

## RF-magnetron Sputtering Process를 이용한 a-축 우선 배향된 PLZT(x/0/100) 박막의 제조

박명식 · 강승국 · 노광수\* · 김동범\*\* · 조상희

경북대학교 무기재료공학과

\*한국과학기술원 재료공학과

\*\* (주)LG전자부품 연구소

### Characterization and Preparation of a-axis Preferred Oriented PLZT(x/0/100) Thin Films Deposited by RF-magnetron Sputtering Process

Myung-sik Park, Seung-Kuk Kang, Kwang-Soo No\*, Dong-Num Kim\*\*, Sang-Hee Cho

Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701

\* Department of Materials Science and Engineering, KAIST, Taejeon 305-701

\*\* Research and Development Laboratory, LG Electro-Components Ltd.

(1997년 3월 5일 받음, 1997년 4월 22일 최종수정본 받음)

**초 록** RF-Magnetron sputtering process를 이용하여 Pt/Ti/Si(100) 기판위에 lanthanum-modified lead titanate 박막을 제작하였다. 기판온도와 증착시간이 증가함에 따라 증착율은 감소하였다. 기판온도가 증가함에 따라 fine grain들은 large grain으로 변화하였다. Perovskite 구조는 기판온도 540°C, gas pressure 30mtorr에서 나타나기 시작하였다. 본 실험에서 perovskite 박막제작에 대한 조건은 기판온도 580°C, gas pressure 30mtorr였다. Pt/Ti/Si(100) 기판에서 (100) 우선 배향된 박막을 얻었다. La양이 증가함에 따라 유전율, 항전계, 잔류분극량은 증가하였다. 중심주파수가 44.7MHz, 전파속도는 2680m/sec를 가지는 SAW filter 특성을 얻었다.

**Abstract** Lanthanum-modified lead titanate thin films on Pt/Ti/Si(100) substrate were fabricated using rf-magnetron sputtering process. As substrate temperature and deposition time increased, the deposition rate decreased. As the substrate temperature increased, the fine grain microstructure was changed to large grain one. The perovskite structure appears at 30 mtorr and 540°C. A best deposition condition for the perovskite thin film was 580°C in substrate temperature and 30 mtorr in gas pressure. For Pt/Ti/(100)Si substrate, sputtered thin films have (100) preferred orientation. Increasing the lanthanum content, dielectric constant, dielectric loss, coercive field, and remanent polarization increased. We have achieved the Surface Acoustic Wave filter of which center frequency is 44.7MHz, and wave velocity is 2682m/sec. We could have piezoelectricity to appear with various frequencies.

Key-word: lanthanum-modified lead titanate, rf-magnetron sputtering process, Surface Acoustic Wave filter.

### 1. 서 론

강유전체 박막 { $\text{PbTiO}_3^{1)}$ ,  $(\text{Pb,L a})\text{TiO}_3^{2)}$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr,T i})\text{O}_3^{3)}$ ,  $(\text{Pb,L a})(\text{Zr,T i})\text{O}_3^{4)}$ 은 sol-gel<sup>5)</sup>, MOCVD<sup>6)</sup>, sputtering<sup>7)</sup>, laser ablation<sup>8)</sup>, ion-beam deposition<sup>9)</sup> 등의 여러 가지 증착방법을 이용하여 널리 연구되고 있다. 그 중의 한가지인 rf-magnetron sputtering process<sup>1)</sup>는 최근에 여러 분야에서 연구되고 있다. 박막표면의 결함, sputtering 공정동안 plasma의 안정하지 못함에 기인한 target 조성의 차이 등이 있음에도 불구하고 rf-magnetron sputtering process는 낮은 공정 온도조건, CMOS와 같은 일반적인 반도체 제조공정에의 적용 가능성, 박막의 화학 양론적, 그리고 증착변수의 적절한 제어 등으로 인해 널리 이용되고 있다.

유전율이 높은  $\text{PbTiO}_3$ 계에서 Pb자리에 lanthanum이

치환된 계 {즉  $(\text{Pb,L a})\text{TiO}_3$ (이하 PLT)}에 대해 많은 연구가 진행되고 있다. 이 계는 bulk일 때와 마찬가지로 박막으로 제조하였을 때에도 높은 초전계수를 가지고 있어 적외선 센서로의 많은 응용이 되고 있다. 유전성과 강유전성을 동시에 가지고 있어서 기억소자에 있어서  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 에 의한 낮은 유전율을 개선하기 위해서, 그리고 높은 잔류분극량을 이용한 gate 대체물질로 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나, 증착된 PLT 박막의 압전성(즉 전기적인 신호를 기계적인 신호로, 또는 기계적인 신호를 전기적인 신호로 변환시켜주는 성질)에 관한 연구는 미미하다 할 수 있다. 따라서 주파수 변환에 따른 PLT 박막의 임피던스 변화는 박막의 압전변환을 규명할 수 있다. 따라서 IDT(inter-digit transducer) pattern이 형성된 PLT 박막에 있어서, 압전 효과와 역압전효과를 동시에 이용하는 Surface Acoustic

Table 1. Deposition conditions for PLT system.

Items	Conditions
Target composition	0.8[(Pb <sub>1-x</sub> La <sub>x</sub> )Ti <sub>1-x/4</sub> ]0.2[PbO] (x = 0.05, 0.10, 0.15) {이하 PLT5, PLT10, PLT15}
RF power	80~140W
Target diameter	76.2mm
Sputter gas	Ar/O <sub>2</sub> =10/x (x=1, 2, 4, 6, 8, 10)
Gas pressure	10~30mtorr
Substrate temperature	520~640°C
Sub. to target distance	50mm

Wave(이하 SAW) 필터로의 응용가능성을 제시할 수 있다. 본 연구에서는 PLT계를 이용한 강유전 박막의 제작에 있어서, 박막의 증착 공정인자에 따른 유전특성과 배향성, lanthanum의 양을 변화하여 유전특성의 변화를 알아보고, 그리고 최적의 증착조건으로 제작된 박막의 주파수에 따른 압전성(즉 SAW 필터특성)에 관해 연구하였다.

### 2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 장치로는 13.56MHz를 발생시키는 rf generator, 진공을 유지하기 위해 rotary pump, diffusion pump, 기판온도를 제어하기 위한 온도 controller, 유입기체의 양을 제어하기 위한 MFC(MKS1179A) 등으로 구성되어 있다. 기판을 가열하기 위한 열판(heating block)은 두께가 1cm이고 직경이 5cm되게 제작하였으며, 기판의 가열은 4개의 봉히터(Fire rod G2A95, 120V, 500W)를 사용하였으며, 증착시 기판온도는 알루미늄 봉으로 싸여진 Pt-Pt/Rh 열전대를 이용하여 측정하였다. 사용한 열전대의 위치는 열판의 중앙에 구멍을 내어 기판의 뒷면에 위치하도록 하였다. 초기 진공은  $5 \times 10^{-6}$  torr로 30분간 유지한 후, sputter gas인 Ar을 유입하였다. 증착된 박막표면의 균일성 향상을 위하여 target의 아래부위에 중앙과 원의 가장자리에 각각 극이 반전되게 영구자석을 설치하였으며, target과 기판사이에 일정한 magnetic field가 유지되게 하였다. 실험에 사용된 PLT target은 일반적인 세라믹스 제조공정을 이용하였으며 1180°C에서 2시간 유지하여 제작된 소결체이다. 제작된 target내의 0.2mol% 과잉 PbO는 소결시와 박막증착시 PbO의 휘발을 보상하기 위하여 첨가하였다. 박막증착에 따른 실험 조건은 표 1에 나타내었다. 본 실험에서는 Pt/Ti/(100)Si기판을 사용하여 증착하였다. 증착된 PLT 박막과 기판과의 adhesion과 배향성을 증가시키기 위하여 Pt/Ti층을 중간매체(buffer layer)로 사용하였으며<sup>16)</sup>, 증착된 강유전 박막의 전기적인 특성을 측정하기 위하여 하부전극으로서 Pt를 사용하였으며, 상부전극으로는 aluminum을 진공증착 장치를 이용하여 증착하였다. 상부전극의 직경은 1mm로 하였다.

증착된 박막의 결정성을 평가하기 위하여 X-ray diffractometer(MAC, M03XHF)을 사용하였으며, surface morphology를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(JEOL,

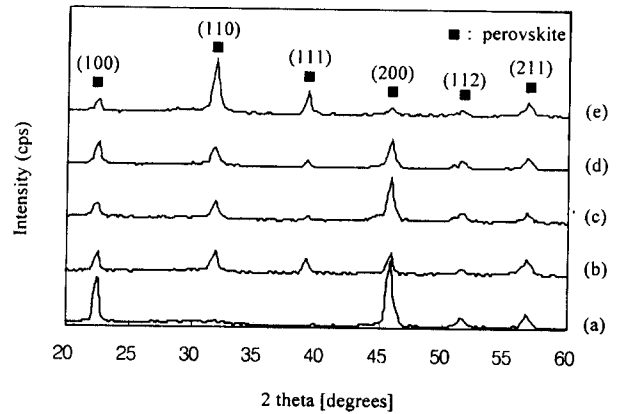


Fig. 1. XRD diffraction patterns of PLT10 thin films deposited at substrate temperature of (a) 520°C, (b) 560°C, (c) 600°C, (d) 620°C, and (e) 640°C.

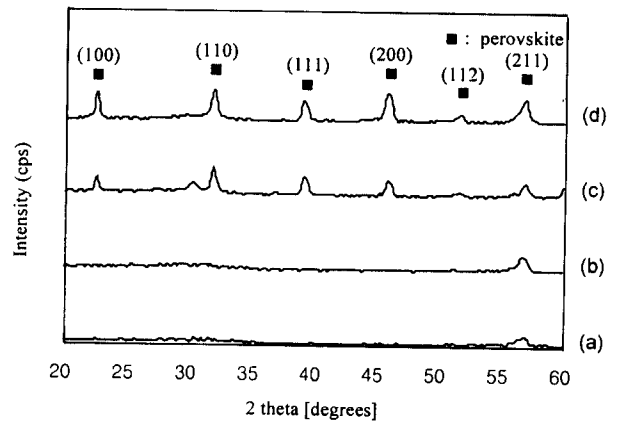


Fig. 2. XRD diffraction patterns of deposited PLT10 thin films with gas pressure at (a) 30mtorr, (b) 20mtorr, (c) 10mtorr, and (d) 5mtorr.

JSM5400)을 사용하였다. 유전특성 및 SAW 필터특성을 측정하기 위하여 Impedance/Gain Phase Analyser(HP4194A)를 사용하였다. SAW 필터의 IDT pattern 제작은 반도체 공정에서 사용하는 lift-off 방법을 채택하였다. Lift-off 방법은 강유전체 박막을 증착한 후, Spin coater에 의해 photoresist를 coating한다. Soft baking을 한 후 Mask Aligner에 의한 UV light exposing을 하고, developing 후 hard baking을 행하고, 시료를 vacuum chamber내에 넣어, Al전극을 증착하고 난 후 chamber에서 꺼내어 acetone에 담구고 초음파를 이용하여 photoresist stripping을 행한 후 N<sub>2</sub> gas분위기에서 열처리하는 방법이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### XRD분석

Krupanidhi 등<sup>11)</sup>에 따르면, 기판온도의 증가에 따라 막의 구조는 500°C 이하에서는 amorphous phase에서 pyrochlore의 생성 또는 구조적인 변화가 일어나고 있는 상태이고, 500°C 이상에서는 순수 perovskite와 perovskite + pyrochlore상의 혼재된 형태로 나타난다고 보고하고 있다.

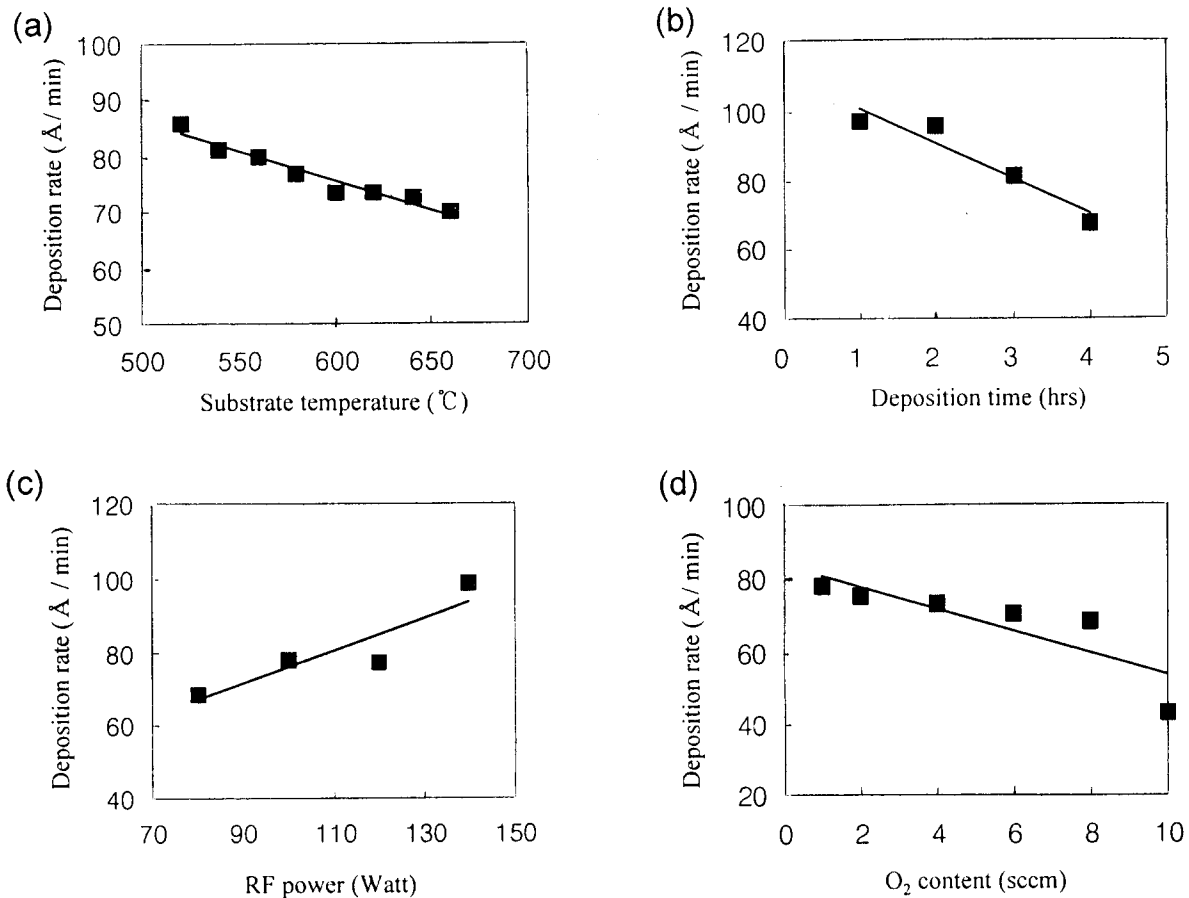


Fig. 3. Deposition rate of PLT10 thin films with (a) substrate temperatures, (b) deposition times, (c) rf powers, and (d) Ar/O<sub>2</sub> contents.

Table 2. Concentration of Pb, Ti, and Pb/Ti with Substrate temperature.

	500°C	550°C	600°C	650°C
Pb	24	23	18	13
Ti	16	16.5	17	22.5
Pb/Ti	1.5	1.4	1.06	0.58

본 실험에서는 perovskite 구조를 가지는 박막을 얻기 위하여 기판온도를 500°C 이상으로 하여 증착하였다. 그림 1에 기판온도 변화에 따른 PLT10박막의 X-ray diffraction pattern을 나타내었다. 이 때의 증착조건은 RF input power를 100W, 증착압력은 30mtorr, Ar/O<sub>2</sub>비는 10/1로 하였고, 기판온도의 변화는 520°C에서 640°C까지 변화하였다. 520°C에서 증착된 박막의 경우 (100)과 (200)면의 peak가 강하게 나타나고 있다. 기판온도가 증가함에 따라 (100)면과 (200)면의 회절 peak는 감소하였고, (101)면의 peak는 증가하였다. 기판온도가 낮을수록 a-축 우선 배향성이 높게 나타남을 알 수 있었다.

증착압력이 30mtorr일 때 증착된 PLT15박막의 기판온도에 따른 AES분석결과를 표 2에 나타내었다. 기판온도가 증가할수록 Pb의 농도가 감소하고 있고, Ti의 농도는 증가함을 알 수 있다. PLT15에 대해 Pb/Ti비가 화학양론을 만족하는 값은 0.88인데 이 온도는 610°C 근처인 것을 알

수 있지만 600°C 이상에서는 PbO의 휘발로 인해 표면 거칠기가 증가하여 최적의 기판온도 조건은 580°C로 정하였다.

그림 2에 증착압력 변화에 따른 PLT10박막의 X-ray diffraction pattern을 나타내었다. 이 때 580°C를 기판온도로 설정하였고, 증착압력은 5mtorr에서 30mtorr까지 변화하였으며, Ar/O<sub>2</sub>비는 10/1로 하였다. 낮은 증착압력에서는 결정화가 이루어지지 않아 peak이 관찰되지 않다가 증착압력이 높아짐에 따라 20mtorr에서 pyrochlore+perovskite구조의 혼재된 상태에서 30mtorr로 증가하면 순수 perovskite구조만을 가진 상태로 바뀌어짐을 알 수 있다. 조성에 따라서는 Pt/Ti/(001)Si 기판위에 PLT10, PLT15조성의 박막을 증착하였을 때 (001)면 peak는 나타나지 않았고, PLT5조성에서는 (001)면 peak 발생을 관찰할 수 있었다.

증착율 분석

그림 3에 공정변수인 기판온도, 증착시간, RF power, Ar/O<sub>2</sub>의 변화에 따른 증착율을 나타내었다. 기판온도가 증가함에 따라 증착율은 감소하는 경향을 나타내었고, RF power가 증가함에 따라 증착율은 증가하였다. 그렇지만 일정압력에서 산소분압의 증가에 따라서는 미소하게 감소하는 경향을 나타내었다. Vossen<sup>15)</sup>은 기판온도의 증가에 따른 증착율의 감소의 원인으로 입사하는 막물질의 surface mobility의 증가와 sticking coefficient의 감소를 들었다.

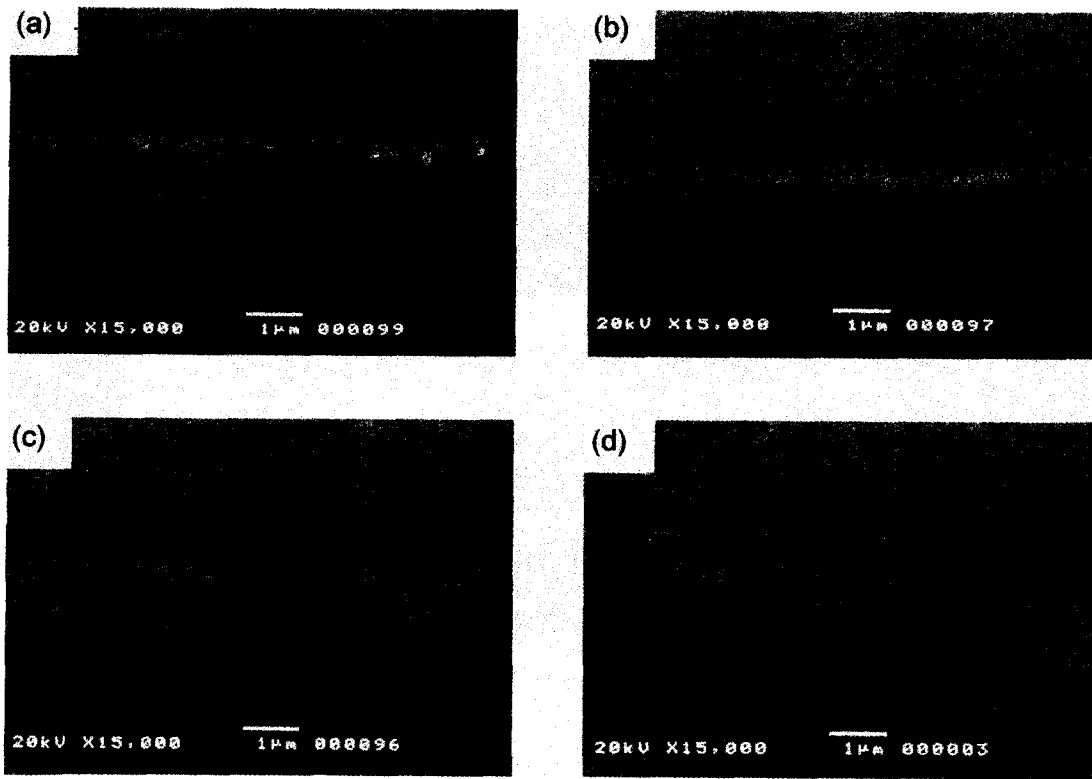


Fig. 4. Cross-sectional surface morphology of PLT10 thin films with gas pressure (a) 5mtorr, (b) 10mtorr, (c) 20mtorr, and (d) 30mtorr.

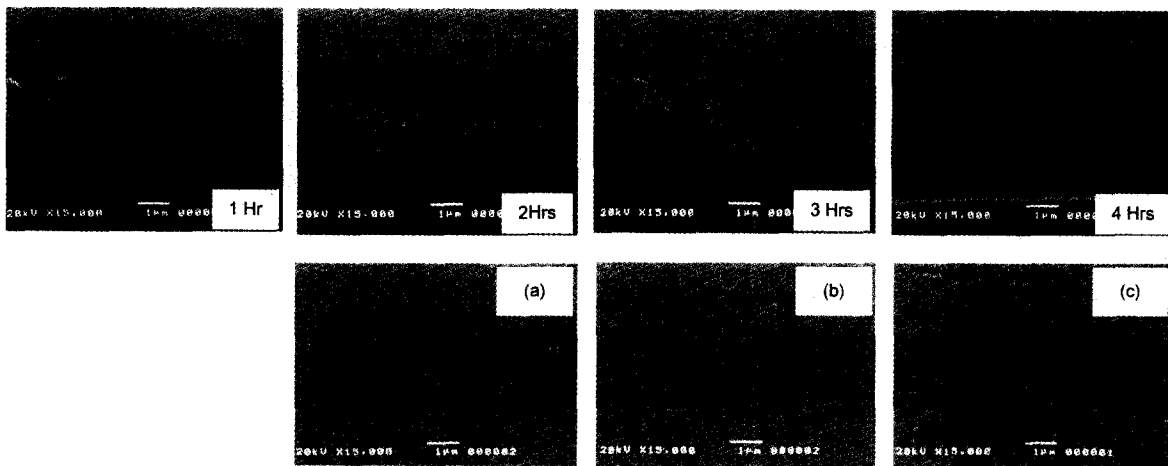


Fig. 5. Cross-sectional surface morphology and plain view of PLT10 thin films with deposition time (a) 2hrs, (b) 3hrs, and (c) 4hrs.

높은 압력에서 증착율이 감소하는 것은 plasma 상태에서 기체의 산란이 크고 cathode self-bias 전압의 감소에도 기인하게 된다. 그리고 일정 RF power에 대해 plasma impedance의 감소는 압력의 증가에 인한 것으로 보고되고 있다<sup>11)</sup>.

**SEM 분석**

증착압력에 따른 증착된 박막의 표면사진을 그림 4에 나타내었다. 박막의 단면과 표면을 동시에 보기 위하여 시료를 45° 기울여서 나타내었다. 이 때의 증착조건은 기판온도 580℃로 설정하였으며, 증착압력은 5mtorr에서 30mtorr

까지 변화하였으며, Ar/O<sub>2</sub>비는 10/1로 하였다. 증착압력이 5mtorr에서 30mtorr로 증가함에 따라 grain size는 증가하는 경향을 나타내었다.

그림 5는 증착시간의 변화에 따른 증착된 박막의 단면과 표면사진을 나타낸 것이다. 이 때의 증착조건은 기판온도 580℃, 증착압력 30mtorr, Ar/O<sub>2</sub>비는 10/1로 하였고, (a), (b), (c)는 증착된 박막의 표면을 나타내었다. 증착시간이 1시간이었을 때, 표면에서 큰 cluster가 나타났으며, 증착시간이 길어짐에 따라 cluster들의 확산과 이동으로 인해 표면의 균일성이 향상되고 있음을 알 수 있다.

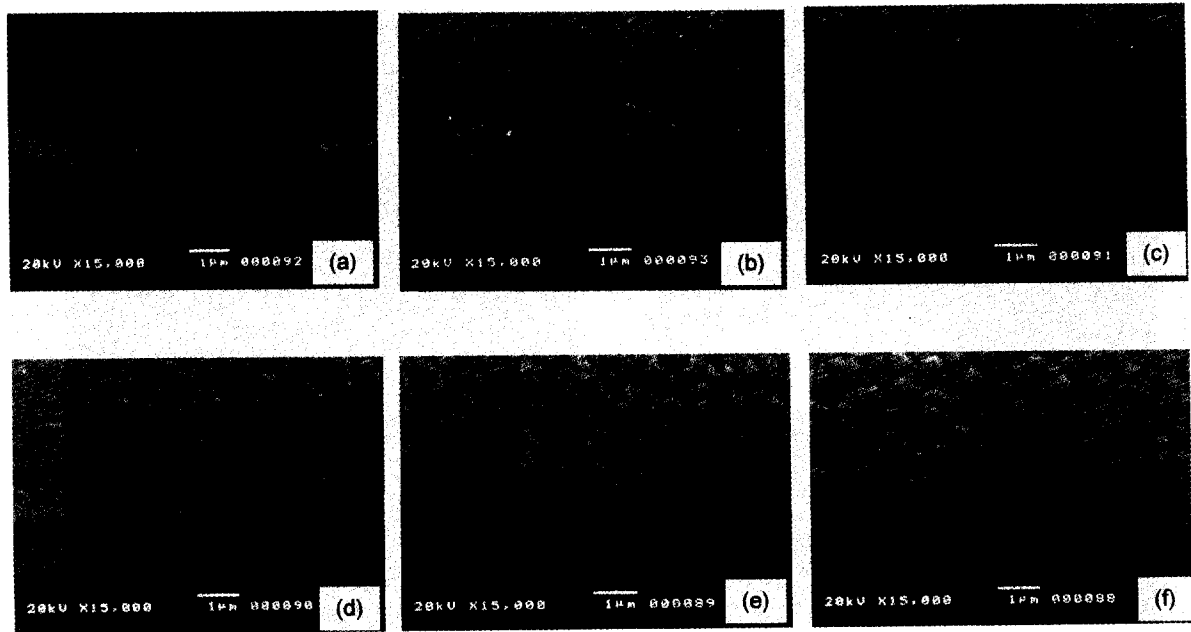


Fig. 6. Cross-sectional surface morphology of PLT10 thin films with substrate temperature at (a) 520°C, (b) 540°C, (c) 560°C, (d) 580°C, (e) 600°C, and (f) 640°C.

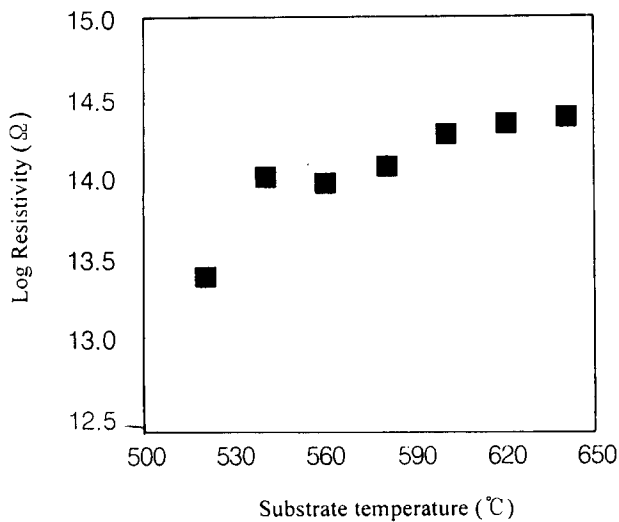


Fig. 7. Log Resistivity of deposited PLT10 thin films with increasing substrate temperature.

그림 6은 기판온도의 변화에 따른 증착된 박막의 표면사진을 나타내었다. 증착조건은 기판온도를 520°C에서 640°C까지 변화하였으며, 증착압력은 30mtorr이다. 기판온도가 520°C로 낮을 때에는 박막의 표면이 평활하게 나타났지만, 기판온도가 증가함에 따라 표면거칠기는 증가하는 경향을 나타내었고, 증착된 박막은 주상구조를 가짐을 알 수 있었다. 기판온도가 증가함에 따라서 grain size가 크게 나타났으며, 600°C 이상에서는 PbO의 휘발로 인해 void들이 나타나기 시작하고, 이 void에 의한 boundary가 명확히 나타났으며, 분리되는 현상이 나타났다. 기판온도가 600°C 이상에서는 void와 결정체들의 크기가 증가하였고, 이들은 그림 1의 XRD에서 나타낸 바와 같이 perovskite 구조를 가짐을 알 수 있었다. 이것은 Richard<sup>14)</sup>에 의한 섬유상 미

세구조의 전개과정의 결과와, P.Vaija 등<sup>13)</sup>에 의한 기판온도와 증착압력의 관계에서, 증착압력의 증가에 따라 void에 의해 분리된 결정체가 나타난다는 보고와 일치하고 있다.

#### 전기적 특성

그림 7은 기판온도의 변화에 따른 저항율을 나타낸 것이다. 기판온도가 증가함에 따라 저항율은 증가하였으며, 이것은 grain과 void의 성장에 의한 것임을 알 수 있고, 일반적으로 tetragonal 영역에 있는 PLT bulk에서의 저항율 [ $>10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ ]과 비슷한 값을 나타내고 있다. 그림 8은 증착된 박막의 주파수에 따른 유전율과 유전손실을 나타낸 것이다. 기판온도가 600°C까지 증가함에 따라 유전율은 증가하였지만, 620°C에서 현저하게 감소하였다. 620°C에서 유전율이 감소하는 원인으로는 박막 표면의 PbO의 휘발과 뚜렷한 주상구조들의 결정화에 의한 영향일 것으로 생각된다. 주파수에 따른 유전율의 경우, 기판온도가 600°C까지는 큰 변화를 나타내지 않았지만, 620°C에서는 주파수의 증가에 따라서 현저히 감소하는 현상을 나타내었다. 유전손실의 주파수 의존도도 유전율과 같이 620°C에서 현저히 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 620°C에서 증착된 박막의 경우 PbO의 휘발에 따라서 유전손실이 증가하는 것으로 생각된다.

그림 9에 조성에 따른 유전율과 유전손실을 나타내었다. La의 양이 증가함에 따라 유전율과 유전손실은 증가하였다. 이것은 La이 Pb의 자리에 치환되어 들어가면서 격자상수인 c-축의 감소와 a-축의 증가에 의한 tetragonality의 감소의 영향으로 생각된다.

#### 압전특성

PLT 박막의 압전성을 살펴보기 위하여 IDT pattern을 형성하였다. 그림 10에 기판온도가 580°C이고, 공정압력

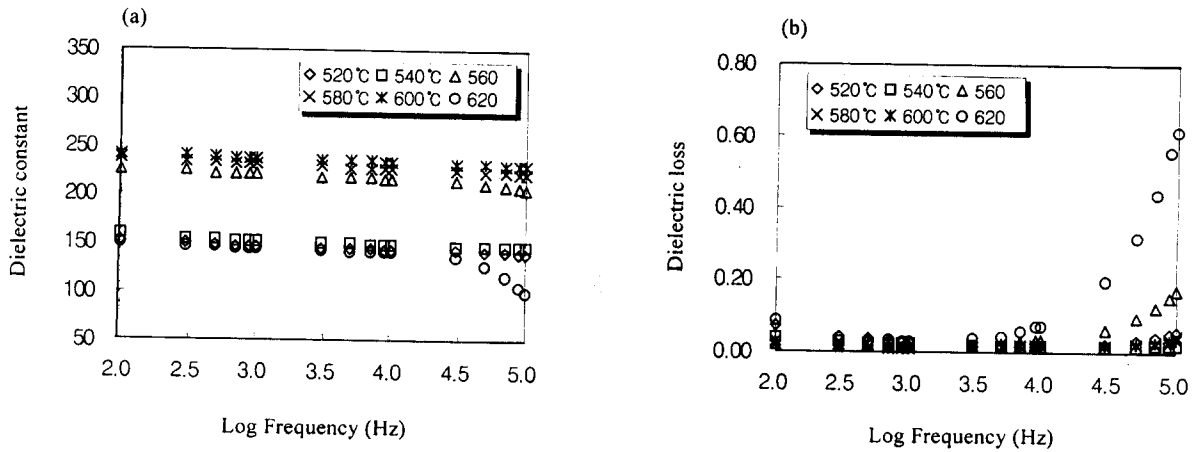


Fig. 8. Dielectric constant and dielectric loss varying frequency of PLT10 thin films with increasing substrat temperature (deposited from 520°C to 620°C).

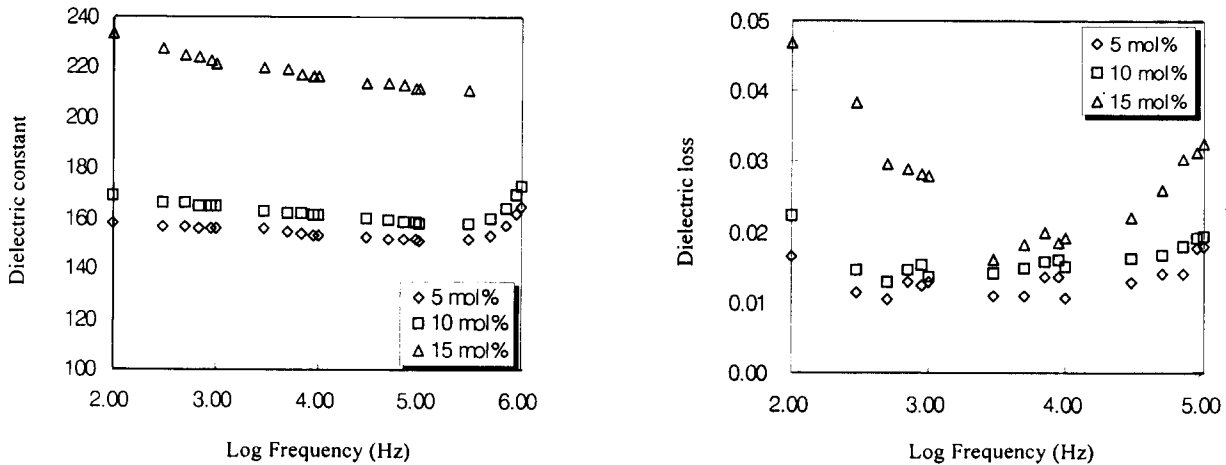


Fig. 9. Dielectric constant and dielectric loss varying frequency of PLT10(La=5, 10, 15mol%) thin films with lanthanum content.

Table 3. Fabrication specification of IDT pattern.

Parameter	Value
electrode width	2.56mm
electrode length	4.00mm
$\lambda/8$ width	7.50 $\mu$ m
input electrode	46pairs
output electrode	200pairs

이 30mtorr일 때, 증착된 PLT10 박막에 대해 SAW 필터 특성을 나타내었다. IDT pattern은 표 3에 나타난 규격으로 제작하였다. 입력단의 전극대수는 46쌍이고, 출력단의 전극대수는 200쌍으로 하였다. 중심주파수는 44.7MHz이고 삽입손실은 -44dB이었다. 전파속도는 중심주파수와 파장을  $v = f \times \lambda$  식에 대입하여 2682m/s의 값을 가졌다. 이 값은 K.Sreenivas 등<sup>3)</sup>이 PZT 박막에 의한 SAW 필터의 전파속도인 2100m/sec보다 높은 값이었다. 따라서 증착된 PLT 박막이 있어서 SAW pattern을 이용하여 필터특성을 측정하여 주파수변화에 따른 필터특성으로 압전 성질과 SAW 필터로의 응용 가능성을 알 수 있었다.

### 결 론

RF-magnetron sputtering process를 이용하여 PLT 박막을 증착조건을 달리하여 증착하였다. Pt/Ti/(100)Si 기판을 사용하여, 증착조건에 대해서는 기판온도와 증착시간을 증가하였을 때, 증착율은 감소하였다. 기판온도가 증가함에 따라 미세한 grain들이 큰 grain들로 바뀌었고, perovskite 구조를 가짐을 알 수 있었다. Perovskite 구조를 가지는 공정조건으로는 기판온도가 540°C 이상, 공정압력은 30mtorr에서 나타났다. Pt/Ti/(100)Si기판을 사용하여 증착된 PLT 박막에 있어서 La양을 5, 10, 15mol%로 변화하였을 때 박막은 perovskite 구조를 가지고 있었으며, La양이 5mol%였을 때 (001)면이 나타남을 확인할 수 있었고, La양이 5mol%를 제외한 10, 15mol%에서는 (100) 우선배향성을 나타내었다. La양이 증가함에 따라 유전율과 유전손실은 증가하였다. 압전성을 나타내기 위한 SAW 필터특성에서는 중심주파수가 44.7MHz였고, 삽입손실은 -44dB이었으며, 전파속도는 2682m/sec를 얻을 수 있었다.

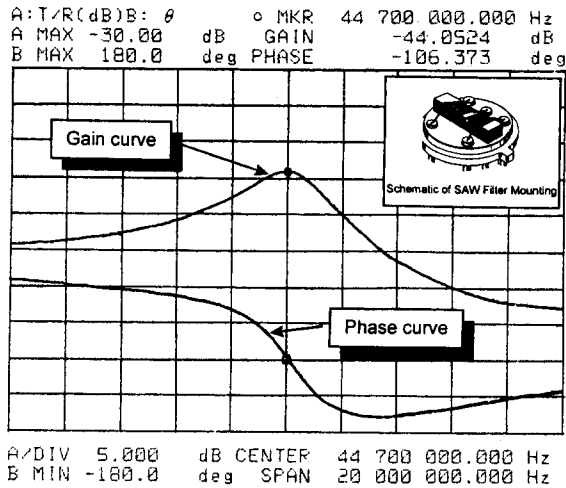


Fig. 10. Surface Acoustic Wave Filter characteristics of deposited PLT10 thin film at substrate temperature 580°C, deposition pressure 30mtorr.

#### 참 고 문 헌

1. K.Iijima, Y.Tomita, R.Takayama, and I.Ueda, "Preparation of c-axis oriented PbTiO<sub>3</sub> thin films and their crystallographic, dielectric, and pyroelectric properties," *J.Appl.Phys.*, **60**(1), 361-367 (1986)
2. K.Iijima, R.Takayama, Y.Tomita, and I.Ueda, "Epitaxial growth and the crystallographic, dielectric, and pyroelectric properties of lanthanum-modified lead titanate thin films," *J.Appl.Phys.*, **60**(8), 2914-2919 (1986)
3. K.Sreenivas and M.Sayer, "Characterization of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin films deposited from multi-element metal targets," *J.Appl.Phys.*, **64**(3), 1484-1493 (1988)
4. M.Ishida, H.Matsunami, and T.Tanaka, "Preparation and properties of ferroelectric PLZT thin films by rf sputtering," *J.Appl.Phys.*, **48**(3), 951-953 (1977)
5. D.S.Yoon, C.J.Kim, J.S.Lee, W.J.Lee, and K.S.No, "Epitaxial growth of sol-gel PLZT thin films," *J.Mater.Res.*, **9**(2) 1-6 (1994)
6. G.J.M.Dormans, M.de Keijser and P.J.van Veldhoven, "Ferroelectric PbZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> Thin Films Grown by Organometallic Chemical Vapor Deposition," *Mat.Rec.Soc.Sym.Proc.* Vol.243, 203-212 (1992)
7. T.Hase, T.Sakuma, Y.Miyasaka, K.Hirata, and N.Hosokawa, "Preparation of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Thin Films by Multi-Target Sputtering," *Jpn.J.Appl.Phys.*, Vol. 32 4061-4064 (1993)
8. H.Kidoh, T.Ogawa, H.Yashma, A.Morimoto, and T.Shizu, "Preparation of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Films on Si Substrate by Laser Ablation," *Jpn.J.Appl.Phys.*, Vol.31 2965-2967 (1992)
9. B.D.Qu, W.L.Zhong, K.M.Wang, P.L.Zhang, and Z.L.Wang, "Ion-beam-assisted deposition of ferroelectric PbTiO<sub>3</sub> films," *J.Appl.Phys.*, **74**(4), 2896-2899 (1993)
10. C.K.Kwok and S.B.Desu : *Ferroelectric Films*, eds., A.S.Bhalla and K.M.Nair (American Ceramic Society, Westerville, 1992) p.73
11. S.B.Krupanidhi, N.Maffei, M.Sayer, and K.El-Assal, "rf-magnetron sputtering and characterization of ferroelectric Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> films," *J.Appl.Phys.*, **54**(11), 6601-6609 (1983)
12. R.A.Roy, K.F.Etzold, and J.J.Cuomo, "Lead Zirconate Films Produced by 'Facing Targets' RF-Sputtering," *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, 200, 77-82, (1990)
13. P.Vaija, J.Lahoudak, J.Durand, and L.Cot, "Application of Methods of Fuzzy Mathematics to the Determination of the Micromorphology of TiO<sub>2</sub> CVD Thin Films," *J.Euro.Ceram.Soc.* **11**, 551-557, (1993)
14. F.G.Richard, "Composition/structure/property relations of ferroelectric lead-lanthanum-titanate thin films deposited by multi-ion-beam reactive sputtering," Ph.D. thesis, Pennsylvania State University, 1992
15. J.L.Vossen, *J.Vac.Sci.Technol.* **8**, S12 (1970)
16. K.G.Brooks, I.M.Reaney, R.Klissurska, Y.Huang, L.Bursill, and N.Setter, "Orientation of rapidly thermally annealed lead zirconate titanate thin films on (111) Pt substrates," *J.Mater.Res.*, **9**[10], 2540-2553, (1994)