

결정립계가 PZT 박막의 유전 특성에 미치는 영향

이장식 · 박응철 · 박정호 · 이병일 · 주승기

서울대학교 재료공학부

(1999년 8월 23일 접수)

Effects of Grain Boundaries on the Ferroelectric Properties of the PZT Thin Films

Jang-Sik Lee, Eung-Chul Park, Jung-Ho Park, Byung-Il Lee and Seung-Ki Joo

School of Materials Science and Engineering,
Scul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received August 23, 1999)

초 록

선택적 핵생성 및 성장 방법에 의한 단결정립 PZT array를 이용하여 단위 소자 내에 존재하는 결정립계 길이에 따른 PZT 박막의 특성을 고찰하였다. 단결정립의 경우 $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 정도의 값을 갖는 잔류분극값은 결정립계의 길이가 증가하면서 감소하였고, 단결정립의 경우 $8 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$ 이하의 누설 전류는 박막 내의 결정립계 길이가 증가함에 따라 증가하게 되며, 항복 전압은 낮아졌다. 피로 특성의 경우 단결정립의 경우에는 2×10^{11} cycle 동안 전혀 특성의 저하가 나타나지 않은 반면, 결정립계 길이가 증가함에 따라 특성이 열화되었다. 기존 연구에서 PZT 박막의 열화 현상의 주요한 원인이라고 추정되었으나 확인하지 못한 결정립계가 PZT 박막의 특성에 미치는 영향에 대해 선택적 핵생성 방법에 의해 형성된 단결정립 PZT array를 이용하여 결정립계가 증가함에 따른 특성의 열화 현상에 대해 확인할 수 있었다.

ABSTRACT

In this study, PZT thin films were prepared on Pt substrate using crystallized PZT dots as a seed for formation of large grained PZT thin films through lateral growth. Effects of the grain boundaries on the electrical properties of thus obtained PZT thin films were investigated by locating the upper Pt electrode of about $8 \mu\text{m}$ in a diameter right on the grain boundaries in a controlled manner. It turned out that when there was no grain boundary, the best ferroelectric and electrical performance could be obtained as expected. P_r (remanent polarization), J_L (leakage current density) at 2V and E_{BD} (breakdown field) were found to be $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $8.47 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$ and 1.24 MV/cm, respectively. When one-grain boundary was contained in the area measured, $P_r=21 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $J_L=2.42 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$ at 2V and $E_{BD}=0.785 \text{ MV}/\text{cm}$ and when four-grain boundaries were contained in the area measured, $P_r=11 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $J_L=1.24 \times 10^{-5} \text{ A}/\text{cm}^2$ at 2V and $E_{BD}=0.64 \text{ MV}/\text{cm}$. More drastic change could be observed in fatigue test. No appreciable degradation in the ferroelectric performance could be observed in grain boundary free PZT films up to 2×10^{11} cycles at 1 MHz. However serious degradation could be observed after 4.4×10^6 cycles when one-grain boundary was contained and after 1.4×10^4 cycles when four-grain boundaries were contained in the area measured.

Key words : PZT, Thin film, Rosette, Seed, Sputtering, Single grain, Grain boundary

1. 서 론

Bulk 상태의 $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (PZT)는 우수한 압전(piezoelectric), 열전(pyroelectric), 강유전(ferroelectric) 특성을 가진 물질로 많은 연구가 이루어져 전자 산업 분야에 적용되고 있는 물질이다.¹⁾ 최근 이러한 PZT를 박막화하여 FRAM(Ferroelectric Random Access Memory)과 DRAM(Dynamic Random Access Memory) 소자에 응용하기 위

해 많은 연구가 진행되고 있다.²⁻⁷⁾ 특히 PZT를 박막으로 형성하기 위해 스퍼터링(sputtering) 법,⁸⁾ 화학증기증착(Chemical Vapor Deposition) 법,⁹⁾ 졸-겔(Sol-Gel) 법,¹⁰⁾ laser ablation 법¹¹⁾ 등 여러 증착 방법이 사용되고 있다.

하지만 PZT를 박막으로 형성하였을 때 동작 전압에서의 큰 누설전류(leakage current)와 낮은 파괴전장(breakdown field)뿐만 아니라, 동작을 반복함에 따라 특성이 저하되는 전기적 피로(fatigue) 현상, 시간에 따라서 정보

가 손실되는 노화(aging) 현상 등과 같은 열화 현상 때문에 실용화에 제한을 받고 있다.¹²⁻¹⁹⁾ 기존 연구 결과에 의하면 이러한 신뢰도 저하 문제는 산소 공공(vacancy)과 같은 결함들이 PZT 박막과 전극과의 계면에 축적^{13,14,20)}되거나 상변태 도중 나타나는 결정립계(grain boundary)에 축적되어²¹⁾ 공간 전하(space charge)를 생성하기 때문에 발생한다고 보고되어 있다. 특히 결정립계는 극부적으로 높은 전압이 인가되어 누설 전류가 많이 흐르고 낮은 전압에서 쉽게 절연 파괴(dielectric breakdown)된다²²⁾고 보고되고 있다.

PZT 박막에 있어 여러 가지 열화 현상의 근본적인 원인을 결정립계로 추정하고 있으나, 실제로 PZT 박막 내의 결정립계가 유전 특성, 누설 전류, 피로 특성에 각각 어떤 영향을 미치는 지 체계적인 연구가 보고된 것이 없었다. 본 연구에서는 기존 보고된 PZT seed에 의한 단결정립 PZT 박막²³⁾을 이용하여 상부 전극의 위치를 단결정 부분, 1개의 결정립계가 있는 부분, 4개의 결정립계가 있는 부분에 형성하여 결정립계가 PZT 박막에 미치는 영향을 분극, 누설 전류, 피로 특성을 통해 연구하였다. 또한 결정립계의 수를 조절하여 박막 내에 존재하는 결정립계의 수에 따른 특성의 변화에 대해 체계적으로 고찰하고자 하였다.

2. 실험방법

모든 시편은 Si(100) 웨이퍼를 열산화시킨 SiO₂ (500 nm) wafer를 황산(H₂SO₄)과 과산화수소(H₂O₂) 1:1 용액에서 10분, 완충불산용액(Buffered HF solution)에서 10초 동안 세정한 뒤, 스퍼터링에 의해 350°C에서 Pt(200 nm)을 입힌 기판을 사용하였다.

3-gun magnetron co-sputter 장치에 Pb, [Zr,Ta], Ti 금속 타겟을 이용하여 반응성 스퍼터링으로 PZT 박막을 형성하였다. 스퍼터링 가스 유량비는 Ar:O₂=1:9였다. 초기 진공을 10⁻⁵ torr 이하로 유지한 뒤 350°C로 기판을 가열하면서 공정압력 20 mTorr인 조건으로 PZT 박막을 증착하였다. 박막 증착 전 pre-sputtering을 10분 이상하여 반응성 스퍼터링시 타겟 표면산화 정도를 안정화시켜 증착 조건을 일정하게 유지하였다.

700°C에서 30초간 급속열처리(RTA) 방법을 이용하여 결정화시킨 island 모양의 PZT seed를 형성하고 이 PZT seed 위에 seed 형성과 동일한 방법으로 200 nm 두께의 PZT 박막을 증착하였다 이 PZT 박막은 600°C, 대기중에서 2시간 열처리하여 페로브스카이트(perovskite) 구조로 변태시켰고 XRD를 통해 모두 변태됨을 확인하였다. 이러한 seed 형성 방법 및 시편 구조에 대한 모식도를 Fig. 1에 나타내었다.

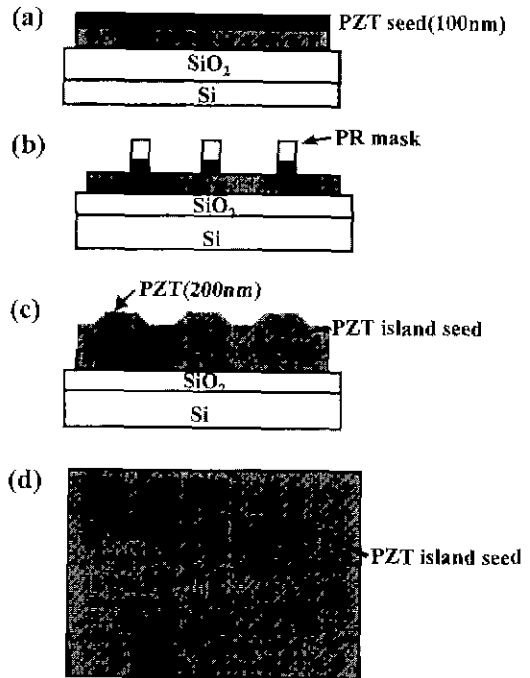


Fig. 1. Schematic process steps for single grained PZT array using PZT island seed.

- (a) seed layer deposition and crystallization at 700°C by RTA method.
- (b) patterning of the PZT layer for seeding islands.
- (c) top PZT thin film deposition and transformation into perovskite-phase by heat treatment at 600°C for 2 h.
- (d) plane view of the specimen.

단결정립 PZT 박막의 유전 특성을 평가하기 위하여 PR(Photo Resist)를 사용하여 lift-off 방법으로 PZT 박막 위에 5.5×10⁻⁷ cm² 면적(반경 4.2 μm)의 Pt 상부전극을 결정립계가 없는 부분과 하나의 결정립계가 있는 부분, 그리고 4개의 결정립계가 있는 부분에 위치시켜 형성한 뒤 각각의 특성을 측정하였다. 상부 전극의 위치에 대한 모식도를 Fig. 2에 나타내었다

P-E 특성과 유전율은 Radiant사의 RT66A로 측정하였

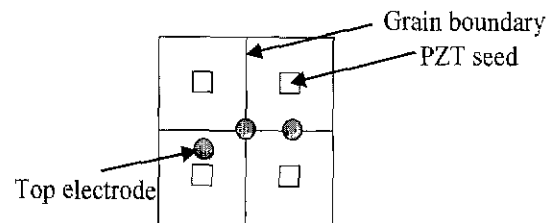


Fig. 2. Schematic illustration of the top electrode configurations for single grain, 1 grain boundary and 4 grain boundaries.

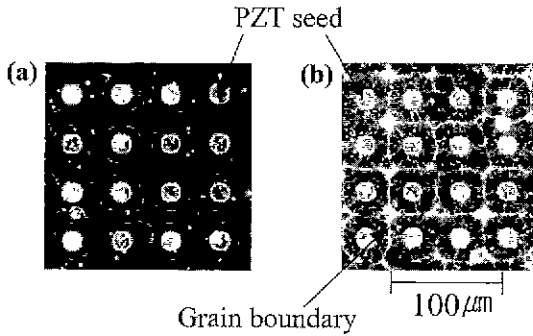


Fig. 3. Optical micrographs showing selective nucleation and growth of PZT thin films. Perovskite-phase PZT islands were used as seeds. Selective nucleation by heat treatment at 580°C for 2 h (a) followed by lateral growth of perovskite-phase PZT thin films at 600°C for 2 h.

으며, 누설전류의 변화는 HP4140B pA meter로 측정하였다. 피로 특성 측정은 function generator를 사용하여 1 kHz와 1 MHz에서 ±10V의 전압을 인가하여 측정하였다. 박막의 유전 특성, 전기적 특성 및 피로 특성은 상온에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 열처리 온도에 따른 PZT 박막의 선택적인 성장을 나타낸 편광 현미경 사진이다. 산소분위기 580°C에서 2시간의 열처리에 의해 seed로부터 윗 PZT 박막이 약 6 μm정도 선택적으로 결정화되었고(Fig. 3(a)). 추가적으로 600°C 2시간의 열처리에 의해 측면으로 결정화가 진행되어 바로 옆에서부터 결정화된 결정립들과 만나 바둑판 모양의 PZT array를 얻을 수 있었다(Fig. 3(b)). 이 방법에 의해 기존의 불규칙적 핵생성 및 성장에 의한 방법과 달리 결정립계의 위치를 seed 위치를 조절함에 따라 정확하게 조절할 수 있었다.

이렇게 형성된 PZT array 위에 Pt 전극을 형성하여 Pt 전극에 위치한 결정립계의 수에 따른 PZT 박막의 분극 특성을 Fig. 4에 나타내었다. 전극의 크기 5.5×10⁷ cm²로 측정된 분극값을 단위 면적당으로 환산하여 나타내었다. Fig. 4(a)에서 보는 바와 같이 결정립계와 seed 사이에 전극을 형성한 경우(단결정립에 위치한 경우)에 비해 결정립계의 수가 증가할수록 포화분극(saturation polarization)값과 잔류분극(remanent polarization)값이 낮아짐을 볼 수 있다. 결정립계의 길이에 따른 잔류분극값을 Fig. 4(b)에 나타내었다. 결정립계 길이는 전극 하부에 결정립계가 1개 위치했을 때를 1(8.4 μm), 4개 위치했을 때를 2(16.8 μm)로 하였다. 잔류분극값은 결정립계

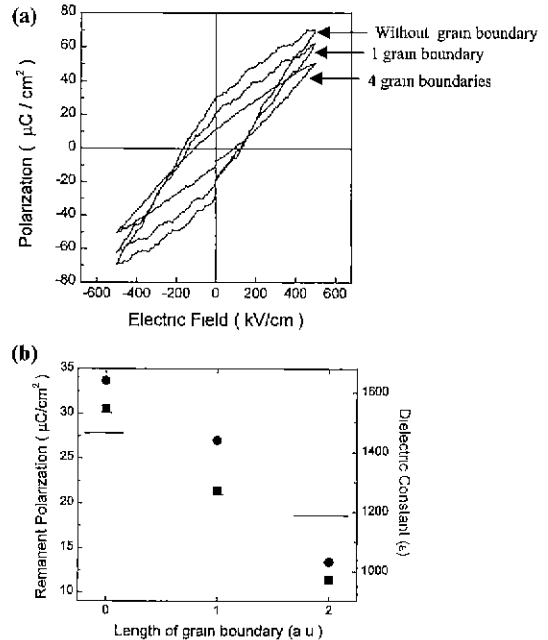


Fig. 4. (a) Ferroelectric hysteresis of PZT thin films with no, 1 and 4 grain boundaries. (b) Variation of the remanent polarization and dielectric constant with the length of grain boundaries.

길이 증가할수록 직선적으로 감소함을 볼 수 있고, 결정립계 길이가 2인 경우 결정립 내에 전극이 위치했을 경우에 비해 무려 1/3로 감소함을 볼 수 있다. PZT 박막의 분극 특성은 주로 PZT의 조성, 결정화도, 결합의 수, 전극의 종류 등에 의해 결정된다고 보고되고 있다. 이 결과에 의하면 결정립계의 길이가 분극 특성을 크게 좌우한다는 것을 알 수 있다. 본 연구에서의 PZT 박막간의 조성과 전극은 동일하므로 이러한 특성 열화는 결정화도와 결합의 수로 볼 수 있는데 결정립계는 결정결합의 집합체라고 볼 수 있으므로 분극 특성의 열화는 결정화도와는 달리 결합의 수로 볼 수 있다. 결합의 수가 증가할수록 분극 특성의 감소는 예상할 수 있으나 결정립계 길이가 2인 경우 분극 값이 결정립 내에 비해 1/3으로 감소하는 것은 예상치 못한 결과이다. 결정립계와 인접한 부분에서는 결정 결합으로 인해 분극이 전혀 일어나지 못한다고 가정하고 이 부분이 어느 정도에 해당하는지 면적비로 환산하였고 이에 대한 간단한 계산을 하면 그 폭은 4.8 μm 정도로 계산되었다. 실제로 결정립계 부근이 완전히 분극을 일으키지는 않으므로 이러한 계산에 의한다면 결정립계에 영향을 받아서 분극이 잘 일어나지 않는 면적으로 생각하면 그 폭은 더 커질 것이다. 그런데 이렇게 결정립계에 의해 분극이 원활히 일어나지 않는 폭은 전체 상부 전극의 면적에 비하면 아주

작을 것으로 예상되므로 이 방법에 의한 분극 특성 열화는 설명되지 않는다. 한 가지 제안될 수 있는 설명은 분극 domain에 의한 것이다. domain의 개념은 자성 특성에서 강자성(ferromagnetism)체에 적용되는 모델로 하나의 domain에 어떠한 방향으로 자화되면 인접 domain에서는 같은 방향으로 자화되어 전체적인 자성 특성이 결정되는 것이다.²⁶

PZT는 강유전 물질로서 외부 전계를 제거하여도 분극 특성이 남아있는 특성으로부터 강유전 특성을 보이고 있다. 단결정립 내부에서는 모두 일정한 방향으로 분극되므로 강유전 특성이 강하게 나타나지만 결정립계로 분리된 결정립 간에서는 분극에 의해 여기되는 전기장의 loop화를 위해 인접 부분에서 반대 방향으로 분극되거나, 또는 결정립계 부분에서는 여러 분극 domain으로 분리되어 분극 특성이 급격히 열화되는 것으로 생각되나 이 모델에 대한 연구가 진행 중이다.

RT66A로 측정된 P-E 곡선에서의 분극값으로부터 계산한 유전 상수 역시 결정립계가 없는 경우 1640이었고 결정립계의 길이가 증가할수록 감소하여 1인 경우 1440, 2인 경우 1033으로 되었다. 유전 상수 역시 분극 특성과 비슷하게 결정화도, 조성, 결정 방위, 결정 결함 등에 따라 결정된다고 보고되어 있는데 본 연구에 의하면 1개의 결정립계에 의해 12% 이상의 감소를 보였고, 2개 존재할 경우는 무려 37%의 감소를 보이고 있고, 결정립계의 길이가 1일 때보다 2일 때 더 큰 감소를 보인다. 이는 결정립계가 교차된 부분은 결함 밀도가 더 큰 것으로부터 설명될 수 있다.

Fig. 5는 current density-voltage 곡선을 나타내었다. Fig. 5(a)에서 상부전극 아래에 존재하는 결정립계의 수에 따른 누설 전류(leakage current)의 변화를 보면 결정립계가 있는 부분의 경우 인가 전압이 증가함에 따라 누설 전류가 급격히 증가하는 반면, 단결정립 부분에서는 인가전압이 증가하더라도 8×10^8 A/cm² 이하의 낮은 누설 전류를 보이다가 1240kV/cm의 높은 전기장(electric field)에서 절연과파(dielectric breakdown)되는 특성을 나타내었다. Fig. 5(b)에 결정립계의 수에 따른 항복 전압의 변화 및 2V에서의 누설 전류를 나타내었다. 결정립계 길이가 1, 2로 됨에 따라 누설 전류 밀도가 2.42×10^6 A/cm²에서 1.24×10^5 A/cm²로 높아졌으며, 파괴 전장(breakdown field)은 785 kV/cm에서 640 kV/cm로 감소하였다.

일반적으로 유전 재료(dielectric material)의 경우 결정립계는 결정립내에 비해 낮은 저항을 가지게 되어 동일한 DC field 하에서 높은 누설 전류를 보이고, 결정립내에 비해 국부적인 항복(local breakdown) 또는 고착(trap)된 charge carrier에 의한 field-assisted emission이

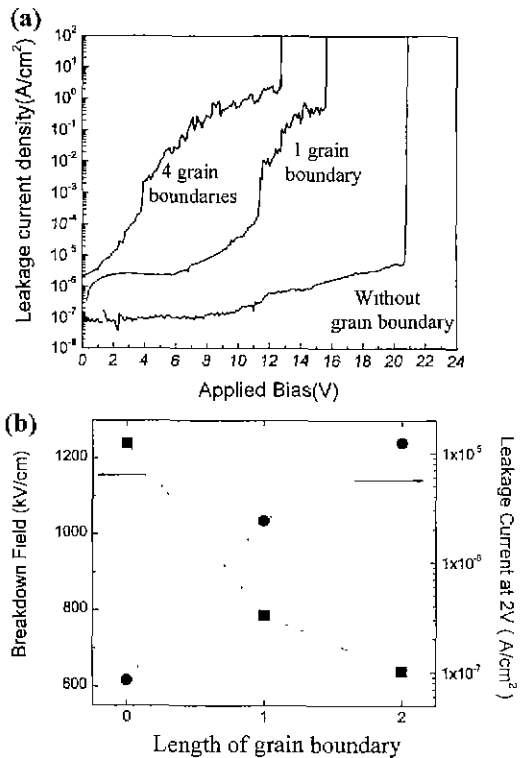


Fig. 5. (a) Leakage current density vs applied bias of PZT (65/35) thin films with no, 1 and 4 grain boundaries.

(b) Variation of the breakdown field and leakage current density at 2V with the length of grain boundaries.

잘 일어나게 된다.^{24,25} 그러므로 결정립계의 수가 증가함에 따라 항복 전압이 크게 감소하는 것은 이러한 현상과 일치하는 것으로 생각되어진다. 또한 PZT 박막의 경우 상변태 도중 결정립계로 산소 공공과 같은 공간 전하들이 축적되게 되며,²¹ 이러한 공간 전하들이 축적되게 되면, 결정립계에서의 density of state의 증가로 인해 결정립계의 전위 장벽이 낮아지게 된다.²⁰ 축적된 공간 전하들로 인해 낮아진 결정립계의 전위 장벽(전자 전도를 위한 활성화 에너지)에 의해 결정립계로 전류가 더 쉽게 흐르게 되며,¹⁴ 따라서 누설 전류는 결정립계의 수가 증가함에 따라 증가하게 되는 것으로 생각된다. 결정립계 길이의 증가에 따라 항복 전압 감소 양이 직선적인 관계를 보이지 않는 것은 전극 내부에 존재하는 가장 취약한 국부적인 결함에 의해 항복 전압이 결정되기 때문으로 보인다. 즉, 결정립 내부에서는 산소 공공 등 미세한 결함에 의해 결정되지만 결정립계가 조금이라도 형성되어 있으면 이 부분에 의해 급격히 항복전압이 감소하고 결정립계의 길이 증가에 의해서는 미세하게 감소하는 것으

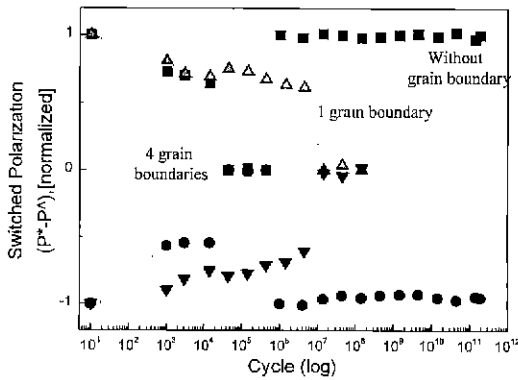


Fig. 6. Ferroelectric polarization retained following cyclic fatigue tests performed using 1 kHz(1 and 4 grain boundaries) and 1 MHz(without grain boundary) square wave form at $\pm 10V$

로 생각된다. 누설 전류의 경우에도 취약한 국부적인 통로로 전류가 집중되게 되는데 결정립계가 존재하면서 30배 정도의 급격한 누설전류의 증가가 관찰된다. 누설 전류와 파괴전장 특성은 박막에서 가장 취약한 부분에 의해 결정되고 결정립계는 결정립내에 비해 월등히 많은 결함의 집합체이므로 결정립계에 의해 특성이 좌우됨을 알 수 있다.

이러한 누설 전류, 파괴전장, 그리고 분극 특성은 종합적으로 피로 특성에서 확인할 수 있었으며, 이 결과를 Fig. 6에 나타내었다. PZT 박막에서의 피로현상이란 반복적인 쓰기·읽기를 반복함에 따라 특성이 저하되는 현상을 말한다. 이러한 피로 현상은 기억 소자의 관점에서 실용화에 가장 큰 제한 요소 중의 하나이다. Fig. 6을 보면 단결정립의 경우 2×10^{11} cycles 후에도 잔류분극값에 변화가 없는 것을 알 수 있으며, 2×10^{11} cycles까지 측정하였다. 반면 결정립계가 있는 부분의 경우 cycle이 증가함에 따라 잔류분극값이 계속 감소하며, 하나의 결정립계가 있는 부분에서는 4.4×10^6 cycles 후에, 4개의 결정립계가 있는 부분에서는 1.4×10^4 cycles 후에 breakdown이 일어났다. 이러한 결과는 기존 PZT 박막의 피로 현상이 결정립계에 분포하는 산소 공공(vacancy)에 의한 것이라는 결과^{13,14)}로 볼 때 결정립계 길이의 증가에 의해 피로 특성이 현저히 감소함을 알 수 있다.

4. 결 론

새로운 선택적 핵생성 방법인 PZT seed를 이용하여 결정립계 위치가 인위적으로 조절된 단결정립 PZT 박막을 이용하여 결정립계의 유무 및 길이에 따른 PZT 박막의 전기적 특성을 고찰하였다.

단결정립의 경우 $30 \mu C/cm^2$ 정도의 값을 갖는 잔류분

극값은 전극의 면적 $5.5 \times 10^7 cm^2$ 일 때 결정립계의 길이가 $8.4 \mu m$, $16.8 \mu m$ 로 증가함에 따라 $21 \mu C/cm^2$, $11 \mu C/cm^2$ 로 직선적인 감소를 보였다. 누설 전류 및 파괴 전장은 결정립계의 존재에 의해 급격한 열화를 보여 결정립 내부, 결정립계 길이가 $8.4 \mu m$, $16.8 \mu m$ 일 때 누설 전류(2V)는 각각 $8.47 \times 10^{-6} A/cm^2$, $2.42 \times 10^{-6} A/cm^2$, $1.24 \times 10^{-5} A/cm^2$ 였고, 파괴 전장은 각각 $1240 kV/cm$, $785 kV/cm$, $640 kV/cm$ 였다.

$\pm 10V$ 의 square wave로 피로 특성을 측정한 경우 결정립계가 없는 경우에는 2×10^{11} cycle동안 특성 저하가 관찰되지 않는 특성을 보였으나, 결정립계의 길이가 $8.4 \mu m$ 일 때 4.4×10^6 cycle 후, 그리고 결정립계의 길이가 $16.8 \mu m$ 일 때 1.4×10^4 cycle 후 파괴가 일어났고, 결정립계가 존재하는 경우 측정 초기부터 파괴가 일어날 때까지 지속적인 특성 저하를 나타냈다. 이로부터 결정립계가 분극 특성, 누설 전류 및 파괴 전장, 그리고 피로 특성을 열화시키는 주요 원인임을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단 학술연구조성비 및 1998년도 과학재단 우수연구센터 지원과제에 의하여 지원되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. L. E. Cross, "Ferroelectric Ceramics : Tailoring Properties for Specific Applications"; pp. 1-85, Ferroelectric Ceramics, Ed. by N. Setter and E. L. Colla, Birkh User, Basel, 1993.
2. J. F. Scott and C. A. Araujo, "Ferroelectric Memories," *Science*, **246**, 1400-1405 (1989).
3. J. F. Scott, L. D. McMillan and C. A. Araujo, "Ferroelectric Memories - A Comparison with Other High-Speed Digital Devices," *Ferroelectrics*, **116**, 147-155 (1991).
4. J. Carrano, C. Sudhama, V. Chikarmane, J. Lee, A. Tasch, W. Shepherd and N. Abt, "Electrical and Reliability Properties of PZT Thin Films for ULSI DRAM Applications," *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, **38**(6), 690-703 (1991).
5. P. C. Fazan, "Trends in the Development of ULSI DRAM Capacitors," *Integrated Ferroelectrics*, **4**, 247-256 (1994).
6. R. E. Jones, JR, P. D. Maniar, A. C. Campbell, R. Moazzami and C. J. Mogab, "High-Permittivity Lead Based Perovskite Dielectrics for DRAM Applications," *Integrated Ferroelectrics*, **5**, 235-244 (1994).
7. S. Sinharoy, H. Buhay, D. R. Lampe and M. H. Fran-

- combe, "Integration of Ferroelectric Thin Films into Nonvolatile Memories," *J. Vac. Sci. Tech. A*, **10**(4), 1554-1561 (1992).
8. E. S. Ramakrishnan and W. Y. Howng, "Ferroelectric Lead Zirconate Titanate Thin Films by Radio Frequency Magnetron Sputtering," *J. Vac. Sci. Tech. A*, **10**(1), 69-74 (1992).
 9. M. Shitazu and T. Shiosaki, "Control of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Film Characteristics Using Metalorganic Chemical Vapor Deposition," *J. Korean Phys. Soc.*, **27**, S49-S53 (1994).
 10. K. Aoki, Y. Fukuda, K. Numata and A. Nishimura, "Controlling Crystalline Orientations of Sol-Gel PZTs for FRAM and DRAM Applications," *Extended Abstracts of the 1994 International Conference on Solid State Devices and Materials*, 682-684 (1994).
 11. S. B. Krupanidhi, N. Maffei, D. Roy and C. J. Peng, "Growth of Ferroelectric Oxide Thin Films by Excimer Laser Ablation," *J. Vac. Sci. Tech. A*, **10**(4), 1815-1820 (1992).
 12. J. Chen, M. P. Harmer and D. M. Smith, "Polarization Fatigue in Perovskite Ferroelectric Ceramics and Thin Films," *Proceeding of 4th International Symposium on Integrated Ferroelectrics*, 111-115 (1992).
 13. M. V. Raymond, J. Chen and D. M. Smith, "Degradation of Ferroelectric Thin Films - A Defect Chemistry Approach," *Integrated Ferroelectrics*, **5**, 73-78 (1994).
 14. S. B. Desu and J. K. Yoo, "Electrochemical Models of Failure in Oxide Perovskites," *Integrated Ferroelectrics*, **3**, 365-376 (1993).
 15. X. Du and I-W. Chen, "Fatigue of Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ Ferroelectric Thin Films," *J. Appl. Phys.*, **83**(12), 7789-7798 (1998).
 16. B. M. Melnick, C. A. Paz de Araujo, L. D. McMillan, D. A. Carver and J. F. Scott, "Recent Results on Switching, Fatigue and Electrical Characterization of Sol-Gel Based PZT Capacitors," *Ferroelectrics*, **116**, 79-83 (1991).
 17. D. M. Smyth, "Charge Motion in Ferroelectric Thin Films," *Ferroelectrics*, **116**, 117-124 (1991).
 18. J. F. Scott, C. A. Araujo, B. M. Melnick, L. D. McMillan and R. Zuleeg, "Quantitative Measurement of Space Charge Effects in Lead Zirconate Titanate Memories," *J. Appl. Phys.*, **70**(1), 382-388 (1991).
 19. R. Waser and M. Klee, "Theory of Conduction and Breakdown in Perovskite Thin Films," *Integrated Ferroelectrics*, **2**, 23-40 (1992).
 20. I. K. Yoo, L. C. Buiton and F. W. Stephenson, "Electrical Conduction Mechanisms of Barium-Titanate-Based Thick-Film Capacitors," *IEEE Trans. Components, Hybrids, Manuf. Technol.*, **CHMT-10**(2), 274-282 (1987).
 21. J. A. Voigt, B. A. Tuttle, T. J. Headley and D. L. Lippa, "The Pyrochlore-to-Perovskite Transformation in Solution-Derived Lead Zirconate Titanate Thin Films," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **361**, 395-402 (1995).
 22. J. H. Joo and S. K. Joo, "Fabrication and Characterization of the Single Grained PZT Thin Film," *Extended Abstracts of the 1995 International Conference on Solid State Devices and Materials*, 512-514 (1995).
 23. 이장식, "PZT 박막에서 거대 단결정립 형성을 위한 선택적 핵생성에 관한 연구," 공학석사학위논문, 서울대학교, 1999.
 24. E. Loh, "A Model of DC Leakage in Ceramic Capacitors," *J. Appl. Phys.*, **53**(9), 6229-6235 (1982).
 25. H. Neumann and G. Arlt, "Maxwell-Wagner Relaxation and Degradation of SrTiO₃ and BaTiO₃ Ceramics," *Ferroelectrics*, **69**, 179-186 (1986).
 26. B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, pp. 287-356, Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, 1971.