

Sol-gel 법으로 제조된 PbTiO₃ 박막의 온도에 따른 수축 및 응력거동

박 상 면

한국항공대학교 항공재료공학과

In Situ Shrinkage and Stress Development for PbTiO₃ Films Prepared by Sol-gel Process

Sang Myun Park

Department of Materials Engineering Hankuk Aviation University

(1999년 3월 19일 받음, 1999년 6월 2일 최종수정본 받음)

초 록 본 연구에서는 sol-gel법으로 제조된 PbTiO₃(PT) 단층박막내의 실시간 응력과 두께 수축거동, 그리고 다층박막의 미세경도를 온도의 함수로 측정하여 열처리에 따른 PT박막내의 물리화학적 변화를 설명하였다. 단층박막은 상온에서 220°C까지 급격한 수축을 보였으며 총수축량의 83%가 이 온도구간에서 일어났다. as-spun된 박막 내에는 이미 75MPa의 인장응력이 존재하였으며 130°C부터 뚜렷이 증가하여 250°C에서 147MPa의 최대 인장응력을 나타냈다. 인장응력의 급격한 감소가 일어나는 370°C부터는 본격적으로 치밀화된 PT박막과 Si 기판과의 열팽창계수 차이가 주로 박막내의 응력을 결정하며, 이것은 다층박막의 미세경도가 300°C 이후에서 급격히 증가하는 사실로도 뒷받침된다. 한편 다층박막에서 단층박막과 달리 550°C까지 열처리후 perovskite 상이 많이 생성되었으며 이는 박막 두께의 증가에 따른 homogenous 핵생성 site의 증가 때문이라고 생각된다.

Abstract In this study we investigated stress development and shrinkage of thickness for a single PbTiO₃ (PT) layer prepared by sol-gel processing. Changes of microhardness for multideposited PT layers with temperatures are also monitored to understand the densification of thin films. Single PT layer shrank rapidly from room temperature to 220°C yielding 83% of total shrinkage observed up to 500°C. A tensile stress of ~75MPa developed in an as-spun layer, and increased steadily beyond 130°C until it reaches the maximum value of 147MPa at 250°C. The significant decrease of tensile stress in the film beyond 370°C indicates that thermal expansion mismatch between the film and the substrate dominates the stress behavior in this temperature range. Microhardness of the multideposited coatings also increased rapidly above 300°C regardless of the pyrolysis temperatures used. Large amount of perovskite phase formed in multideposited coatings after 550°C may be due partly to enhanced homogeneous nucleation in the thicker coating.

1. 서 론

PbTiO₃계 강유전체 세라믹스는 압전 액추에이터, 비휘발성 메모리, 그리고 electro-optic modulator¹⁻⁴⁾ 등과 같이 많은 전기·전자 장치에 사용되고 있다. 이러한 강유전체 세라믹 박막을 sol-gel법으로 제조할 경우 열처리함에 따라 gel은 건조, 유기물들의 분해 및 연소(pyrolysis), 그리고 결정화와 같은 다양한 물리·화학적 변화를 겪게된다. 그러나 박막의 수축은 bulk와 달리 기판과 평행한 방향으로 억제되기 때문에 수반되는 부피의 수축은 전적으로 박막두께의 감소를 통해서만 일어나며, 박막 내에는 두께에 수직인 방향으로 인장응력이 발생하게 된다. 치밀화(densification)가 일어난 박막의 경우 기판과의 열팽창계수 차이도 응력발생의 중요한 요인으로 작용한다. silica 박막의 경우 pyrolysis가 일어나는 500°C에서 대부분의 인장응력이 발생하며,^{5,6)} 가수분해량이 클수록 pyrolysis때 발생하는 응력은 작아지는 것으로 관찰되었다.⁶⁾ 또한 PZT 박막에서는 건조와 열처리 과정에서 최대 500MPa에 이르는

인장응력이 발생하는 것으로 보고되었다.⁷⁾ 이러한 박막내의 응력은 소자의 기계, 전기, 그리고 광학적 특성 및 신뢰도에도 커다란 영향을 미치게 된다. 예를 들면 PZT 박막에서는 인장응력의 감소는 잔류분극과 비유전률을 증가시키며,⁸⁾ 또한 압축응력의 증가는 항전계와 Curie 점을 높이는 반면 잔류분극량은 낮추는 것으로 나타났다.⁹⁾ 응력의 형태가 박막 내에 특정 방향의 domain 형성을 촉진시키는 것도 여러 연구에서 관찰되었다.^{10,11)}

전자세라믹 박막에서는 이러한 응력의 형태나 크기 못지않게 박막의 치밀화(densification)도 중요한 변수이다. 박막 내에 잔류하는 pore는 유전체내에 부분 방전을 일으켜서 유전강도(dielectric strength)를 감소시키며 optical storage 소자 내에서는 빛을 산란시키는 요인으로도 작용한다. 따라서 박막을 치밀하게 제조하기 위해서는 결정화 구동력이 높은 온도 영역 위로 신속히 가열하여 viscous sintering의 이점을 극대화하는 것이 필요하다. 이를 위해 최근에는 rapid thermal annealing (RTA)을 이용한 박막 제조법들이 제시되었다.¹²⁻¹⁵⁾ 또한 ZrO₂ 박막에서는 가

수분해와 condensation반응을 억제하기 위한 2,4-pentanedione (acac) 의 첨가가 박막의 치밀도를 향상시키는 것으로 관찰되었다.¹²⁾

이와 같이 열처리에 따른 gel 박막내의 응력 제어와 치밀화에 관한 지식은 crack free하며 두꺼운 양질 박막의 제조를 위해 필수적일 뿐 아니라, 더 나아가 저온 박막 제조 공정법의 개발에도 크게 기여한다. 그러나 이들을 근본적으로 이해하기 위한 연구는 상당히 제한적이며,^{5, 16, 17)} 열처리시 발생하는 박막의 치밀화와 응력의 상호관계에 관한 실질적인 연구는 아직 진행된 바가 없다. 따라서 본 연구에서는 박막의 응력과 수축거동을 실시간 (in situ) 에 측정하였으며, 열처리에 따른 gel내의 물리/화학적 변화를 이용하여 이들의 상호의존성을 설명하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 Pb-Ti precursor 용액의 제조

PbTiO₃(PT) precursor 용액은 Budd와 공동연구자들이¹⁸⁾이 개발한 방법을 따라 제조하였다. 먼저 lead acetate trihydrate (PbCOO(CH₃)₂ · 3H₂O) 와 titanium isopropoxide (Ti(O.Pr)₄)를 초기물질로 사용하여 1M의 complex alkoxide stock 용액을 제조하였다. 그 다음 R_w (Pb-Ti alkoxide에 대한 물의 몰비) 값이 0, 또는 1의 2methoxyethanol과 물 혼합물을 stock 용액과 동일한 부피로 합하여 0.5M의 precursor 용액을 중성상태에서 제조하였다. precursor 용액을 3°C/분의 속도로 150°C까지 가열하여 건조한 다음 Differential Thermal Analysis (DTA50, Shimadzu, Japan)와 Thermogravimetric Analysis (TGA50, Shimadzu, Japan)를 이용하여 대기와 아르곤 분위기 내에서 열분석 하였다. precursor용액의 열처리중 발생하는 O₂와 CO₂의 량은 mass spectrometer (HP 5890 GC)를 사용하여 5%O₂+He 분위기에서 10°C/분으로 가열하며 측정하였다. precursor 용액은 spin coating하기 전 3일간 aging 처리되었으며, 박막 도포는 Si (100) 기판 위에 3000 rpm으로 50초 동안 행하였다.

2.2 박막 두께의 실시간 (in situ) 변화측정

R_w=1 precursor 용액으로부터 도포된 단층박막의 두께 변화는 ellipsometer (L116C Gaertner, λ=6328Å)를 사용하여 측정하였다. 온도에 따른 실시간 (in situ) 두께 변화를 측정하기 위하여 ellipsometer에 hot stage를 장치하였으며 3°C/분의 속도로 가열하여 상온에서 500°C까지 측정하였다. ellipsometer data는 one-film model을 사용하여 분석하였으며, 이때 설정한 가정은 다음과 같다; 1) Si 기판과 그 위의 native SiO₂층 (~30Å)을 하나의 기판으로 간주하였으며, 2) 열처리에 따른 기판의 굴절률의 변화는 없고, 3) PT 박막의 extinction 계수는 0이다. 측정된 박막의 두께는 여러 온도에서 동일조건으로 열처리한 시편을 제조한 후 profilometer (Tensor Alpha Step 500)를 이용하여 확인하였다

2.3 박막의 응력측정

박막의 응력은 laser reflectance 측정장치 (FLX-2300,

Tencor)에서 웨이퍼 곡률반경의 변화를 측정하여 산출하였으며, 굽힘응력에 대한 감도를 높이기 위해 직경 3인치 두께 75um의 Si 기판 (Virginia Semiconductor Inc. 미국)을 사용하였다. 균일한 박막 두께를 얻기 위하여 먼저 낮은 rpm에서 precursor 용액 (R_w=1)으로 wafer 전 표면을 도포한 후, rpm을 천천히 증가시켜 3000rpm에서 50초간 spin coating하였다. 박막의 응력측정은 도포후 즉시 대기 중에서 3°C/분의 속도로 상온에서 500°C까지 행하였다.

2.4 박막의 미세경도측정

경도측정용 다층박막은 각각 R_w=0과 1의 precursor 용액을 사용하여 코팅 후 매번 1분간 pyrolysis하여 총 8층으로 제조하였다. pyrolysis 온도로는 250°C, 300°C, 그리고 350°C를 사용하였다. 박막의 미세경도는 Vickers 미세경도계에서 5g의 하중을 10초간 가하여 측정하였으며, 항상 상온에서 실시하였다. 즉 열처리 시작 전에 박막의 미세경도를 측정한 후 100°C까지 가열하고 나서 다시 미세경도를 측정하였다. 이 박막을 다시 100°C로 예열된 hot plate위에 올려놓고 200°C까지 가열하여 미세경도를 측정하였다. 이와 같은 방법으로 550°C까지 여러 온도에서 열처리한 후 상온에서의 미세경도값을 측정하였다. 이 때 압흔 모서리에 발생하는 균열의 형태 및 변화는 광학현미경으로 관찰하였으며, 온도에 따른 다층박막의 두께는 Scanning Electron Microscope (Hitachi, S-2400)를 이용하여 측정하였다. 열처리공정에 따른 PT 단층박막과 다층박막내 결정상의 생성은 x-선 회절법 (Seifert XRD 3000PTS, Cu Kα)을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Si (100) 기판 위에는 약 30Å 정도의 SiO₂층이 존재하였으며 열처리된 PT 단층박막의 두께는 평균 1250Å으로 굴절률 (n)은 1.9를 나타냈다. 그림 1은 열처리온도에 따른 단층박막내의 실시간 응력 변화를 나타낸다. 특이한 것은 as-spun된 박막 내에는 이미 75MPa에 해당하는 큰 인장응력이 존재한다는 사실이다. 일반적으로 bulk gel은 건조 초기시 증발된 solvent와 동일한 부피만큼 x, y, z, 3-축 방향으로 자유로이 수축될 수 있기 때문에 gel 내에 응력의 발생은 거의 없고, 또 solvent는 고체 network내에서 평면의 meniscus (액상/기상)를 유지할 수 있다. 그러나 박막의 경우 두께에 수직인 x, y 방향으로의 수축은 기판에 의해 억제되기 때문에 부피의 수축은 대부분 두께, 즉 z 방향의 감소에 의해 일어나게 된다. 만약 건조 초기시 증발된 solvent 부피만큼 박막의 두께가 수축한다면 박막내의 응력은 거의 존재하지 않을 것이다. 그러나 as-spun된 박막 내에 상당한 크기의 인장응력이 존재한다는 사실은 이미 박막이 자유롭게 수축하지 못함을 알려준다. 그 이유는 spin coating시 급속한 solvent의 증발로 말미암아 박막내의 oligomeric cluster들이 더 인접하게되어 chemical crosslink가 많이 일어났기 때문이다. 실제로 코팅중 2-methoxyethanol의 약 85% 정도가 휘발되며,¹⁹⁾ spanning

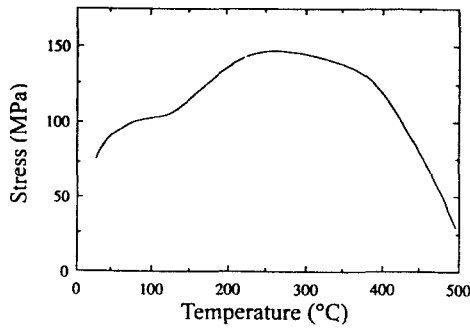


Fig. 1. Stress development on heating for a single layer ($R_w=1$, $3^\circ\text{C}/\text{min}$).

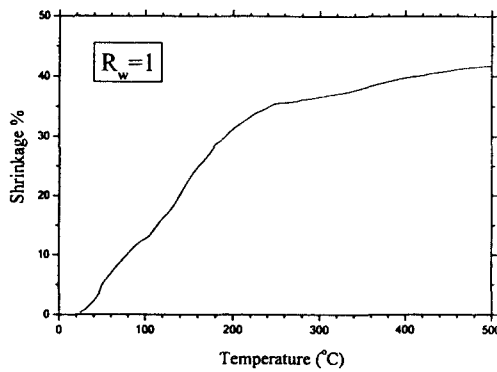


Fig. 2. Extent of shrinkage on heating for a single layer ($R_w=1$, $3^\circ\text{C}/\text{min}$).

cluster들은 두께 (1250 Å) 방향으로 더 빨리 배열할 수 있기 때문에 박막은 어느 정도의 강도 (stiffness)를 지니게 된다. 따라서 박막 표면부근 pore 내의 meniscus는 곡률 중심이 기상 (vapor phase)에 위치하며 capillary force에 의해 박막 내에 인장응력이 발생하게 된다. 그러나 박막의 인장응력이 상온에서 120°C까지 비교적 서서히 증가하는 것으로 보아 gel network는 아직 compliant하다고 생각된다. 박막의 자유로운 수축을 방해하는 또 다른 요인은 건조 시 pore channel을 통한 박막 내부에서 표면으로 solvent의 느린 이동이 있을 수 있다. 이 경우 비록 박막이 충분한 유연성 (compliant)을 가지고 있어도 표면의 pore에는 곡률을 가진 meniscus가 형성되어 capillary force가 발생한다. 그러나 박막에서는 두께 방향으로의 물질 이동거리가 일반적인 bulk gel에 비해 월등히 작으므로 그 가능성은 크지 않다고 생각된다.

동일한 조건에서 열처리함에 따른 단층박막의 두께 변화는 그림 2에 제시되었다. 상온에서 220°C까지 전체 수축량의 약 83%에 달하는 수축이 급격히 발생한 후, 220°C부터는 서서히 감소하는 것을 알 수 있다. TGA 결과에 의하면 120°C까지는 아직 solvent가 남아있기 때문에 상온에서 120°C 부근까지는 capillary force의 큰 증가 없이 쉽게 수축이 일어날 것이다. 그러나 박막 두께가 감소할수록 그리고 온도가 올라갈수록 condensation 반응이 더욱 활발히 일어나서 박막의 강도도 따라서 증가하리라 예상된다. 그림

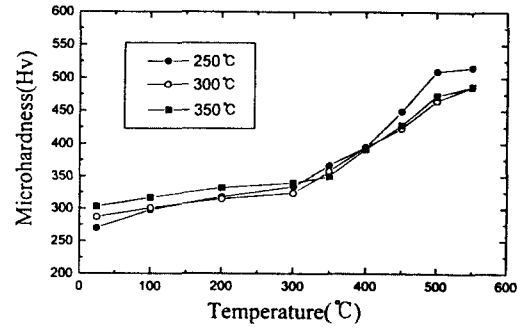


Fig. 3. Trend in the microhardness with temperature for 8 layer coatings pyrolyzed at various temperatures ($R_w=1$).

에도 불구하고 220°C까지 박막이 여전히 빨리 수축하는 것은 capillary force에 의해 gel network내의 압축응력도 같이 증가하기 때문이다. 즉 polymerization에 의한 gel pore 크기 및 meniscus 곡률반경의 감소에 의해 capillary force가 증가되며, 박막은 기판에 의해 억제된 x, y 방향 대신 두께방향으로 계속 수축하게 되는 것이다. 이것은 그림 1에서 나타난 바와 같이 박막의 인장응력이 110°C에서 250°C까지 계속 증가하는 사실과도 일치한다. 그러나 220°C에 이르면 수축 속도가 현저히 떨어지는 것은 gel network는 계속 강해지는데 비해 capillary force는 더 이상 증가하지 않기 때문이다. 실제로 이 때 박막의 인장응력은 가장 크게 나타났으며 (그림 1) gel 표면 부근에 존재하던 meniscus가 pore 내부로 깊이 침투하기 시작할 것으로 생각된다. 그 후 370°C에 이르면 박막 내 인장응력이 급격히 감소하는데 이것은 급격히 증가한 박막의 viscosity에 의해 박막의 열팽창계수가 기판에 비해 크게 증가하였기 때문이다. 370°C 이후에서는 박막과 Si 기판과의 열팽창계수 차이가 박막내의 응력을 주로 결정한다.

미세경도 측정을 위해 300°C에서 pyrolysis 하여 8번 도포한 다층박막 ($R_w=1$)의 두께는 0.58 μm 이었으며 550°C까지 최종 열처리하였을 경우 0.52 μm 로 약 10% 정도 수축하였다. 이것은 pyrolysis 하지 않은 단층박막이 500°C까지 총 43% 정도의 수축이 발생하는 것과 비교하여 pyrolysis 후 대부분의 수축이 발생하였음을 알 수 있다. R_w 값에 따른 다층 박막의 미세경도 측정 결과는 그림 3과 4에 나타나 있다. 박막의 두께가 작아서 측정된 값들을 절대적으로 신뢰하기는 힘들으나 박막두께가 열처리함에 따라 비교적 작게 변하였기 때문에 이들 경도값들의 정성적인 비교는 가능하다고 생각된다. $R_w=1$ 과 0 모두 박막의 경도는 pyrolysis 온도 (250°C, 300°C, 350°C)에 관계없이 300°C에서부터 뚜렷이 증가하는 것을 보이고 있다. 따라서 300°C 이후부터가 본격적으로 viscous sintering이 일어나는 구간이라 생각된다. 왜냐하면 viscous sintering 시 고상 (solid phase) 내에 낮은 용해도를 가진 non-bridging OR group (hydroxy 혹은 alkoxy)들이 condensation 반응을 통해 계속 pore 밖으로 배출되어 박막의 viscosity가 급격히 증가되고 pore의 수축에 의한 치밀화가 일어나기 때문이다. 한편 250°C에서 pyrolysis한 다층박막에서는 상온에

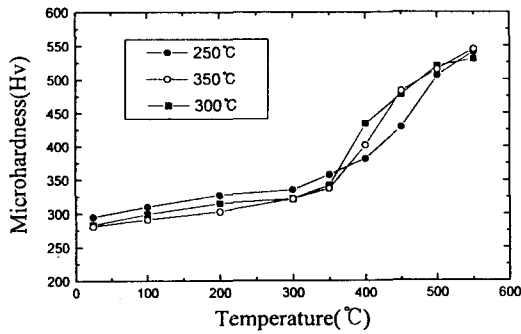


Fig. 4. Trend in the microhardness with temperature for 8 layer coatings pyrolyzed at various temperatures ($R_w=0$).

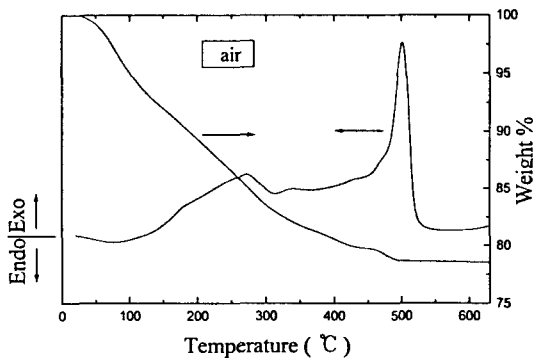


Fig. 5. DTA and TGA of a PT gel fired in air ($R_w=1$, $3^\circ\text{C}/\text{min}$).

서 미세 경도측정시 압흔 주변에 미세 균열들이 발생하였다. 이들은 열처리함에 따라 계속 성장하여 350°C 에 이르러서는 박막 전 표면에 걸쳐 서로 교차하였다. 이것을 볼 때 단층박막과 같이 다층박막내에서도 350°C 까지 높은 인장응력이 존재하며 박막의 강도는 아직 균열의 전파를 억제할 만큼 크지 않음을 알 수 있다. 그러나 350°C 에서 열처리한 박막에서 경도 측정시 생긴 미세 균열들은 400°C 이상부터는 열처리함에 따라 길이의 변화는 없고 단지 균열의 폭만 증가함이 관찰되었다. 따라서 350°C 이상에서는 박막 내의 인장응력이 크게 증가하지 않고 치밀화에 따른 박막 강도만 증가하는 것을 알 수 있다. 한편 300°C 와 350°C 에서 pyrolysis한 박막은 열처리 전 압흔 부근에 뚜렷한 균열이 발생하지 않았으며 이를 볼 때 박막의 강도가 250°C 에서 pyrolysis한 박막에 비해 증가하였음을 알 수 있다. 또한 $R_w=0$ 을 사용한 다층박막의 제조가 가능한 것을 보면 박막 도포시나 열처리시 박막 내에는 대기중 수분에 의해 가수분해 반응이 활발히 일어남을 알 수 있다.

Garino와 Harrington⁸⁾은 sol-gel 법으로 제조된 PZT 박막에서 최대 인장응력(200MPa)이 박막내의 유기물질이 연소하는 350°C 부근에서 발생하는 것을 발견하였다. Budd와 연구자들은¹⁸⁾ 산소 분위기 내에서 Pb-Ti isopropoxide gel을 가열할 경우 300°C 에서 최대 발열 peak를 관찰하였다. 이때 gel내에서는 OR group이 완전히 연소되어 300°C 이후부터는 gel 무게 감소가 더 이상 일어나지 않았다. 그러나 그림 5에 나타난 DTA 결과를 보면 270°C 부근에서 미약한 1차 pyrolysis peak만이 존재

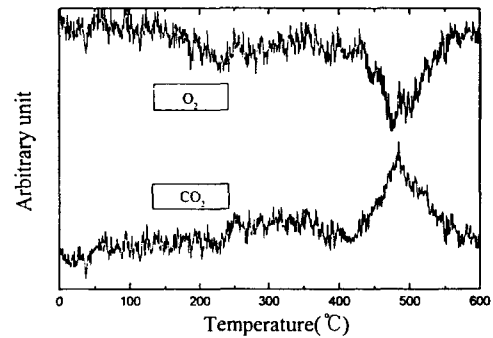


Fig. 6. Changes of O_2 and CO_2 concentration for a PT precursor fired in $5\%\text{O}_2 + \text{He}$ ($R_w=1$, $10^\circ\text{C}/\text{min}$).

하며, 이 부근에서 인장응력의 큰 증가도 관찰되지 않았다. 또한 그림 6에 제시된 mass spectrometer 결과도 5% 산소 분위기 내에서 유기물질의 연소는 270°C (1차 pyrolysis)보다는 오히려 500°C (2차 pyrolysis) 부근에서 훨씬 더 격렬하게 일어남을 보이고 있다. 이것을 보면 DTA 결과에서 2차 pyrolysis peak는 perovskite 결정화 peak와 겹쳐 있으리라 생각된다. 따라서 산소의 분압이 높을수록 gel의 OR group들은 1차 pyrolysis에서 주로 연소되며 산소분압이 낮을 경우 주된 연소는 높은 온도의 2차 pyrolysis에서 발생하는 것으로 생각된다. 그러나 그림 7에 제시된 아르곤 분위기 내에서 열처리한 DTA 결과는 pyrolysis 반응 없이도 condensation 반응에 의해 gel 내의 OR group들이 효과적으로 제거될 수 있음을 보여 준다. 즉 아르곤 분위기에서 630°C 까지 열처리 중에 발생한 gel의 무게 감소량이 대기 중에서도 거의 같으며, 특히 600°C 이후에도 계속 일어나는 것을 볼 때, condensation 반응은 열처리 분위기와 관계없이 OR group을 제거하는 중요한 기구임을 알 수 있다. 그림 8은 550°C 까지 대기 중에서 열처리한 다층박막과 단층박막들의 x-선 회절분석 결과이다. 단층박막은 완전히 비정질 상태인데 반해 pyrolysis한 8층 박막은 뚜렷한 perovskite 결정 peak들을 보이고 있다. Si 기관 위의 PT 다층박막에서 결정화가 일어나는 현상은 pyrolysis 없이 500°C 까지 열처리하여 10번 입힌 박막에도 보고된 바 있다.²⁰⁾ Si 기관 위의 비정질 SiO_2 층이 perovskite상의 핵생성에 유리한 site가 아님을 볼 때 이러한 결정화는 다층 도포에 의한 박막 두께의 증가가 homogeneous nucleation을 활성화시켰기 때문이라 생각된다. 한편 비정질 PT 박막 사이의 계면이 핵생성 site로 작용하였을 가능성도 배제할 수 없다. 본 연구에서는 $R_w=1$ 과 0.2 precursor로 도포된 박막들간에 온도에 따른 수축률의 큰 차이는 관찰되지 않았다. 그러나 as-spun된 박막의 두께는 $R_w=0.2$ 가 $R_w=1$ 에 비해 11% 정도 더 두꺼웠으며 550°C 까지 최종 열처리후의 두께도 $R_w=0.2$ 가 더 크게 나타났다. 이러한 현상은 $R_w=1$ precursor가 $R_w=0.2$ 에 비해 viscosity가 크리라 예상되기 때문에 Newtonian 거동을 하는 precursor 용액에서 viscosity가 클수록 도포된 박막의 두께가 증가하는 사실과는 일치하지 않는다. 이에

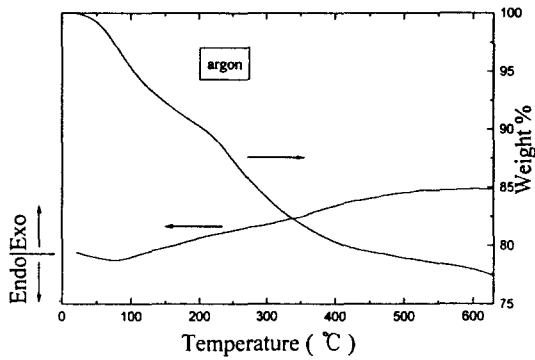


Fig. 7. DTA and TGA of a PT gel fired in argon atmosphere ($R_w = 1, 3^\circ\text{C}/\text{min}$).

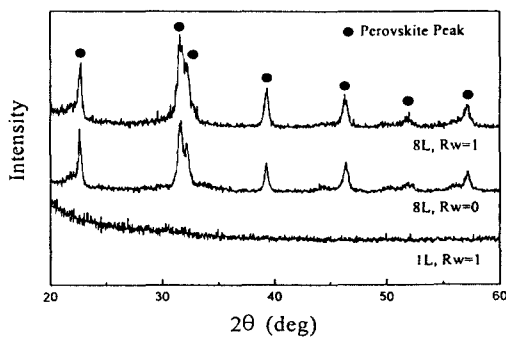


Fig. 8. X-ray diffraction data for 8 layer ($R_w = 0, 1$) and a single layer ($R_w = 1$) coatings after heat treating at 550°C (1L= single layer coating, 8L= 8 layer coating)

관해서는 앞으로 연구가 더 필요하다고 생각된다.

4. 결 론

대기 중에서 열처리함에 따른 PT 단층박막내의 실시간 응력거동과 수축률, 그리고 8층 박막을 이용한 온도에 따른 미세경도 측정 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 박막 내에서 대부분의 수축은 상온에서 220°C 까지 발생하였으며 500°C 까지 관찰된 총수축량의 83%가 이 온도구간에서 일어났다.

2) 박막 내에는 도포 직후 75MPa에 해당하는 인장응력이 존재하였다. 인장응력은 열처리 온도가 증가함에 따라 서서히 증가하였으며 130°C 부터는 비교적 빨리 증가하여 250°C 에서 147MPa의 최대값을 나타내었다. 따라서 상온에서 220°C 까지 viscosity가 증가함에도 불구하고 빠른 수축이 발생하는 것은 gel pore 크기의 감소에 따른 capillary force의 증가 때문이다.

3) 박막의 인장응력은 370°C 부터 급격히 감소함을 보이는 데 이것은 치밀화된 박막의 열팽창계수가 Si 기판 보다 더 큰 값을 가지기 때문이다.

4) 다층박막의 미세경도값은 pyrolysis 온도와 관계없이 300°C 이후에서 급격히 증가하는 것으로 보아 박막의 실질적인 치밀화는 300°C 에서부터 일어나는 것으로 생각된다.

5) 다층박막은 단층박막과 달리 550°C 까지 열처리하였

을 경우 perovskite로의 결정화가 상당히 많이 진행되었다. 이것은 박막이 두꺼워짐에 따른 homogenous 핵생성 site의 증가 때문이라고 생각된다.

참 고 문 헌

1. R.E. Newnham and G.R. Ruschau, J. Am. Ceram. Soc. **74**, 463 (1991).
2. C.A. Paz de Araujo and G.W. Taylor, Ferroelectrics **116**, 215 (1991).
3. C.E. Land, J. Am. Ceram. Soc. **72**, 2059 (1989).
4. S.K. Dey, D.A. Payne, and K.D. Budd, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control **35**, 80 (1988).
5. T.M. Parill, J. Mater. Res. **9**, 723 (1994).
6. M.A. Fardad, E.M. Yeatman, E.J.C. Dawnay, M. Green, and F. Horowitz, J. Non-Cryst. Solids **183**, 260 (1995).
7. C.D.E. Lakeman, Ph.D. thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign, 1994.
8. T.J. Garino and M. Harrington, Mater. Res. Symp. Proc. **243**, 341 (1992).
9. S.B. Desu, Phys. Status Solidi A **141**, 119 (1994).
10. G.A.C.M. Spierings, G.J.M. Dormans, W.G. J. Moors, M. J. E. Ulenaers, and P.K. Larsen, J. Appl. Phys. **78**, 1926 (1995).
11. B.A. Tuttle, J.A. Voigt, T.J. Garino, D.C. Goodnow, R.W. Schwartz, D.L. Lamppa, T.J. Headley, and M. O. Eatough, in Proceedings of the IEEE 8th International Symposium on Applied Ferroelectrics (IEEE, New York, 1992), pp. 344-348.
12. R.W. Schwartz, J.A. Voigt, C.D. Buchheit, and T.J. Boyle, Ceram. Trans. **43**, 145 (1994).
13. J.L. Keddie, P.V. Braun, and E.P. Giannelis, J. Am. Ceram. Soc. **77**, 1592 (1994).
14. J.L. Keddie and E.P. Giannelis, J. Am. Ceram. Soc. **74**, 2669 (1991).
15. J. Chen, K.R. Udayakumar, K.G. Brooks, and L. E. Cross, J. Appl. Phys. **71**, 4465 (1992).
16. J.H.L. Voncken, C. Lijzenga, K.P. Kumar, K. Keizer, A.J. Burggraaf, and B.C. Bonekamp, J. Mater. Sci. **27**, 472 (1992).
17. K. Keizer, K.P. Kumar, C. Lijzenga, V.T. Zaspalis, and A. J. Burggraaf, Key Eng. Matls, **61, 62**, 433 (1991).
18. K.D. Budd, S.K. Dey, and D.A. Payne, Br. Ceram. Proc. **36**, 107 (1985).
19. S.M. Park (unpublished).
20. S.S. Sengupta, S.M. Park, D.A. Payne, and L.H. Allen, J. Appl. Phys. **83**, 2291 (1998).