 당량비가 거의 같다. 모든 시편의 열처리 시간은 각 온도에서 1시간으로 동일하게 유지하였다. 열처리 전에는 (300)에 비해 (003) 회절선의 강도가 매우 크게 나타나

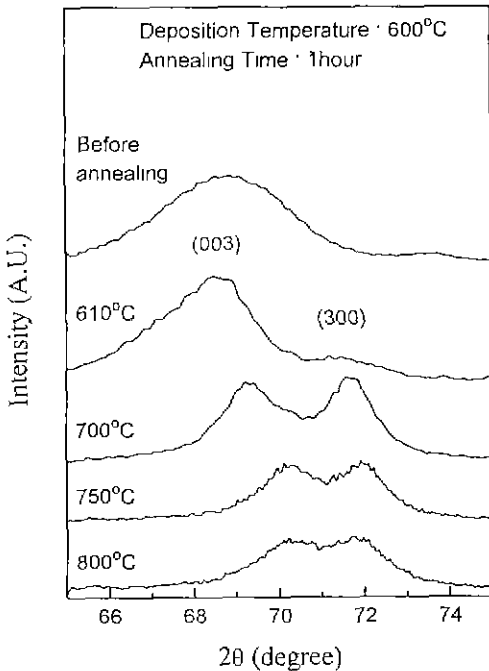


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of  $PbTiO_3$  thin films at various annealing temperatures for 1 hour.

는데, 이는  $PbTiO_3$ 가 MgO 단결정 위에 c-축으로 성장해 있음을 나타낸다. 이전의 많은 연구에서도 MgO 단결정 위에 c-축으로 배향한  $PbTiO_3$  박막을 보고한 바 있다<sup>4,6,8)</sup>. 610°C에서 1시간 동안 열처리한 경우에는 열처리를 하지 않은 경우와 거의 비슷하게 (003) 회절선의 강도가 높게 나타났다. 그러나, 열처리 온도가 700°C 이상인 경우에는 (300) 회절선의 강도가 급격히 증가하는데, 이는 배향성이 c-축에서 a-축으로 바뀌는 것을 의미한다. 회절선의 강도로부터 c-축 배향도,  $\alpha$ 를 구하여 Fig. 3에 나타났다. 열처리 전에는 c-축 배향도가 90% 정도이지만, 610°C인 경우에는 87%, 700°C 이상에서는 모두 50% 이하로 감소함을 볼 수 있다.

열처리 온도에 따른 c-축 격자상수의 변화는 Fig. 4와 같다. 열처리를 하지 않은 경우에 c-축 격자상수는 0.417 nm이었으나, 열처리 온도가 높을수록 c-축 격자상수가 감소함을 볼 수 있다. 열처리 온도를 750°C 이상으로 증가시켰을 때에는 c-축 격자상수가 0.402 nm로 거의

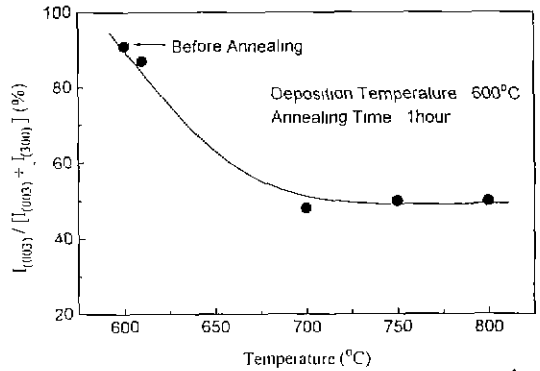


Fig. 3. Variation of c-axis orientation of  $PbTiO_3$  thin films with annealing temperature.

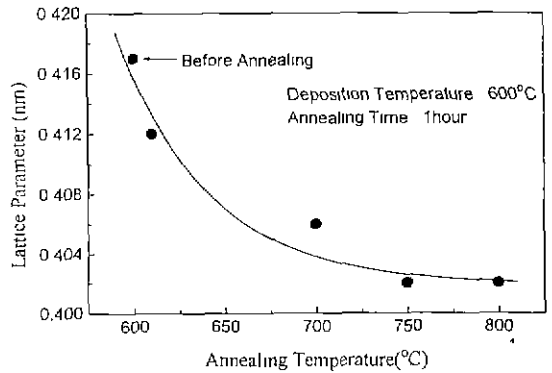


Fig. 4. Variation of c-axis lattice parameter of  $PbTiO_3$  thin films with annealing temperature.

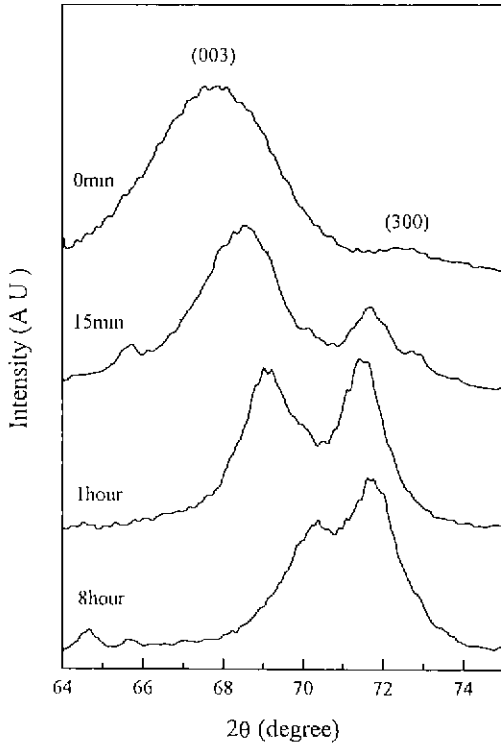


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of PbTiO<sub>3</sub> thin films after annealing at 700°C for various time.

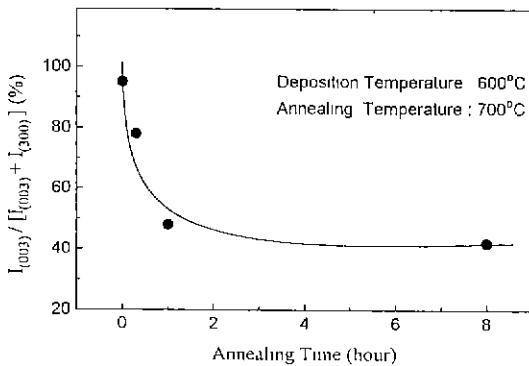


Fig. 6. Variation of c-axis orientation of PbTiO<sub>3</sub> thin films with annealing time.

일정하였다.

Fig. 5는 700°C에서 열처리한 경우, 열처리 시간에 따른 (003)과 (300) 회절선의 회절도형이다. 열처리 초기에는 시간이 증가할수록 (003) 회절선의 강도가 급격히 감소하고, (300) 회절선의 강도는 급격히 증가한다. 그러나, 열처리 시간이 1시간 이상이 되면 (003)과 (300) 회절선의 강도 변화는 거의 일어나지 않는다. 회절선의 강도비를

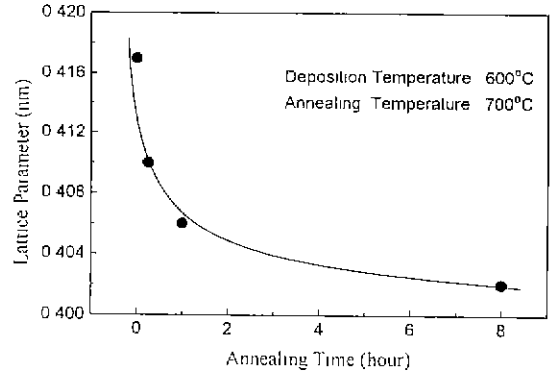


Fig. 7. Variation of c-axis lattice parameter of PbTiO<sub>3</sub> thin films with annealing time.

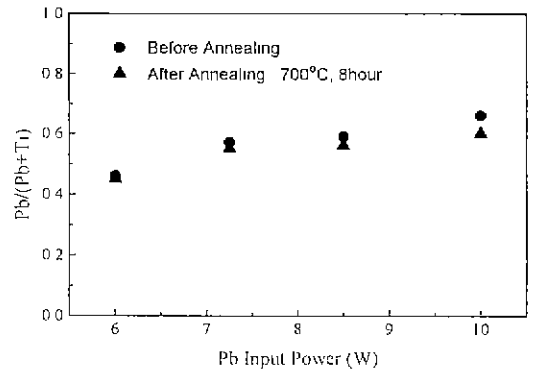


Fig. 8. Variation of Pb/(Pb+Ti) ratio of PbTiO<sub>3</sub> thin films with Pb input power.

정량적으로 구한 후, 열처리 시간에 따른 c-축 배향도의 변화를 계산하여 그 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 열처리 시간이 1시간 미만인 경우에는 c-축 배향도가 90%에서 50% 이하로 급격히 감소하다가, 열처리 시간이 1시간 이상인 경우에는 c-축 배향도가 약 40% 정도로 일정하였다.

Fig 7은 열처리 시간에 따른 PbTiO<sub>3</sub> 박막의 c-축 격자상수의 변화이다. 열처리 시간에 따른 c-축 배향도와 변화와 비슷한 형태로, 열처리 시간이 증가할수록 c-축 격자상수가 감소하고 있다. 열처리 전의 c-축 격자상수는 0.417 nm이나, 8시간 동안 열처리한 후에는 c-축 격자상수가 0.402 nm까지 감소하였다.

스퍼터링으로 증착한 박막에서 열처리에 따른 격자상수 변화의 주된 원인은 일반적으로 박막중에 존재하는 잔류응력의 완화이다<sup>17,18)</sup>. 그러나, Pb계 강유전체의 경우에는 과잉 Pb량에 의한 격자 구조의 변화에 의해 격자상수가 증가한다고 보고되고 있다<sup>19)</sup>. 따라서, 열처리에

다른 격자상수의 변화가 Pb 휘발에 의한 것인지를 조사하였다.

열처리에 의한  $PbTiO_3$  박막의 c-축 배향도와 격자상수의 변화가 Pb의 휘발에 의한 것인가를 확인하기 위해, 먼저  $Pb/(Pb+Ti)$  비를 변화시켜 증착한 시편들을 700°C에서 8시간 동안 열처리하여  $PbTiO_3$  박막의 c-축 배향도와 격자상수의 변화를 관찰하였다. Pb 함량을 변화시키기 위해 Ti의 입력파워는 120W로 유지시키고, Pb의 입력파워를 6~10W까지 변화시켰다. Fig. 8은 Pb의 입력파워를 변화시켜 증착한  $PbTiO_3$  박막의  $Pb/(Pb+Ti)$  비의 변화를 EPMA로 분석한 결과이다. ●는 열처리 전, 즉 증착상태의  $Pb/(Pb+Ti)$  비의 변화이고, ▲는 700°C에서 8시간 열처리한 후의  $Pb/(Pb+Ti)$  비의 변화이다. 점선은  $Pb/(Pb+Ti)$  비가 0.5로 Pb와 Ti의 당량비가 같은 경우이다. 열처리 전의 Pb 함량이 약 0.67인 경우에는 열처리 후에 과잉 Pb가 휘발되어 약 0.61로 감소하였지만, 그 외의  $Pb/(Pb+Ti)$  비가 0.5에 가까운 경우에는 약간의 Pb만 휘발함을 볼 수 있다. Fig. 8에서와 같이  $Pb/(Pb+Ti)$  비가 0.45에서 0.67까지 변함에도 불구하고, 열처리 전후에 Fig. 1에 나타난 것과 같은 (h00) 및 (001) 회절선만이 관찰되었으며 SEM으로 관찰한 결과 박막의 구조에도 변화가 생기지 않았다. 이는 격자가 c-축 또는 a-축으로만 배향되어 있음을 의미한다. Miawa<sup>10)</sup>등도 반응성 스퍼터링법으로 MgO 단결정 기판에  $PbTiO_3$  박막을 증착시킨 결과,  $Pb/(Pb+Ti)$  비가 0.55일 때 완전한 페로브스카이트상을 얻었다고 보고하고 있다. 따라서, 증착시의  $Pb/(Pb+Ti)$  비는 정확히 0.5가 아니더라도, 반응성 스퍼터링법으로 제조한 경우에는 완전한 페로브스카이트상만이 생성됨을 알 수 있다.

Fig. 9는  $Pb/(Pb+Ti)$  비가 다른  $PbTiO_3$  박막의 c-축

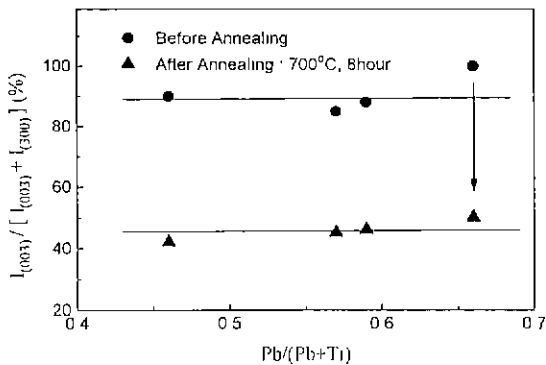


Fig. 9. Variation of c-axis orientation of  $PbTiO_3$  thin films with  $Pb/(Pb+Ti)$  ratio.

배향도를 나타낸 것이다. 그림과 같이  $Pb/(Pb+Ti)$  비에 관계없이 열처리 전의 c-축 배향도가 90% 정도로 거의 일정하였다. 즉,  $Pb/(Pb+Ti)$  비가 박막의 c-축 배향도에 미치는 영향은 거의 없다는 것을 알 수 있다. 그리고, 이를 열처리했을 때에도 c-축 배향도는  $Pb/(Pb+Ti)$  비에 관계없이 40% 정도로 거의 일정하였다. 즉, 박막의  $Pb/(Pb+Ti)$  비가 다르기 때문에 Pb의 휘발량이 서로 다르지만, 열처리에 의한 c-축 배향도의 감소가 90%에서 40%로 거의 일정하다는 것은 열처리에 의한 c-축 배향도의 감소가 Pb의 휘발에 의한 것은 아니라는 것을 나타내고 있다.

Fig. 10은  $Pb/(Pb+Ti)$  비의 변화에 따른 c-축 격자상수의 변화를 나타낸다.  $Pb/(Pb+Ti)$  비가 0.45~0.57의 시편에서는 c-축 격자상수값이 0.416 nm 정도의 일정한 값을 가지지만,  $Pb/(Pb+Ti)$  비가 0.67까지 증가하면서 격자상수가 0.432 nm까지 증가하였다. 이러한 과잉 Pb의 첨가에 따른 c-축 격자상수의 증가는 bulk에서 보고되고 있는데, Song<sup>15)</sup>등은 PLZT의 소결시에 PbO를 5% 과잉으로 첨가한 결과 격자상수가 0.03 nm 정도 증가하였고, 이는 과잉 Pb가 격자의 구조를 변화시키기 때문이라고 설명하고 있다. Bulk에서와 같이 박막도 Pb가 과잉으로 첨가되었을 때 c-축 격자상수가 증가하기는 하지만, 과잉으로 들어간 Pb가 열처리에 의해 완전히 휘발하지 않았음에도 c-축 격자상수가 급격히 감소한 것은 박막의 구조변화에 미치는 다른 인자의 존재를 추측하게 한다. 이러한 다른 인자가 앞에서 언급한 스퍼터링 과정에서 발생하는 잔류응력의 완화이다.

스퍼터링법에 의해서 증착된 박막의 전체 잔류응력은 열응력, 변태응력, 고유응력으로 이루어져 있다<sup>16)</sup>. 여기서 열응력( $\sigma_{thermal}$ )은 기판과 박막의 열팽창 계수 차이에 의해

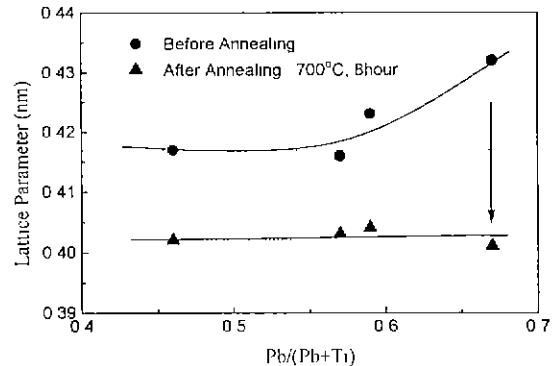


Fig. 10. Variation of c-axis lattice parameter of  $PbTiO_3$  thin films with  $Pb/(Pb+Ti)$  ratio.

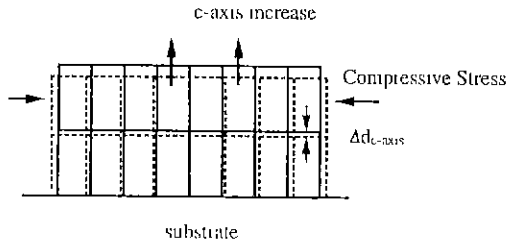


Fig. 11. Cross-sectional view of schematic lattice structure of c-axis oriented PbTiO<sub>3</sub>.

발생하는 것이고, 변태응력( $\sigma_{transformation}$ )은 변태시 박막의 격자상수 변화에 의해 발생하는 것이다. 그리고, 고유응력( $\sigma_{intrinsic}$ )은 스퍼터링 메커니즘에 의해 발생하는 것으로, 압축응력값을 가지며, 열처리에 의해 소멸된다고 알려져 있다<sup>17,18)</sup>. Fig. 11과 같이 c-축으로 성장한 격자 모델에서 스퍼터링에 의한 압축응력이 이차원적으로 가해지면, c-축 격자상수의 변화를 초래하게 된다. 이러한 압축응력이 열처리에 의해 소멸되면서, c-축 격자상수가 감소한다. 따라서, 열처리 온도를 증가시키거나 열처리 시간을 증가시켰을 때, c-축 격자상수가 감소하는 것은 제조과정에서 박막중에 생긴 고유응력이 열처리 과정에서 소멸되기 때문이다. 이러한 관계를 식으로 나타내면 다음과 같다.

열처리 전 ;

$$\sigma_{1total} = \sigma_{intrinsic} + \sigma_{thermal} + \sigma_{transformation} \quad d_{c-axis} = d_1 \quad (2)$$

열처리 후 ;

$$\sigma_{2total} = \sigma_{thermal} + \sigma_{transformation} \quad d_{c-axis} = d_2 \quad (3)$$

$$\Delta\sigma_{total} = \sigma_{intrinsic} \propto \Delta d_{c-axis} \quad (4)$$

여기서  $\sigma_{1total}$  및  $\sigma_{2total}$ 은 각각 열처리 전후의 박막 중의 전체응력이며,  $\Delta d_{c-axis}$ 는 열처리 전후의 c-축 격자상수 변화값,  $d_1 - d_2$ 이다. 위의 관계에서 고유응력  $\Delta\sigma_{total}$ 는 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$\Delta\sigma_{total} = E_f (\Delta d_{c-axis} / d_1) / (1 - \nu_f) \quad (5)$$

여기서  $E_f$ 는 PbTiO<sub>3</sub>의 Young's modulus,  $\nu_f$ 는 poisson's 비를 나타낸다. 결국, 식 (5)에서와 같이 열처리에 의한 격자상수의 변화는 스퍼터링 과정에서 발생하는 고유응력과 비례관계를 가짐을 알 수 있다. 그리고, 압축응력이 열처리에 의해 소멸되면서 c-축 배향도가 90% 이상에서 40%까지 감소하는데, 그 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. 강한 압축응력 상태에서의 높은 c-축

배향도는 본래 기판 표면에 수직인 방향으로 a-축 성장해 있던 격자가 상변태시에 c-축으로 바뀔으로써 응력을 완화시키는 것으로 생각된다. 만약, 입방정형태인 PbTiO<sub>3</sub>가 기판에 수직인 방향으로 a-축 성장해 있다면, 이때 기판에 평행한 방향으로 격자상수가 큰 c-축이 성장하게 되고, 따라서 좀 더 강한 압축응력이 박막에 걸리는 것과 같으므로 에너지적으로 불안정한 상태일 것이다. 따라서, 강하게 걸린 압축응력이 다소 완화되는 방향, 즉, 에너지적으로 안정한 방향으로 c-축으로 배향하는 것으로 생각된다. 이때, 고유응력에 의해 가해진 압축응력이 열처리에 의해 제거되면, 강한 압축응력을 완화시키기 위해 c-축으로 서 있던 격자가 다시 a-축 배향하여 박막의 c-축 배향도가 약 40% 정도로 되는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

반응성 스퍼터링으로 이용하여 MgO(100) 단결정 기판에 c-축으로 배향된 PbTiO<sub>3</sub> 박막을 증착하였다. 이들 박막을 열처리 온도와 시간을 변화시켜서 열처리한 후, c-축 배향도와 격자상수의 변화를 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 열처리 온도가 높을수록, 열처리 시간이 길수록, c-축 배향도와 격자상수는 감소하는 경향을 나타내었다.
2. Pb/(Pb+Ti) 비가 다른 시편들을 700°C에서 8시간 동안 열처리한 결과, c-축 배향도는 40%로, 격자상수는 0.402 nm로 일정하였다. 이는 bulk에서와는 달리 박막에서는 과잉으로 첨가된 Pb량이 PbTiO<sub>3</sub>의 구조에 큰 영향을 주지 않음을 보여준다.
3. 열처리에 따른 c-축 배향도와 격자상수의 감소는 고유응력 완화에 의한 것임을 c-축 성장 격자 모델을 이용하여 설명할 수 있었다.

#### REFERENCES

1. Yuhuan Xu, "Ferroelectric Materials and Their Applications," University of California (1990).
2. K. Kushida and H. Takeuchi, "Piezoelectricity of c-axis Oriented PbTiO<sub>3</sub> Thin Film," *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 1800-1801 (1987).
3. M. Okuyama and Y. Hamakawa, "Preparation and Basic Properties of PbTiO<sub>3</sub> Ferroelectric Thin Film and Their Device Applications," *Ferroelectrics*, **63**, 243-252 (1985).
4. Z. Li, C.M. Foster, D. Guo, H. Zhang, G.R. Bai, P.M. Baldo and L.E. Rehn, "Growth of High Quality Single

- Domam Single Crystal Films of  $\text{PbTiO}_3$ ," *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1106-1107 (1994).
5. H. Funakubo, T. Hioki, M. Otsu, K. Shinozaki and N. Mizutani, "Film Thickness Dependence of Dielectric Property and Crystal Structure of  $\text{PbTiO}_3$  Film Prepared on Pt/SiO<sub>2</sub>/Si Substrate by Metal Organic Chemical Vapor Deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 4175-4178 (1993).
  6. C. Chen, D.F. Ryder Jr. and W.A. Spurgeon, "Synthesis and Microstructure of Highly Oriented Lead Titanate Thin Films Prepared by a Sol-Gel Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(8), 1495-1498 (1989).
  7. T. Imai, M. Okuyama and Y. Hamakawa, " $\text{PbTiO}_3$  Thin Film Deposited by Laser Ablation," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 2163-2167 (1991).
  8. K. Iijima, Y. Tomita, R. Takayama and I. Ueda, "Preparation of c-axis Oriented  $\text{PbTiO}_3$  Thin Films and Their Crystallographic, Dielectric, and Pyroelectric Properties," *J. Appl. Phys.*, **60**, 2914-2919 (1986).
  9. S.B. Krupanidhi, "Recent Advance in Physical Vapor Growth Process For Ferroelectric Thin Film," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A10**, 1569-1577 (1992).
  10. H. Maiwa, N. Ichinose and K. Okazaki, "Crystalline Structure of  $\text{PbTiO}_3$  Thin Films by Multiple Cathode Sputtering," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 3029-3032 (1992).
  11. M. de Keijser, G.J.M. Dormans, J.F.M. Cillessem and D.M. de Leeuw, "Epitaxial  $\text{PbTiO}_3$  Thin Films Grown by Organometallic Chemical Vapor Deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **58**(23), 2636-2638 (1981).
  12. W.Y. Hsu and R. Raj, "X-Ray Characterization of the Domain Structure of Epitaxial Lead Titanate Thin Films on (001) Strontium Titanate," *Appl. Phys. Lett.*, **67**(6), 792-794 (1995).
  13. C.M. Foster, Z. Li, M. Buckett, D. Miller, P.M. Baldo, L.E. Rehn, G.R. Bai, D. Guo, H. You and K.L. Merkle, "Substrate Effects on the Structure of Epitaxial  $\text{PbTiO}_3$  Thin Films Prepared on MgO,  $\text{LaAlO}_3$  and  $\text{SrTiO}_3$  by Metalorganic Chemical Vapor Deposition," *J. Appl. Phys.*, **78**(4), 2607-2622 (1995).
  14. M. Huffman and T.S. Kalkur, "Properties of Ferroelectric  $\text{PbTiO}_3$  Films Grown in an Ionized Cluster Beam System," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A11**, 1406-1410 (1993).
  15. B.M. Song and D.Y. Kim, "Effect of Excess PbO on the Densification of PLZT Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 833-836 (1989).
  16. I.C. Noyan and J.B. Cohen, "Residual Stress," Springer-verlag, New York Inc. (1987).
  17. H.M. Choi and S.K. Choi, "Origin of Intrinsic Stress in  $\text{Y}_2\text{O}_3$  Films Deposited by Reactive Sputtering," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A13**(6), 2832-2835 (1995).
  18. V. Orlinov and G. Sarov, "Mechanical Stresses in D.C. Reactively Sputtered  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Thin Films," *Thin Solid Films*, **68**, 333-343 (1980).