

## 이온주입이 PZT 박막의 결정화에 미치는 영향

박응철 · 이장식 · 박정호 · 이병일 · 주승기

서울대학교 재료공학부  
(1999년 10월 25일 접수)

### Effect of Ion Damage on the Crystallization of PZT thin films

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

School of Material Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea  
(Received October 25, 1999)

#### 초 록

Pyrochlore상의 PZT 박막을 perovskite 상으로 전이시키기 전에 행한 Ar 이온 주입에 의한 이온 손상 처리의 효과에 대해 조사하였다. 이온질량도핑 장치의 가속 전압을 변화시켜 손상의 정도를 크게 할수록 상전이 온도가 낮아졌으며, 15 kV에서 5 분간의 주입으로 상전이 온도를 550°C 이하로 낮출 수 있었다. 또한 열처리 전 이온주입에 의한 손상으로 perovskite 결정립의 크기를 300 Å 이하로 미세화 할 수 있었으며, 이러한 미세한 결정립은 높은 잔류분극값( $\sim 30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ )과 큰 폭의 피로특성 향상에 직접적인 관계가 있는 것으로 밝혀졌다.

#### ABSTRACT

Effects of Ar ion damage prior to the phase transformation from pyrochlore to perovskite structure of PZT thin films have been investigated. As the degree of damage increased by increasing the acceleration voltage in the ion mass doping system, the phase transformation temperature decreased such that the temperature could be lowered down to 550°C when the film was damaged at 15 kV for 5 minutes. When the film was damaged prior to the heat treatment grain size of the perovskite thin films became less than 300 Å. It turned out that relatively high value of the remanent polarization (about  $30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) as well as improvement of the fatigue characteristics to a large extent is closely related to the fine grain size of thus obtained PZT films.

**Key words :** PZT, Thin films, Rosette, Perovskite, Ion damage

#### 1. 서 론

강유전체 박막 기억소자는 전원이 제거되어도 정보가 손실되지 않는 비휘발성과 빠른 응답속도 및 기존의 DRAM (Dynamic Random Access Memory) 공정을 이용하여 간단한 구조로 고집적이 가능하다는 장점때문에 차세대 정보 기억소자로 각광받고 있는 소자이다.<sup>1-3)</sup> 최근 강유전체 PZT 박막의 높은 잔류분극값을 이용한 비휘발성 기억소자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으나, 이를 실제 소자에 적용하기 위해서는 imprint, 피로 등의 신뢰도 문제가 먼저 해결되어야 한다.<sup>4,6)</sup> 이러한 신뢰도 문제는 주로 산소공공이 계면 및 결정립계에 고착되어 발생한다고 알려져 있으며<sup>7-9)</sup> 특히 PZT 박막의 경우 rosette의 형태로 핵생성되어 성장하는 perovskite상의 결정립계가 이러한 열화현상의 주원인으로 보고되고 있다.<sup>10)</sup> 따라서 강유전체 박막의 특성향상을 위한 최근의 연구는 결정립계의 특성향상에 집중되고 있으며 이를 위하여  $\text{MgO}$ ,<sup>11)</sup>  $(\text{Sr,Ru})\text{O}_2/\text{MgO}$  등의 단결정 기판위에 epitaxial 성장법을 이용하여 결정립계가 제거된 단결정 PZT 박막을 형성하는 방법<sup>12)</sup>과 선택적 핵생성 및 성장에 의해

결정립계의 위치를 조절하여 소자를 결정립 내부에 형성시키는 방법<sup>10)</sup> 등이 연구되고 있다. 그러나 단결정 PZT 박막의 경우 실제 Si 기판위에 집적하기가 어렵다는 단점이 있고, 선택적 핵생성 및 성장법은 추가적인 공정이 요구되는 문제가 있다. 또한 perovskite상을 얻기 위한 600°C 이상의 결정화 온도는 집적공정에서 확산방지막의 산화문제 등을 유발할 수 있으므로 PZT 박막을 실제 공정에 적용하기 위해서는 결정립계의 조절과 함께 공정온도의 감소가 필수적이다. 따라서 본 연구에서는 피로현상의 개선을 위한 결정립계의 조절과 공정온도의 감소를 이룰 수 있는 새로운 방법으로서 이온주입 처리법을 제시하고자 하며, 이 방법에 의해 제작된 rosette이 없는 미세한 결정구조를 갖는 PZT 박막의 전기적 특성을 고찰하여 실제 소자로의 적용가능성을 살펴보았다.

#### 2. 실험방법

열산화된  $\text{SiO}_2(5000 \text{ \AA})/\text{Si}(111)$  기판 위에 350°C에서 스퍼터링법으로 Pt을 2000 Å 증착하여 하부전극을 제작하였

으며, Pb, Zr, Ti 금속타겟을 사용하여 산소와 알콘의 반응성 스퍼터링법으로 PZT 박막을 증착하였다. 이 때 각 시편의 pre-sputtering은 10분 이상하여 반응성 스퍼터링시 타겟 표면산화 정도를 포화시켜 증착 속도를 일정하게 유지하였다. 각 타겟에 인가되는 power를 조절하여 Zr/Ti의 조성이 65/35가 되게 하였으며 PZT박막의 두께는 3000 Å이 되게 하였다. 불순물 주입장치로는 IMDS(Ion Mass Doping System)를 이용하여 PZT 박막에 이온주입을 실시하였는데, IMDS 장비에 대한 도식적인 설명을 Fig. 1에 나타내었다.<sup>13)</sup> 이온주입은 99.99%의 순수한 Ar 가스를 이용하였으며, RF power를 이용하여 플라즈마를 발생시킨 후 DC 가속전압을 인가하여 일방향으로 조사하였다. 이온주입의 실험조건을 Table 1에 나타내었다. 각 시편은 이온주입처리 후 산소분위기에서 500°C~600°C로 온도를 변화시키며 후열처리를 실시하였다. 편광현미경과 XRD를 이용하여 미세구조의 변화 및 상형성을 확인하였고, Radiant사의 RT66A와, HP사의 HP4140B를 이용하여 분극특성 및 누설전류특성을 관찰하였다. 피로특성은 Function generator를 이용하여 1 MHz

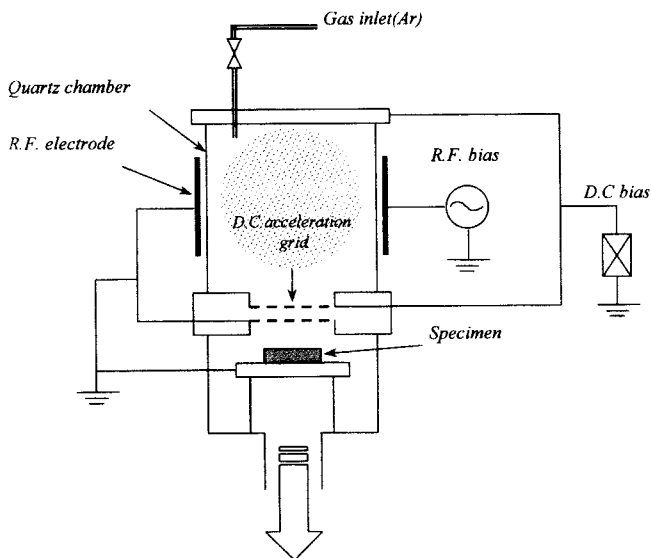


Fig. 1. Schematic diagram of IMDS (Ion Mass Doping System).

Table 1. Conditions of Ion Damage Treatment by IMDS

Base pressure	~ 10 <sup>-6</sup> torr
Gas flow	Ar 3sccm
working pressure	~ 10 <sup>-3</sup> torr
Sub. rotation	5 rpm
RF power	200 W
DC voltage and ionic current	5 kV, 1 mA
	10 kV, 3 mA
	15 kV, 5 mA
Etch rate	50 Å/min

의 주파수로 ±10 V의 사각 pulse를 인가하여 측정하였으며 응답 pulse는 RT66A를 이용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

이온주입하지 않은 PZT 박막과 5 kV, 10 kV, 15 kV의 가속전압으로 5분동안 이온주입한 PZT 박막을 550°C에서 3시간 열처리한 후 이온주입시의 가속전압에 따른 결정화 정도를 Fig. 2(a)에 나타내었다.

550°C에서 3시간 열처리한 경우에 5 kV 이하의 가속전압으로 이온주입한 PZT 박막은 perovskite구조로 전혀 변태되지 않았으나 10 kV의 가속전압으로 이온주입한 PZT 박막에서 perovskite구조의 (110)면이 나타나기 시작하고 15 kV의 가속전압으로 이온주입한 경우에는 pyrochlore상이 모두 perovskite구조로 변태되었음을 알 수 있다. 동일한 구조의 PZT 박막을 600°C에서 30분간 열처리 할 경우 (Fig. 2(b))

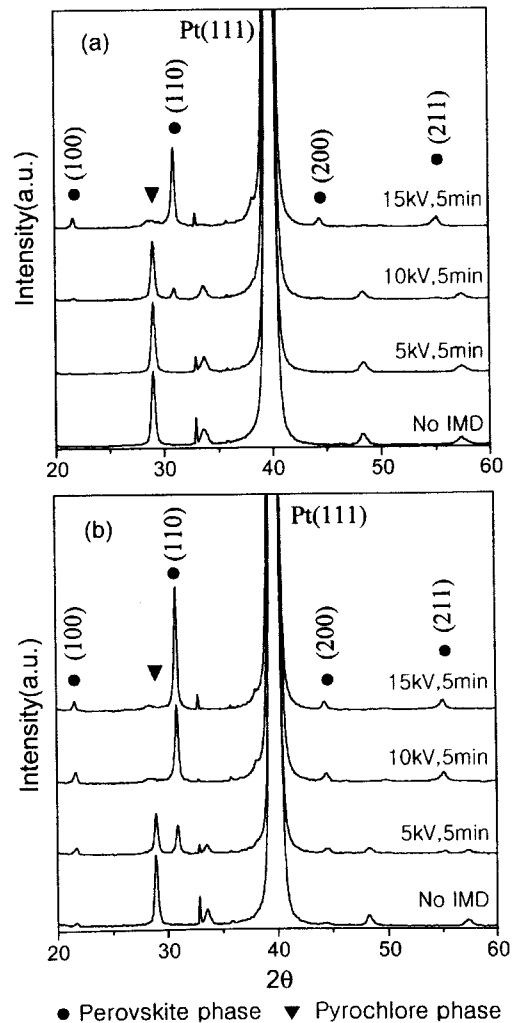
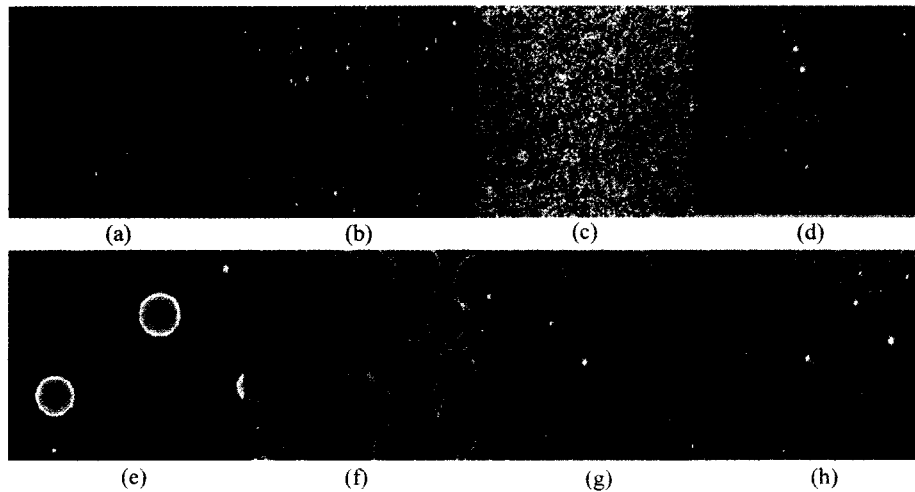


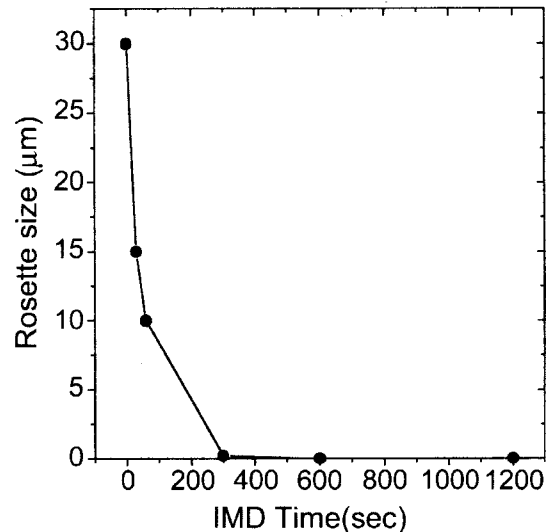
Fig. 2. XRD patterns of PZT thin films with different bombarding conditions annealed at (a) 550°C, 3 hours (b) 600°C, 30 minutes.



**Fig. 3.** Optical micrographs of PZT thin films after annealing at 550°C for 3 hours (from micrographs (a) to (d)) and 600°C for 30 minutes (from micrographs (e) to (h)). Samples without IMD treatment prior to annealing (a, e) and damaged by Ar ion accelerated at 5 kV (b, f), 10 kV (c, g), 15 kV (d, h).

에는 5 kV의 가속전압으로 이온주입하여도 이미 결정화가 시작되고 10 kV 이상의 가속전압으로 이온주입된 PZT 박막은 모두 perovskite구조로 변태되는 것으로 나타났다. Fig. 2와 동일한 박막형성 및 열처리조건의 PZT 박막을 광학현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

550°C에서 3시간 열처리한 경우 이온주입하지 않은 PZT 박막의 경우 아무런 변화를 보이지 않았지만 5 kV의 가속전압으로 이온주입한 경우 크기 1  $\mu\text{m}$  이하의 작은 핵이 생성되기 시작함을 알 수 있었다. (Fig. 3(b)) XRD 결과로는 perovskite상으로서의 변화가 관찰되지 않았는데 이는 perovskite구조로 변태된 양이 너무 적기 때문으로 보인다. 10 kV의 가속전압으로 이온주입한 경우에도 크기 1  $\mu\text{m}$  이하의 perovskite상이 매우 조밀하게 관찰되고 있으나 아직 변태되지 않은 pyrochlore상이 잔류하며 15 kV로 이온주입된 경우에는 아주 미세한 입자들로 구성된 perovskite구조의 PZT 박막으로 변태가 완료되었음을 알 수 있었다. 5 kV와 10 kV의 가속전압으로 이온주입된 PZT 박막을 550°C에서 3시간 동안 열처리한 경우를 비교해보면 perovskite구조로 변태되는 과정에서 이온주입시 가속전압이 커질수록 생성되는 perovskite상의 핵의 수만이 증가되고 생성된 핵의 성장속도에는 영향을 주지 않는 것이 관찰되었는데 이는 600°C에서 열처리한 경우에서 보다 명백히 관찰할 수 있었다. 즉 600°C에서 열처리한 경우 이온주입되지 않은 PZT 박막은 30분 동안  $2.54 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$  내의 관찰면적에서 2개의 rosette가 관찰되었으며, 5 kV로 이온주입된 경우에는 25개로 rosette의 수가 증가하나, 그 크기는 비슷하였다. 10 kV 이상으로 이온주입된 경우는 Fig. 1의 XRD 결과로부터 미세한 점들로 관찰되는 상이 perovskite 구조를 나타냄을 알 수 있는데 이는 성장속도보다 핵생성속도가 월등히 증가하여 생성된 핵으로부터 성장할 때 이웃하는 rosette과 충돌하는 거리가 짧



**Fig. 4.** Effect of ion damage on the rosette size grown at 650°C for 10 minutes. The acceleration voltage was 15 kV.

아지기 때문이다. 이로부터 이온주입의 가속전압이 증가할수록 핵생성 속도는 증가하며, 성장속도는 크게 변화하지 않음을 알 수 있다. 일정한 이온주입 가속전압에서 이온주입 시간에 따른 rosette 크기의 변화를 Fig. 4에 나타내었다.

이 때 인가된 가속전압은 15 kV로 고정하였으며 열처리는 650°C의 비교적 높은 온도에서 행하여 핵생성 및 성장이 모두 원활하게 일어날 수 있게 하였다. 이온주입시간이 증가하면 결정화과정에서 형성되는 rosette의 크기는 급격히 감소하여 5분이상이 되면 광학현미경상으로 관찰할 수 없는 미세한 크기의 결정립을 갖게 됨을 알 수 있다. 핵생성속도의 증가 원인으로서는 다음의 두가지를 생각할 수 있다. 일반적으로 Pt 전극위에 형성된 pyrochlore상의 PZT 박막이

열처리에 의해 결정화될 때 PZT 박막과 Pt전극의 계면에서 핵이 생성되어 반구형태로 성장하고 그 핵의 표면이 PZT 박막의 표면에 닿은 뒤 디스크형태, 즉 rosette 형태로 계속 성장하는 것으로 알려져 있다. PZT 박막내에 이온주입을 한 경우에도 PZT와 Pt 계면에 주입된 이온의 충돌에 의해 핵 생성 활성화 에너지가 감소하여 쉽게 핵생성이 이루어질 수 있으며 그 핵생성수도 증가할 수 있을 것으로 예상된다. 또 다른 원인으로는 이온주입에 의해 PZT 박막 자체에 생성될 수 있는 void등의 핵생성자리를 생각할 수 있다. Pyrochlore상의 PZT는 이미 어느정도의 규칙적인 결합을 하고 있으나 이온주입에 의해 국부적으로 각원소의 농축, 혹은 분산등이 발생할 수 있으며 이에 따른 국부적인 잔류응력의 발생등에 의해 결정화 될 수 있는 핵생성 자리를 제공해 줄 수 있다. 본 실험에서 행한 이온주입의 경우 이온손상은 박막의 표면과, 박막내부, 그리고 박막과 전극의 계면 모두에서 나타나는 것으로 판단되나, 각 영역에서의 손상효과가 핵생성속도에 미치는 영향의 크기는 서로 다른 것으로 생각된다. 즉 박막과 전극의 계면부분에서의 손상이 핵생성과정에 지배적인 역할을 한다면 PZT 박막과 Pt 계면에서 핵이 생성되기 위해서는 주입되는 이온의 에너지가 3000 Å의 PZT 박막을 투과하여 Pt 계면에 도달하여야 하기 때문에 이온주입 에너지의 크기에 어느 임계값이 존재해야 하지만 본 연구결과에서는 이온주입 시 가속전압이 5 kV 이하인 경우에서도 이미 핵생성수가 증가함을 볼 수 있으므로 이온주입에 의한 PZT박막과 Pt 계면의 특성 변화 때문으로 보기는 힘들다. 이러한 결과는 이온주입 처리와 열처리를 거친 PZT 박막의 SEM image 결과와도 잘 일치한다. 15 kV의 가속전압으로 이온주입 처리된 시편을 550°C에서 3시간 동안 열처리한 후의 단면 및 평면 SEM image를 Fig. 5에 나타내었다.

일반적으로 PZT박막은 columnar구조를 갖는 것으로 알려져 있으나<sup>14)</sup> Fig. 5(b)로부터 이온주입된 PZT 박막은 약 300 Å 정도의 크기를 갖는 미세한 결정립들이 granular형태로 배열되어 있음을 알 수 있다. 이는 핵생성이 PZT/Pt의 계면보다는 박막 전체에서 일어나며 이온주입에 의해 박막내부에 핵생성자리가 제공될 수 있음을 의미한다. 이온주입 처리에 의해 제작된 PZT 박막의 분극특성을 Fig. 6에 나타내었다.

10 kV 이하의 가속전압에 의해 이온주입 처리후 550°C에서 3시간 열처리한 경우는 Fig. 2의 XRD결과에서 나타난 바와 같이 아직 perovskite구조로 변태되지 않아 분극특성을 보이지 않았지만 15 kV로 이온주입한 경우에는 같은 열처리 조건에서도 강유전체의 전형적인 분극특성을 보이며 30.51  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 높은 잔류분극값을 나타내었다. 박막의 이온손상은 주입되는 이온의 에너지뿐만 아니라 주입되는 이온의 양에도 크게 의존한다. 주입되는 이온의 양에 따른 이온손상효과를 조사하기 위하여 가속전압을 15 kV로 고정시

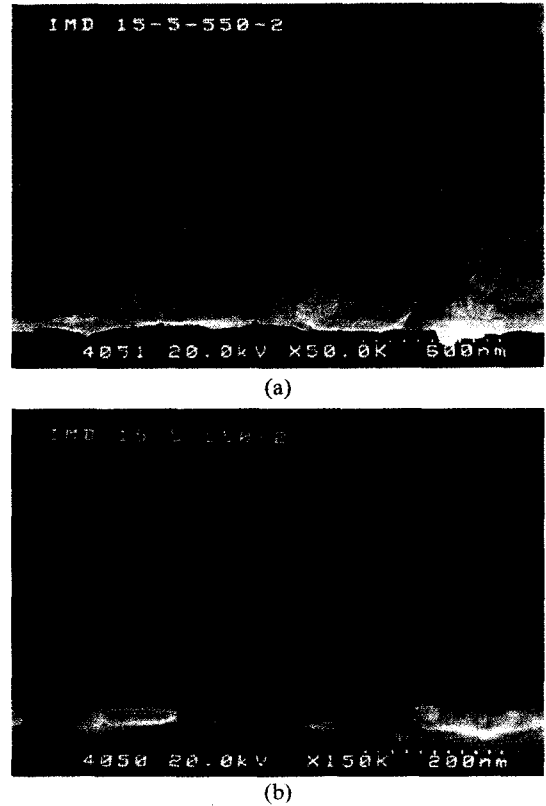


Fig. 5. SEM images of IMD treated PZT thin films after annealing at 550°C for 3 h.; (a) tilted image(× 50K) and (b) cross section(× 150K).

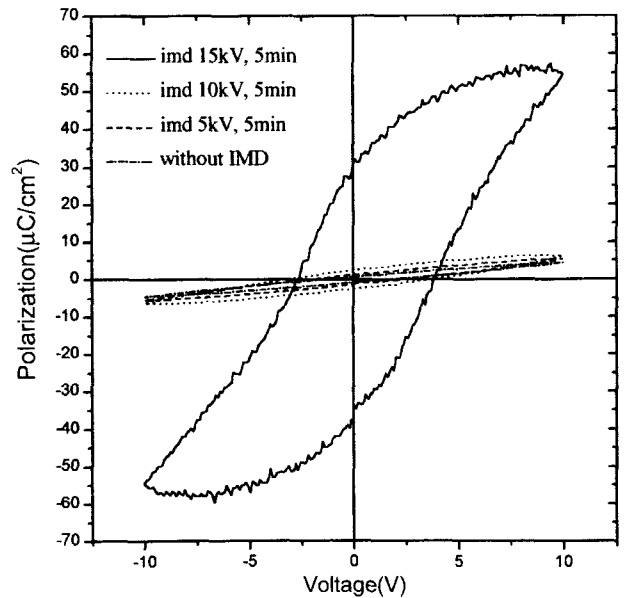


Fig. 6. Effect of ion damage on the ferroelectric properties. All samples were annealed at 550°C for 3 hours in oxygen ambient.

킨 후 이온주입시간을 변화시켜가며 이것이 상변화에 미치는 영향을 Fig. 7에 나타내었다.

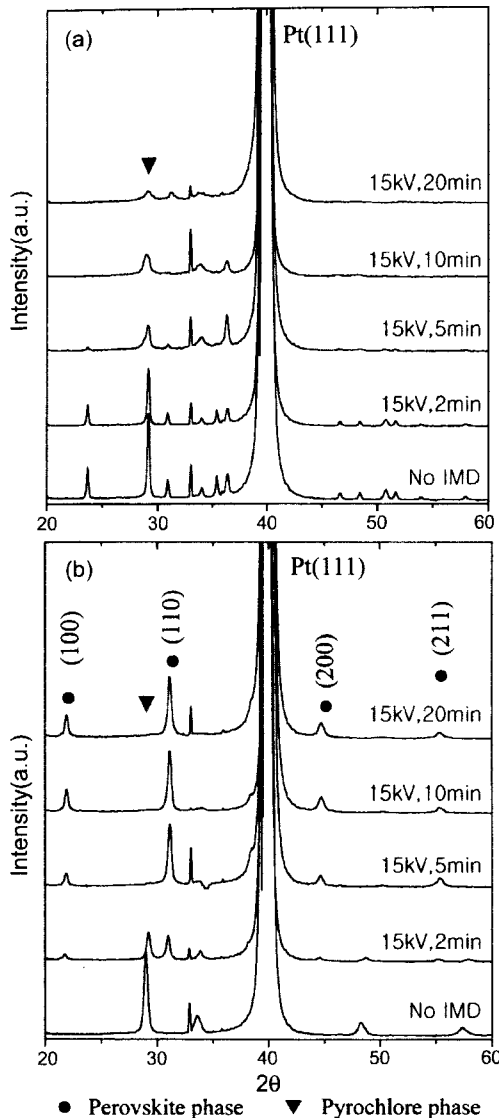


Fig. 7. XRD patterns of PZT thin films with different bombarding time (a) before annealing and (b) annealed at 550°C, for 3 h.

Fig. 7(a)로부터 열처리 전 이온주입 시간이 증가함에 따라 pyrochlore상의 피크가 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이는 이온주입에 의해 박막내부가 보다 더 비정질화 되며, 박막 내부에 많은 결정결함들이 유입될 수 있음을 의미한다. Fig. 7(b)로부터 15 kV에서 5분 이상 이온주입을 행한 경우에는 550°C에서 모두 결정화가 완료되나 2분 동안 이온주입을 행한 경우에는 아직 상변태가 완전하지 않음을 알 수 있다. 이러한 결과는 박막내부에 유입되는 핵생성자리가 핵생성과정에 보다 지배적이라는 앞의 가정과도 잘 일치한다. PZT 박막에 행한 이온주입은 상전이를 보다 쉽게 하고, 미세구조를 granular type으로 변화시켜 열화특성의 주된 원인인 rosette경계를 제거할 수 있는 긍정적인 효과와 함께 박막내부에 결정결함을 유입시켜 누설전류를 증가시키는 효

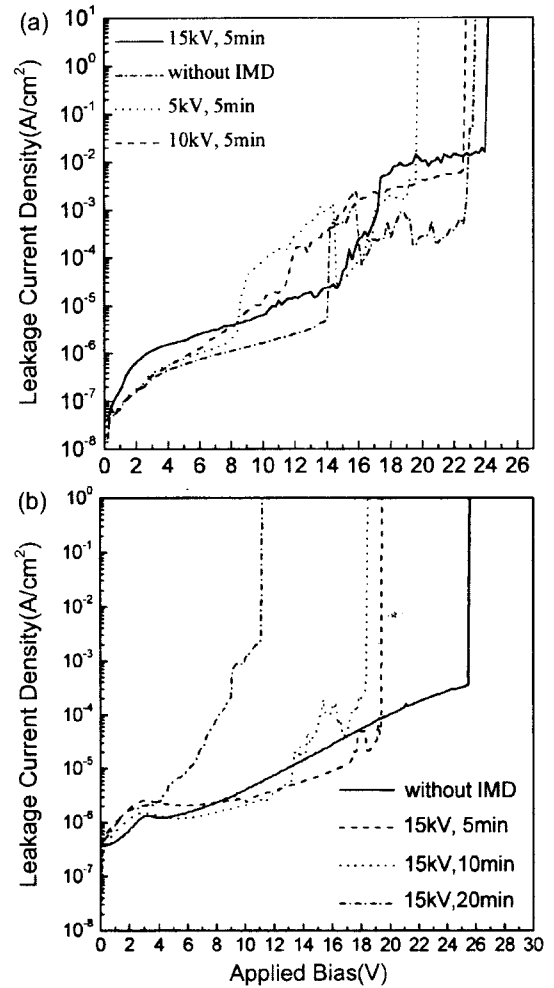


Fig. 8. Effect of ion damage on the I-V characteristics of PZT thin films; variation with energy of ion bombarding (a) and bombarding time (b). All samples were annealed at 550°C for 3 h.

과를 갖는다. 강유전체박막을 실제 소자에 응용하기 위해서는 낮은 누설전류가 요구되므로 이온주입을 행할 경우에는 이러한 상반되는 효과를 잘 조합하여야 한다. Fig. 8에 이온주입의 가속전압과 시간에 따른 누설전류의 특성변화를 나타내었다.

Fig. 8(a)로부터 이온주입 시간이 5분일 경우에는 15 kV 까지 누설전류에 커다란 변화가 나타나지 않으나, 15 kV에서 시간이 증가할수록 누설전류가 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. (Fig. 8(b)) 이는 인가되는 이온손상이 어느 정도까지는 열처리에 의해 회복 될 수 있으나 그 한도를 넘어설 경우에는 열처리 후에도 결정결함들이 완전히 제거되지 않기 때문으로 보이며, 이로부터 15 kV, 5분이 이온주입의 최적조건임을 알 수 있었다. 강유전체박막을 비휘발성 메모리 소자로 적용하기 위해서는 높은 잔류분극값과 낮은 누설전류 외에 현재 피로 등의 열화특성 개선이 가장 큰 관건으로

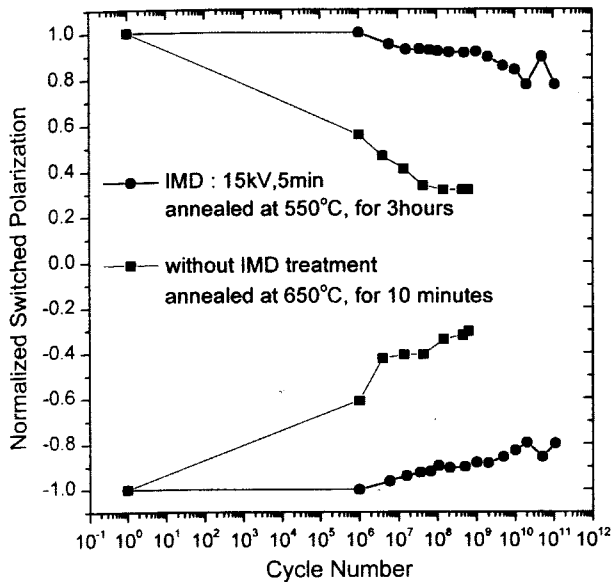


Fig. 9. Comparison of the fatigue test results between the samples with and without Ar ion damage.

남아있다. 이온주입 처리가 피로특성에 미치는 영향을 살펴 보기 위하여 이온주입 처리를 행한 경우와 행하지 않은 경우의 피로특성을 비교하여 Fig. 9에 나타내었다.

이온주입하지 않고 제작된 PZT 박막의 경우에는  $6.37 \times 10^8$  cycle후에는 약 68.5%정도 분극값의 감소가 발생한 반면에 이온주입 공정에 의해 제작된 PZT박막은  $1.09 \times 10^{11}$  cycle후에도 분극값의 감소가 22%에 불과하였다. 피로현상은 perovskite구조의 PZT 박막에서 주로 산소공공이 전극과의 계면 또는 결정립계로 이동하여 공간전하를 형성하면서 분극특성을 저하시키는 것으로 알려져 있는데<sup>15-16)</sup> 특히 PZT와 같은 박막에서 발견되는 columnar구조의 결정립계는 산소공공의 확산경로로 작용하여 피로현상을 더욱 가속시키게 된다. Wasser등은 이러한 산소공공의 이동과 결정립 크기의 관계를 조사하여 결정립의 크기가 작을수록 산소공공의 이동이 억제되어 열화특성이 향상됨을 보고하였으며 이는 산소공공의 이동방향과 수직으로 배열된 결정립계가 산소공공의 이동을 억제하기 때문으로 보았다.<sup>17)</sup> 본 연구에서 이온주입법에 의해 제작된 PZT 박막은 약 300 Å 크기의 미세한 결정립이 3000 Å 두께의 박막전체에 granular형태로 고르게 분포되어 박막에 수직하게 배열된 결정립계와 수평하게 배열된 결정립계가 혼재하는 양상을 나타내었다. 따라서 이온주입법에 의해 제작된 PZT 박막의 우수한 피로특성 또한 산소공공의 이동에 대한 결정립계의 억제효과에 기인하는 것으로 보이며 이는 이온주입법이라는 공정에 의해 낮은 온도에서 결정화를 이루어 결정의 성장을 최소화했기 때문으로 생각된다. 이러한 결정화 온도의 감소는 미세구조의 변화 외에도 집적공정에서 확산방지막의 선택 등 공정의 안정성에 있어서 유리한 장점을 갖는다.

#### 4. 결 론

Pyrochlore 상을 나타내는 PZT 박막에 Ar 이온을 주입한 후 열처리를 행하여 이온주입 공정이 PZT 박막의 상변태 및 미세구조, 전기적 특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 이온주입 공정시 인가되는 가속전압이 증가함에 따라 결정화온도가 감소하여 15 kV에서 이온주입을 실시한 경우 550°C에서 상전이가 완료되었으며 이때 박막의 미세구조는 rosette이 보이지 않는 300 Å이하의 미세한 결정립이 granular의 형태로 존재하였다. 이온주입 공정을 거친 PZT 박막은  $30.51 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 의 높은 잔류분극값과  $1.87 \times 10^6 \text{ A}/\text{cm}^2$ 의 누설전류를 나타내었으며  $1.09 \times 10^{11}$  cycle후에도 분극값의 감소가 22%에 불과한 우수한 피로특성을 나타내었다.

#### 감사의 글

이 논문은 1999년도 한국과학재단 특정기초연구과제에 의하여 지원되었으며, 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. J. F. Scott and C. A. Araujo, "Ferroelectric Memories," *Science*, **246**, 1400-1405 (1989).
2. 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).
3. S. Sinharoy, H. Buhay, D. R. Lampe and M. H. Francombe, "Integration of Ferroelectric Thin Films into Nonvolatile Memories," *J. Vac. Sci. Tech. A*, **10**(4), 1554-1561 (1992).
4. 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).
5. M. V. Raymond, J. Chen and D. M. Smith, "Degradation of Ferroelectric Thin Films : A Defect Chemistry Approach," *Integrated Ferroelectrics*, **5**, 73-78 (1994).
6. X. Du and I-W. Chen, "Fatigue of  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  Ferroelectric Thin Films," *J. Appl. Phys.*, **83**(12), 7789-7798 (1998).
7. I. K. Yoo and S. B. Desu, "Fatigue modeling of lead zirconate titanate thin films," *Materials Science and Engineering*, **B13**, 319-322 (1992).
8. S. B. Desu and I. K. Yoo, "Electrochemical Models of Failure in Oxide Perovskites," *Integrated Ferroelectrics*, **3**, 365-376 (1993).
9. R. Ramesh, W. K. Chan, B. Wikens, H. Gilchrist, T. Sands, J. M. Tarascon, V. G. Keramidas, D. K. Fork, J. Lee and A. Safari, "Fatigue and retention in ferroelectric Y-Ba-Cu-O/Pb-Zr-Ti-O/Y-Ba-Cu-O heterostructures," *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 1537-1539 (1992).
10. J.-H. Joo, Y.-J. Lee and S.-K. Joo, "Fabrication of the single grained PZT thin film device," *Ferroelectrics*, **196**, 321-324 (1997).

11. N. Floquet, J. Hector and P. Gaucher, "Correlation between structure, microstructure, and ferroelectric properties of Pb Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> integrated film : Influence of the sol-gel process and the substrate," *J. Appl. Phys.*, **84**, 3815-3826 (1998).
12. C. M. Foster, G-R. Bai, R. Csencsits, J. Vetrone, R. Jammy, L. A. Wills, E. Carr and J. Amano, "Single-crystal Pb (Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> thin films prepared by metal-organic chemical vapor deposition : Systematic compositional variation of electronic and optical properties," *J. Appl. Phys.*, **81**, 2349-2357 (1997).
13. A. Yoshida, K. Setsun and T. Hirao, "Phosphorous doping for hydrogenated amorphous silicon films by a low energy ion doping technique," *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 253-255, (1987).
14. J. A. Voigt, B. A. Tuttle, T. J. Headley and D. L. L. Lamppa, "The pyrochlore-to-perovskite transformation in solution-derived lead zirconate titanate thin films," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **361**, 395-402, (1995).
15. S. A. Impey, Z. Huang, A. Patel, R. Beanland, N. M. Shorrocks, R. Watton and R. W. Whatmore, "Microstructural characterization of sol-gel lead-zirconate-titanate thin films," *J. Appl. Phys.*, **83**, 2202-2208 (1998).
16. J. M. Benedetto, R. A. Moore and F. B. McLean, "Effects of operating conditions on the fast-decay component of the retained polarization in lead zirconate titanate thin films," *J. Appl. Phys.*, **75**, 460-466 (1994).
17. R. Hagenbeck and R. Waser, "Influence of temperature and interface charge on the grain-boundary conductivity in acceptor-doped SrTiO<sub>3</sub> ceramics," *J. Appl. Phys.*, **83**, 2083-2092, (1998).