

## 화학증착법에 의한 $PbTiO_3$ 박막의 조성분석 및 전기적성질에 관한 연구

이 해 용 · 윤 순 길 · 김 호 기

한국과학기술원 재료공학과

(1989년 5월 10일 접수)

### Study on the Compositional Analysis and Electrical Properties of Chemical Vapor Deposited $PbTiO_3$ Thin Film

Hae-Yong Lee, Soon-Gil Yoon and Ho-Gi Kim

KAIST Department of Materials Science & Engineering

(Received May 10, 1989)

#### 요 약

화학증착법을 이용하여 페로브스카이트구조를 갖는  $PbTiO_3$  박막을 제조하여, 전기전도도의 유전상수를 측정하였으며, AES를 이용하여 조성분석을 하였다.

Pb 분말과  $Ti(C_2H_5O_3)_4$ 를 사용하여 Ti 위에 화학증착된  $PbTiO_3$  박막은 주상정조직을 가지며, (001) 우선성장방향성을 갖는다. 증착온도  $750^\circ C$ ,  $Ti(C_2H_5O_3)_4$  분율 0.15,  $O_2$  분압 0.06 atm의 조건에서 화학증착된  $PbTiO_3$  박막은 화학양론조성을 갖는다. 전기전도도와 유전상수 측정결과  $480^\circ C$ 에서 강유전상에서 상유전상으로의 상전이와 관찰되었다.

#### ABSTRACT

The  $PbTiO_3$  is well known materials having remarkable ferroelectric, piezoelectric, and pyroelectric properties.  $PbTiO_3$  thin films with a perovskite structure were successfully fabricated on titanium substrate by chemical vapor deposition. These films were characterized according to composition, crystal structure, and electrical properties. Semi-quantitative compositional analysis of the deposited films was made by Auger Electron Spectroscopy (AES).

The  $PbTiO_3$  film deposited on titanium substrate at the deposition temperature  $750^\circ C$ , the  $Ti(C_2H_5O)_4$  fraction 0.15, and  $O_2$  partial pressure 0.06 atm, has a columnar structure and grows with (001) preferred orientation, and has stoichiometric composition. A clear dielectric transition and offset in the dc conductivity near the transition temperature ( $480^\circ C$ ) were observed in the deposited lead titanate film.

#### 1. 서 론

$PbTiO_3$ 는 강유전성, 압전성, 초진성을 갖는 재료로 널리 알려져 있다<sup>1)</sup>. 그러나 고온의 입방정상에서 저온의 정방정상으로 상전이할 때 생기는 부피 팽창에 의해 순수한

$PbTiO_3$  요입체를 얻기가 힘들고, 높은 작동 전압이 요구되어 많은 부품들에 이용되지 못하였다. 그러나  $PbTiO_3$ 를 박막화하면 높은 전장(high electric field)에도 적용될 수 있고 넓은 면적의 박막을 쉽게 얻을 수 있다. 최근에  $PbTiO_3$ 를 박막으로 제조하여 기억소자, 압전소자, 센서

등에 응용하려는 연구가 진행되고 있다<sup>2)</sup>. 박막 형성 방법에는 화학증착법, sputtering 법, 전자빔증착법 (electron beam deposition), 이온빔증착법 (ion beam deposition) 등이 있는데 이중 세라믹스 재료의 박막형성에 가장 널리 이용되는 방법은 sputtering 방법이고, 그 다음이 화학증착법이다. Sputtering 방법에 의해 증착된 PbTiO<sub>3</sub> 박막들은 보통 비정질이나, pyrochlore 구조를 갖게된다. 따라서 높은 온도에서 annealing 해야 perovskite 구조를 갖게된다<sup>3,4)</sup>. 본 실험에서는 sputtering 법보다 증착속도가 빠르고 화학양론조질이 쉬운 화학증착법을 이용하여 PbTiO<sub>3</sub> 박막을 제조하였다.

본 연구에서는 PbTiO<sub>3</sub> 박막의 조성분석을 AES 를 사용하여 하였으며 전기전도도와 유전상수 및 유전손실을 측정하여 전기적성질을 조사하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서 사용된 PbTiO<sub>3</sub> 화학증착 장치를 Fig. 1에 개략적으로 나타내었다. 반응기체는 Pb, 산소(99.99%) 그리고 ethyle titanate(Ti(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>)등이며 운반 가스로는 질소(99.999%)를 사용하였다. 또한 ethyle titanate는 상온에서 액체이므로 항온조에서 일정량의 vapour가 생기게 하였다. 이때, ethyle titanate vapour의 유량은 bubbler의 온도와 bubbler에 유입되는 운반가스의 유량으로 조절되었다. Pb는 상온에서 분말 형태로 존재하므로 2 zone의 수평저항로를 이용하여 가장 높은 온도 영역(1000°C)에서 휘발시켜 vapour를 얻었다. 반응기체의 유

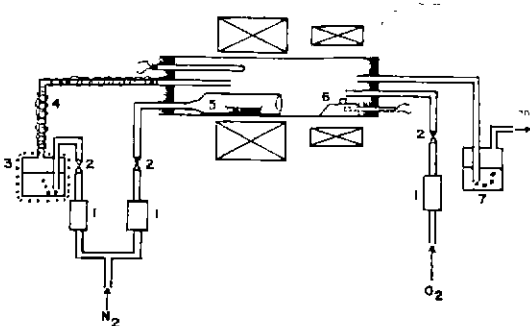


Fig. 1. Schematic diagram for PbTiO<sub>3</sub> growth in the Pb-Ti(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub> Oxygen system (1. flow meter 2. needle valve 3. Ti(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub> bath 4. heating coil 5. Pb boat 6. substrate 7. trap 8. thermocouple)

량은 float type flow meter로 조절하였으며 반응관은 내경이 47 mm인 mullite tube를 사용하였고, K-type 열전대를 이용하여 시편의 온도를 조절하였다. 반응시 전체압력은 대기압으로 일정하게 유지되었다. 증착 반응 과정은 시편을 반응관에 장입한 후 질소 가스로 3번에 걸쳐 purging하여 반응관 내를 비활성 분위기로 만든 후에 가스압력을 1기압 이상으로 유지하여 외부 공기가 유입되는 것을 방지하면서 증착온도까지 가열하였다. 증착후에는 100°C까지 노냉하면서 냉각도중 생기는 열적 균열을 방지하였다. 실험에 사용된 시편은 고순도 티타늄(99.9%)으로 직경이 15 mm에 두께가 1.5 mm이었다. 시편의 파단면과 증착층의 표면조직은 주사전자 현미경(scanning electron microscope)으로 관찰하였다. 증착된 박막의 결정학적 성질은 Rigaku사의 X-ray Diffractometer(Cu target, Ni filter)를 이용하여 조사하였고, 이때 측정된 각 결정면(hkl)의 강도를 ASTM data와 비교하여 다음과 같은 식으로 표현되는 Harris Method<sup>5)</sup>을 이용하여 각 결정면의 Texture Coefficient를 계산하여 우선 성장 방향을 조사하였다.

$$T.C. (hkl) = [I_{(hkl)}/I_{(hkl)}^*] / [(1/n) \sum (I_{(hkl)}/I_{(hkl)}^*)]$$

$I_{(hkl)}$  : measured X-ray intensity of (hkl)  
 $I_{(hkl)}^*$  : standard X-ray intensity of (hkl)  
 $n$  : number of reflections

화학 증착된 증착층의 성분은 Auger Electron Spectroscopy (AES) (Perkin-Elmer PHI 610 Scanning Auger Microprobe)를 사용하여 분석하였다. AES 분석 조건은 Table 1에 나타내었다. 그리고 표준시편을 만들어 relative sensitivity factor<sup>6,7)</sup>를 구하여 정량분석을 행하였다.

PbTiO<sub>3</sub> 박막의 조성 분석에 대해서 간단히 논해 보기로 하자. i 성분들을 갖는 substitutional alloys에 대해서 원소 A의 mole 분율은 다음과 같이 주어진다<sup>8)</sup>.

Table 1. AES Analysis Conditions

primary-electron beam	3 keV, 150 nA
ion beam voltage(Ar <sup>+</sup> )	3.5 keV
ion beam current density	19 $\mu$ A/cm <sup>2</sup>
base pressure	5 $\times$ 10 <sup>-10</sup> torr
scanning speed	20 eV/sec
surface cleaning	3.5 keV Ar <sup>+</sup> ion bombardment
	30 sec at 2 $\times$ 10 <sup>-8</sup> torr

$$X_A = (I_A/I_A^*) / (\sum F_{iA} I_i/I_i^*) \dots\dots\dots(1)$$

$I_i$  : Auger peak-to-peak height  
 $I_i^*$  : intensities of pure element standards

2 성분계 AB에 대해서 equation(1)은

$$\frac{X_A}{X_B} = F_{AB}^A \frac{I_A/I_A^*}{I_B/I_B^*} \dots\dots\dots(2)$$

$F_{AB}^A$  : matrix correction factor

matrix correction factors의 계산이 용이하다 해도<sup>8)</sup>, 많은 가정들이 포함되므로 systematic error가 발생하기 쉽다. peak-to-peak height ratios  $I_A/I_B$ 는 molar fraction ratio  $X_A/X_B$ 에 비례하기 때문에 많은 연구자들은 error가 큰 matrix correction factor를 사용하기 보다는 이 비례 관계를 많이 사용한다. 즉  $I_A/I_B$ 와  $X_A/X_B$ 의 비례상수로 relative sensitivity factor를 사용하여 상대적인 조성을 계산하게 된다. 그러므로 relative sensitivity factor를 사용하면 (2)식은 다음과 같다.

$$\frac{X_A}{X_B} = K_s(B/A) \frac{I_A}{I_B} \dots\dots\dots(3)$$

조성이 알려진 표준 시편으로 부터 (3)식은

$$\frac{X_A^*}{X_B^*} = K_s(B/A) \frac{I_A^*}{I_B^*} \dots\dots\dots(4)$$

$X_A^*, X_B^*$  ; 표준 시편으로부터 알려진 조성  
 $I_A^*, I_B^*$  ; 표준 시편의 AES spectrum에서 얻어진 peak-to-peak height.

그러므로 (4)식에서 알려진 표준시편으로 부터  $X_A^*/X_B^*$ 와  $I_A^*/I_B^*$ 를 구하면  $K_s(B/A)$ 를 얻을 수 있다. 위 식을 ternary system인  $PbTiO_3$ 에 적용시켜보면

$$X_{Pb} + X_{Ti} + X_O = 1 \dots\dots\dots(5)$$

relative sensitivity factor들은 서로 관련지어 지므로

$$K_s(Ti/Pb) = K_s(Ti/O) K_s(O/Pb) \dots\dots\dots(6)$$

즉, 두개의 relative sensitivity factor만 구해지면 나머지 한개는 식(6)에 의해 구할 수 있다.  $PbTiO_3$  system에서 equation(1)을 이용하여

$$X_{Pb} = 1 / (1 + 1/K_s(Ti/Pb) \cdot I_{Ti}/I_{Pb} + 1/K_s(O/Ti) \cdot I_O/I_{Pb}) \dots\dots\dots(7)$$

그러므로(3), (5), (6), 그리고 (7)식을 이용하여  $X_{Pb}$ ,  $X_{Ti}$ ,  $X_O$ 를 구할 수 있다.

전기적 성질을 조사하기 위해서 증착된  $PbTiO_3$ 박막 위에 고온용 전극(dupont 7095)으로 직경이 5.9 mm 되게 도포한 후에 이것을 590°C에서 30분간 전극 소결함으로써 전극과 박막간의 ohmic contact가 되도록 하였다.  $PbTiO_3$ 박막의 유전상수( $\epsilon_r$ )와 유전손실( $\tan\delta$ )을 LCR meter(Ando Electronic Co. AG-4303)을 사용하여 1 kHz에서 측정하였다. 직류전기전도도는 digital multimeter(ADVANTEST TR 8652)를 이용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. $PbTiO_3$ 박막의 결정구조

$PbTiO_3$ 박막형성을 확인하기 위하여 X-선 회절 분석을 행하였다. Fig. 2는 잘 반응된  $PbTiO_3$ 분말과 750°C에서 3시간 증착된  $PbTiO_3$ 박막의 X-선 회절 분석의 결과를 보여준다.  $PbTiO_3$ 분말 pattern은 실크스크린 방법에 의해 막의 두께를 5  $\mu$ m 정도로 만들어 얻은 것이다.  $PbTiO_3$ 분말 자체의 회절모양은 많은 결정면에 해당하는 peak 등이

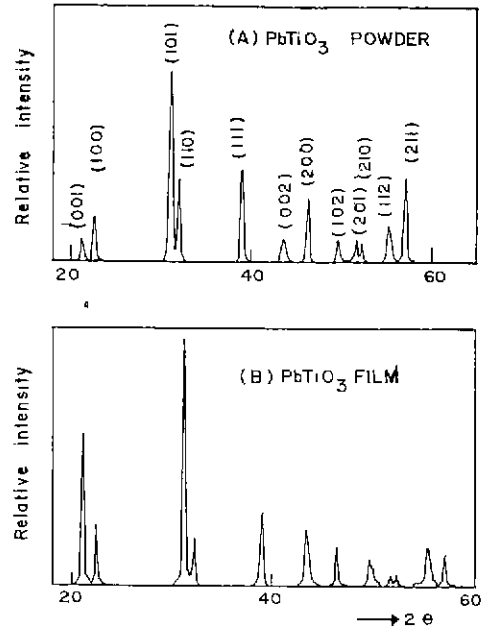


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of (A) well-reacted  $PbTiO_3$  powder (B) the film deposited on Ti substrate. (deposition temperature, 750°C ; Ti ( $C_2H_5O$ )<sub>4</sub> fraction, 0.15 ;  $O_2$  partial pressure, 0.06 atm ; total gas flow rate, 800 sccm)

**Table 2.** Observed X-ray Diffraction Intensities I and Texture Coefficients TC of PbTiO<sub>3</sub> Film Deposited at 750°C.

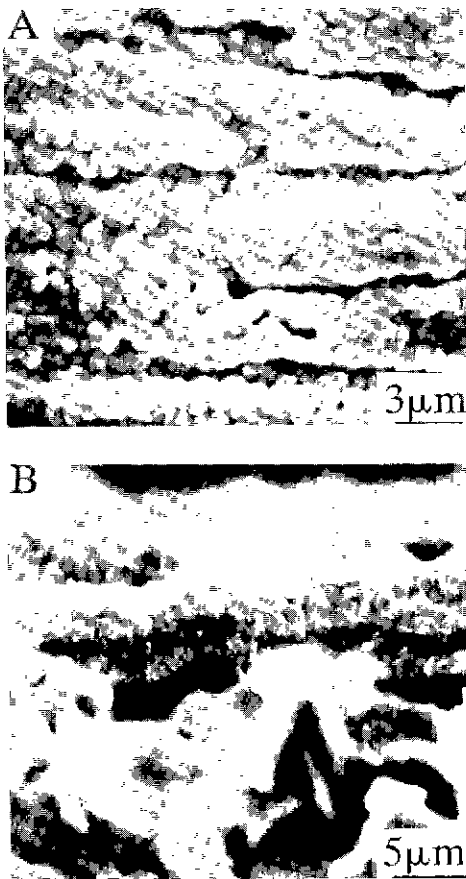
(hkl)	$\Gamma_{(hkl)}$	$I_{(hkl)}$	TC
(001)	25	298	3.0
(100)	50	120	0.6
(101)	100	481	1.2
(110)	55	93	0.4
(111)	40	146	0.9
(002)	16	113	1.8
(200)	30	79	0.7
(102)	14	54	1.0
(201)	10	23	0.6
(210)	12	19	0.4
(112)	20	77	1.0
(211)	40	63	0.4

나타나고 있으나, 증착된 PbTiO<sub>3</sub>박막의 회절 모양은 강한 방향성을 갖고 있음을 알 수 있다. 이같은 결과를 관찰하기 위해 Texture coefficient를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 PbTiO<sub>3</sub> 증착층은 (001)우선방향성을 가지고 성장함을 알 수 있다.

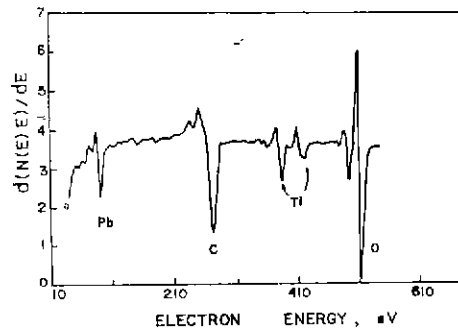
Fig.3은 750°C에서 증착된 PbTiO<sub>3</sub>박막의 표면과 단면을 SEM으로 관찰한 것이다. 결정립이 1μm 정도임을 알 수 있으며 PbTiO<sub>3</sub>층은 모재에서 수직으로 성장한 주상정 조직을 갖는다.

3.2. PbTiO<sub>3</sub>박막의 조성 분석

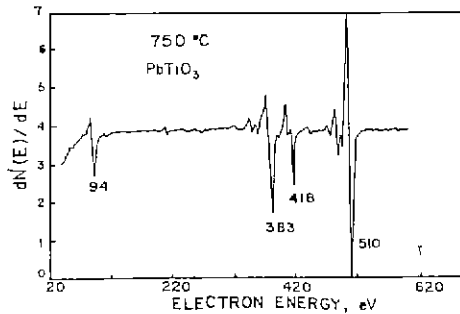
본 연구에서는 AES(Auger Electron Spectroscopy)를 사용하여, 증착온도 750°C, 첨가가스유량 800 sccm, Ti(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub> 운반가스유량 120 sccm(Ti(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>분율 0.15), 반응시간 3시간의 증착조건에서 증착된 박막의 조성분석을 행하였다. Fig.4는 PbTiO<sub>3</sub> 증착층 표면의 AES spectrum을 나타낸다. Fig.4에서 보여지는 것처럼 Pb의 N<sub>6,7</sub>O<sub>4,5</sub>O<sub>4,5</sub>의 94 eV peak와 Ti의 L<sub>2,3</sub>M<sub>2,3</sub>M<sub>2,3</sub>의 385 eV



**Fig.3.** Scanning electron micrographs for (A) the surface appearance and (B) the fracture surface. (the same deposition condition as for films in Fig.2)



**Fig.4.** Typical spectrum of AES observation of an as-grown PbTiO<sub>3</sub> film.



**Fig.5.** Auger spectrum of PbTiO<sub>3</sub> film after 3.5 keV Ar ion cleaning for 5 min.

peak,  $L_{3}M_{2,3}M_{4,5}$ 의 418 eV peak가 나타나며 또한 O의  $KL_{2,3}$   $L_{2,3}$ 의 510 eV peak가 나타나서  $PbTiO_3$ 를 형성함을 알 수 있으며 272 eV에서 C peak가 관찰된다. 이같은 C(graphite)가 불순물로 존재하는 것인지의 여부를 확인하기 위하여 3.5 KeV의  $Ar^+$ ion beam으로 5초 동안 cleaning한 시편의 AES spectrum을 Fig.5에 나타내었다. C의 peak가 확실히 감소함을 알 수 있으며  $PbTiO_3$ 의 각 원소의 peak가 커짐을 알 수 있다. 이같은 결과로 증착층 표면의 C는 시편을 다룰때 표면에 첨가된 불순물임을 알 수 있다. Fig.5에 나타낸 AES spectrum은  $PbTiO_3$ 박막의 조성 분석을 위해 사용되었다.

AES를 이용한 정량적 분석은 시편이나 장치 특성등에 의존하므로 정성적 분석보다 어려우며, 정량분석을 위해서는 표준시편을 이용해 relative sensitivity factor를 구해 이용한다<sup>6,7)</sup>.

본 연구에서는 TAM Ceramic Inc에서 구입한  $PbTiO_3$  분말을 vehicle(Ethyle Cellulose, a-Terpirel, Buthyl Carbital Acetate)과 섞어서 200 mesh의 실크 스크린으로 약  $5\mu m$  두께의 박막을 티타늄 기판위에 증착하여 700°C에서 2시간 유지한 후 노냉하여 표준시편으로 이용하였다. 이 때 표준 시편의 화학조성은 같은 과정을 거친 powder를 Atomic Absorption Spectrophotometer (Perkin-Elmer 5000)와 Inductively Coupled Plasma Spectrometer(Labtest Plasmascan 710)를 이용하여 얻었다. Table 1의 측정 조건하에서 얻은 표준 시편의 AES spectrum을 Fig.6에 나타내었다.

AES spectrum 상에서 순수한 Pb, Ti, O만이 존재함을 알 수 있고,  $Pb N_{6,7}O_{4,5}O_{4,5}$ 가 94 eV에  $Ti L_{3}M_{2,3}M_{4,5}$ 가

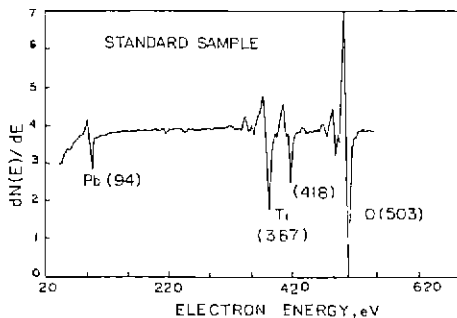


Fig. 6. AES spectrum ( $E_p=3\text{ keV}$ ) after sputter cleaning of  $PbTiO_3$  standard sample(film made by silk screen using TAM Ceramics Ins.  $PbTiO_3$ )

Table 3. Relative Auger Peak Heights and Relative Sensitivity Factors for  $PbTiO_3$  Standard Sample.

Peak Energy	Peak-to-peak height	Atomic concentration	Relative sensitivity factor
Pb, 94	27	0.179	$K_s(Pb/Ti)$ , 0.696
Ti, 418	43	0.198	$K_s(Pb/O)$ , 0.652
O, 509	144	0.623	$K_s(Ti/O)$ , 0.937

Table 4. Atomic Compositions of the  $PbTiO_3$  Films Deposited at 750°C.

Element	Atomic Composition
Pb	0.204
Ti	0.195
O	0.601

387 eV에  $TiL_{3}M_{2,3}M_{4,5}$ 가 418 eV에 존재하고 O  $KL_{2,3}$ ,  $L_{2,3}$ 가 503 eV에 존재한다. Ti는 두개의 peak가 존재하는데 측정 조건이나 결합 상태 등에 의해 변하지 않는 418 eV  $Ti L_{3}M_{2,3}M_{4,5}$ 의 peak-to-peak height를 조성분석에 이용하였다.  $PbTiO_3$ 의 조성을 구하기 위하여 표준 시편으로부터 얻어진 AES spectrum에서 relative sensitivity factor를 계산하여 Table 3에 나타내었고, AES에 의한 정량분석 결과를 Table 4에 나타내었다. AES에 의한 화학조성분석결과 750°C에서 증착된  $PbTiO_3$ 박막이 정확한 stoichiometry를 이루고 있음을 알 수 있다.

### 3.3. 전기적 성질

750°C에서 화학증착된  $PbTiO_3$ 박막의 직류전도도, 유전상수, 유전손실을 관찰함으로써 전기적성질을 조사하였다. Fig.7은 직류전기전도도의 온도에 따른 변화를 나타낸 것이다. 이것은  $Pb(Zr, Ti)O_3$ 에 대해 Krupanidhi 등<sup>8)</sup>이 보고한 바와 유사한 결과를 나타낸다. 상전이온도에 근접한 480°C에서 불연속을 나타내며, 이 온도 전후에서 전기전도도의 기울기가 변한다. 온도에 따른 전기전도도를 나타내는 식

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT)$$

에서 계산된 강유전상과 상유전상의 활성화에너지는 각각 0.73과 1.17 eV로 나타났다. 활성화에너지의 차이에서  $PbTiO_3$ 박막이 온도에 따라 강유전상에서 상유전상으로

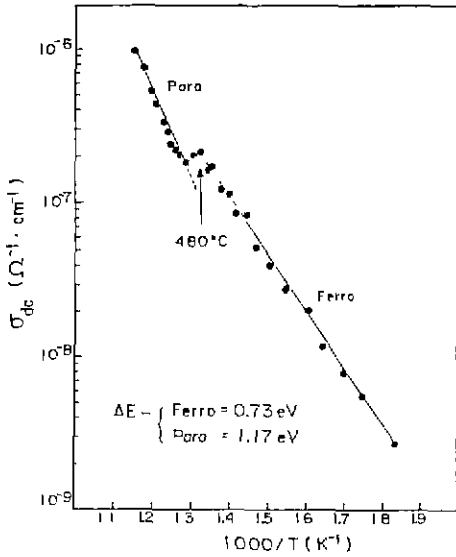


Fig.7. Variation of dc conductivity as function of reciprocal temperature.

전이함을 확인할 수 있었다. 또 480°C에서 관찰되는 전기 전도도의 불연속은 박막의 우선성장방향성에 대해 말해주고 있다. Goto 등은 Pb<sub>5</sub>Gr<sub>3</sub>O<sub>11</sub> 단결정에서 강유전축을 따라서만 전도도의 불연속이 생김을 관찰하였고, 이것을 domain의 이동으로 설명하였다<sup>10)</sup>. 또 manshing 등은 Pb<sub>5</sub>Gr<sub>3</sub>O<sub>11</sub> 박막에서 전도도의 불연속을 관찰하고 이것으로부터 박막의 우선성장방향성과 강유전성의 존재를 확인할 수 있다고 하였다<sup>11)</sup>. 전기전도도의 불연속은 PbTiO<sub>3</sub> 박막이 C-축 우선성장방향을 갖고 있음을 말해주고 있으며 이는

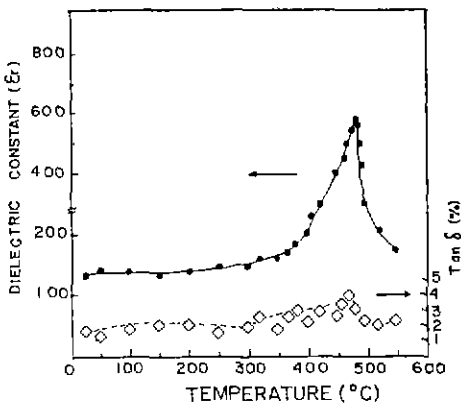


Fig.8. Variation of dielectric constant( $\epsilon_r$ ) and dissipation factor( $\tan\delta$ ) with temperature.

X선 회절분석에서 얻어진 결과와 일치한다.

Fig. 8은 화학증착한 PbTiO<sub>3</sub> 박막의 측정온도에 따른 유전상수와 유전손실의 변화를 나타낸 것이다. 유전상수는 20-480°C 온도 범위에서 5배 정도의 증가를 보인다. 측정온도를 더욱 더 증가시키면 강유전상에서 상유전상으로 상전이를 하면서 유전상수는 감소한다. 유전상수의 최고치는 약 600 정도로 나타났으며 이것은 R.F.스퍼터링 방법에 의해 증착된 PbTiO<sub>3</sub> 박막의 유전상수보다 작다<sup>9)</sup>. 그러나 peak의 broadening은 세라믹스의 형태에서보다는 크지만 R.F.스퍼터링 방법에 의해 증착된 PbTiO<sub>3</sub> 박막보다는 훨씬 더 예리하다. 이것은 스퍼터링한 것보다 화학증착법에 의해 만들어진 PbTiO<sub>3</sub> 박막의 조직이 더 치밀하며, 또한 스퍼터링보다는 화학증착이 열적평형 상태에서 진행되므로 증착층 내에 내부응력이 감소하기 때문이다. 증착층 내의 내부응력은 유전상수의 온도의존성에서 transition peak의 broadening을 조장하며 유전상수를 증가시킨다는 보고가 있다<sup>12)</sup>. 본 연구에서 얻어진 PbTiO<sub>3</sub> 박막의 상전이 온도는 480°C로 나타나 세라믹의 전형적인 490°C보다는 낮은 값을 갖는다. 이 현상은 모재와 박막의 열팽창계수 차이에서 생긴 응력이 박막내에 존재하기 때문으로 생각되며, roller quenching 된 a-PbTiO<sub>3</sub>는 "heavily pressed state"에 있어 상전이 온도가 낮아진다는 보고와<sup>13)</sup> 일치한다.

#### 4. 결 론

Pb 분말과 Ti(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>를 사용하여 화학증착된 PbTiO<sub>3</sub> 박막은 주상 조직을 가지며, (001)우선 성장방향성을 갖는다. 증착온도 750°C 분을 0.15에서 3시간 증착된 PbTiO<sub>3</sub> 박막은 화학양론조성을 갖는다. 유전상수 측정 결과 상전이 온도는 480°C로 관찰되었으며 이것은 전기전도도 측정 결과와 일치한다.

#### REFERENCES

1. V.G. Gabrilyachenko, R.I. Spinko, M.A. Martynenko and E.G. Fesenko, "Spontaneous Polarization and Coercive Field of Lead Titanate", *Soviet Phys. Solid State*, **12**, 1203 (1970).
2. M. Okuyama and Y. Hamakawa, "Preparation

- and Basic Properties of  $\text{PbTiO}_3$  Ferroelectric Thin Films and Their Device Applications", *Ferroelectrics*, **63**, 243 (1985).
3. M. Okuyama, Y. Matsui, H. Nakano, T. Nakagawa and Y. Hamadawa, "Preparation of  $\text{PbTiO}_3$  Ferroelectric Thin Film by RF Sputtering", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **18**, 1633 (1979).
  4. Y. Matsui, M. Okuyama and Y. Hamakawa, "Preparation of  $\text{PbTiO}_3$  Thin Film by Laser Annealing", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20** Suppl. 20-4, 23 (1981).
  5. C. Barret and T.B. Massalski, Structure of Metal, Pergamon Press, Oxford pp.204 (1980).
  6. S. Hofmann, "Characterization of Nitride Coatings by Auger Electron Spectroscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy", *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**, 2789 (1986).
  7. B.H. Burrow, A.E. Morgan, and R.C. Ellwanger, "A Correlation of Auger Electron Spectroscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy, and Rutherford Backscattering Spectrometry Measurements on Sputter-Deposited Titanium Nitride Thin Films", *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**, 2463 (1986).
  8. S.B. Krupanidhi, N. Maffei, M. Sayer and K. El-Alssal, "RF Planar Magnetron Sputtering and Characterization of Ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  Films", *J. Appl. Phys.*, **54**, 6601 (1983).
  9. A. Mashingh, S.B. Krupanidhi, "Preparation and Properties of Thermally Evaporated Lead Germanate Films", *J. Appl. Phys.*, **51**(10), 5408 (1980).
  10. G.A. Samara, "Pressure and Temperature Dependence of the Dielectric Properties and Phase Transitions of the Ferroelectric Perovskite. Lead Titanate and Barium Titanate", *Ferroelectrics*, **2**, 277 (1971).