

졸-겔 공정에 의해 Diol을 기반으로 제조된 PZT막 상전이에 대한 종자 영향

안 병 헌 · 황 진 명
인하대학교 무기재료공학과

Seeding Effects on Phase Transformation in Diol-Based Sol-Gel Derived PZT Film

Byung Hun An and Chin Myung Whang
Dept. of Ceramic Engineering, Inha University

(1999년 8월 30일 받음, 1999년 10월 14일 최종수정본 받음)

초 록 diol을 기반으로 하는 Sol-Gel 방법으로 PZT (53/47) 1M sol 용액을 만들어 회전 코팅법으로 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 코팅하였고 한번 코팅으로 최대 0.9 μ m의 PZT막을 얻었다. PZT는 비강유전성 pyrochlore상을 거쳐 강유전성 perovskite상으로 전이하며 따라서 PZT perovskite seed가 상전이에 미치는 영향을 규명하고자 하였다. 0.2 μ m 이하의 크기를 갖는 1wt% PZT분말을 propanol용액에 분산시켜 PZT sol 용액에 도입하여 seeded PZT막을 제조하였다. Seeded PZT막을 열처리한 결과 perovskite상의 생성이 촉진되어 상전이 온도가 50 $^{\circ}$ C 정도 낮아졌다.

Abstract PZT(53/47) precursor 1M sols were prepared using a diol based Sol-Gel process, and thin films were deposited by spin coating onto Pt/Ti/SiO₂/Si substrates. With a single coating, final film thickness of approximately 0.9 μ m was achieved from diol-based PZT sol. Since PZT crystallized in a ferroelectric perovskite phase from an intermediate nonferroelectric pyrochlore phase, the effects of the presence of perovskite PZT seeds on the phase transformation of PZT were investigated. Seeded PZT films were prepared from the seeded PZT 1M sols in which seeds with less than 0.2 μ m in size and 1wt% were dispersed in n-propanol before mixing with the PZT stock solution. The seeding effects were confirmed by the fact that the formation temperature of perovskite phase decreased by 50 $^{\circ}$ C with less than 1wt% seeds.

1. 서 론

Pb계 복합산화물의 강유전성 재료는 우수한 유전성, 압전성, 및 이력특성을 가지고 있어 각종 전자소자에 응용되고 있다.¹⁻⁶⁾ 특히 비휘발성 강유전체 기억소자로서의 응용을 위한 재료가 가져야 할 기본요건은 잔류분극의 값이 커야 하며 PZT의 경우 이 요건을 충족시켜 주어 DRAM용과 비휘발성 메모리 소자인 FRAM으로의 응용에 많은 각광을 받고 있다. 이러한 정보기록 소자들은 낮은 switching 전압이 요구되고 따라서 0.1~0.2 μ m 정도의 막 두께가 선호되나 반면 pyroelectric detector나 piezoelectric actuator, acoustic wave band pass filter와 같은 응용소자에는 1~5 μ m 범위의 막 두께가 요구된다.^{4,7)}

Sol-Gel 공정은 비교적 저온에서 높은 순도와 분자 수준의 화학적 균질성을 갖는 sol에서부터 PZT와 같은 다성분계 박막의 제조를 가능하게 하여 최근 많은 주목을 받고 있다. 특히 Pb를 포함하는 강유전성 재료는 열처리시 PbO의 휘발로 인하여 유전성을 저하시키는 pyrochlore 상의 생성이 용이하다는 문제점을 가지고 있다. 또한 기존의 반도체 라인 생산공정을 이용하여 하부의 트랜지스터 위에 강유전 박막이 집적되어야 하므로 공정온도가 650 $^{\circ}$ C를 넘지 않는 편이 바람직하다. 따라서 Sol-Gel 공정은 바람직한 강유전

성을 갖는 perovskite상을 얻는데 요구되는 온도를 보다 낮게 해 주기 때문에 본 연구에서는 PZT 박막 제조에 Sol-Gel 공정을 채택하였다.

PZT는 비강유전성 pyrochlore (Cubic Pb-deficient) 상을 거쳐 강유전성 perovskite 단일상으로 상전이하며 단일상의 perovskite 생성온도는 조성과 공정 조건에 의하여 결정된다. Chen과 Mackenzie⁸⁾는 정성적으로 PZT의 열처리에 따른 무정질 \rightarrow pyrochlore \rightarrow perovskite 상전이는 핵생성 지배반응이며 연속 1차반응이라고 보고하였다.

따라서 핵생성이 상전이의 속도를 결정하는 단계라면 기질(matrix) 내에 수많은 핵생성 자리를 만들어 줌으로써 상전이 속도가 빨라지고 좀더 낮은 온도에서 perovskite상을 얻을 수 있을 것이다. 요업체의 다형체 상전이에서 의도적으로 작은 결정질을 핵생성 조제로 사용하여 요업체의 상전이 온도를 저온으로 이동시키고, 뿐만 아니라 제조된 요업체의 밀도를 향상시키거나 기공률을 감소시키는 등 미세구조를 제어하는 방법을 종자 효과(seeding effect)라 한다. 종자효과를 이용하여, 강유전체 재료중 상전이 온도를 낮춘 연구도 수편 보고된 바 있다.^{9~11)} PMN [Pb(Mg $\frac{1}{3}$ Nb $\frac{2}{3}$)O₃] sol에 종자로 PMN을 첨가하여 perovskite 단일상의 온도를 약 75 $^{\circ}$ C 낮춘 것이 보고되었고⁹⁾, Chen과 Nass¹⁰⁾는 PZT 분말의 경우 종자효과를 이용하여 pyrochlore \rightarrow

perovskite 상전이 온도를 50°C 정도 낮출 수 있음을 보고 하였다. 또한 Kwok¹¹⁾ 등은 박막 분야에 종자효과를 응용하기 위하여 perovskite 상으로의 상전이 온도가 PZT보다 낮은 PT(PbTiO₃)막을 seeding layer로 선택하여 Si기판 위에 코팅하고 그 위에 PZT 막을 coating 하였다. 위와 같은 연구결과로부터 핵생성이 속도 결정 단계인 요업체의 상전이에 seeding이 상당한 영향을 준다는 것을 알 수 있다.

본 연구에서는 Sol-Gel 공정을 이용하여 단일 피복으로 1µm 정도의 두께를 갖는 PZT perovskite 단일상의 박막을 제조하려 한다. metal alkoxide에 methoxyethanol을 사용하는 경우 단일피복에 0.1µm이하의 두께가 얻어지므로 두께가 1µm이상을 갖기 위해서는 반복 코팅을 해야 하고 열처리시 gel에서 산화막으로 전환하는 과정에서 큰 부피 수축에 의해 막에 균열이 생기는 단점이 있다. Sayer¹²⁾ 등은 methoxyethanol 대신 acetic acid를 용매로 사용하여 균열없이 2.5µm 두께를 갖는 PZT 박막을 제조하였으나 상당히 많은 기공을 갖고 있음이 관찰되었다. Milne 등은¹³⁻¹⁵⁾ acetic acid 대신에 다양한 diol을 사용함으로써 1µm 이상의 두께를 갖는 PZT 박막을 제조하였다. 따라서 본 연구에서는 단일 피복으로 1µm 이상의 두께를 얻기 위하여 diol을 기반으로 여러 실험변수를 조절하였고 또한 PZT의 상전이가 핵생성 속도 지배반응이라는 보고에 착안하여 종자효과가 PZT 박막의 perovskite 단일상 생성속도에 미치는 영향을 규명하였다. 즉 diol을 사용하여 안정한 PZT sol 용액을 제조하고 여기에 0.2µm 이하의 PZT seed를 첨가하여 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판에 coating을 한 다음, 종자가 첨가되지 않은 PZT 막과 종자가 첨가된 PZT 막에 대해 열처리에 따른 상전이 관계를 규명하고, 전기적 물성을 측정하였다.

2. 실험 방법

2.1 PZT 종자 제조

본 연구에서 사용할 PZT 종자를 제조하기 위한 출발물질로서는 lead acetate trihydrate, Pb(CH₃COO)₂ · 3H₂O (添川理化學, 99%), zirconium propoxide, Zr(OPr)₄ (Aldrich, 70wt% in 1-propanol), titanium isopropoxide, Ti(OiPr)₄(Aldrich, 97%)를 사용하였고 용매로서는 2-methoxyethanol, CH₃OCH₂CH₂OH (Aldrich, 99.3%)를 사용하였다.

우선 Pb acetate를 2-methoxyethanol에 녹여 170°C에서 1시간 교반하여 Pb용액을 제조하였다. (Zr, Ti)용액은 zirconium propoxide와 titanium isopropoxide를 2-methoxyethanol에 녹인 후에 110°C에서 4시간 교반하여 제조하였다. 이렇게 제조한 Pb 및 (Zn, Ti)용액을 천천히 혼합한 후에 120°C에서 8시간 반응시켜 PZT stock 용액을 제조하였다.

PZT stock 용액에 R_w(H₂O/PZT의 mole ratio) 값이 30인 조건으로 가수분해수를 2-methoxyethanol에 희석시켜 천천히 첨가하여 한시간 동안 교반한 후 100°C로 유지된 전기오븐 속에서 젤화시켰다. 3일간의 건조 후에 갈색을

띠는 건조젤을 얻었으며 이 건조젤을 분쇄하여 700°C에서 1시간 열처리하였다. 얻은 분말을 aluminum pot에 넣어 ZrO₂ bead를 사용하여 attrition mill에서 24시간 동안 분쇄하고 원심분리한 후에 건조하여 PZT 종자로 이용하였다.

제조된 PZT 종자용 분말의 X-선 회절 분석 결과 perovskite 단일상임을 알 수 있었고 주사전자현미경 관찰 결과 입자의 입경은 0.2µm 이하이었다.

2.2 종자가 첨가된 PZT 졸 용액 및 막의 제조

Pb 및 Zr의 출발물질은 2.1에서와 같은 원료를 사용하였고 Ti의 출발물질은 titanium diisopropoxide bis acetylacetonate, Ti(OC₃H₇)₂(CH₃COCH₂COCH₃)₂ (이하 TIAA라 칭함)를 사용하였다. 용매로서는 acetylacetone (CH₃COCH₂COCH₃, Junsei Chemical, 97%) 및 1,3-propanediol, (HO(CH₂)₃OH, ACROS ORGANICS, 98%)을 사용하였다.

diol을 기반으로 한 PZT sol 용액은 Tu¹²⁾ 등이 보고한 방법으로 제조하였으며 Fig.1에 공정도를 나타내었다. Zirconium n-propoxide의 반응속도를 늦추기 위하여 acetylacetone과 2:1의 mole비로 혼합하여 reflux하여 acetylacetonate group과 n-propoxy group이 교환되게 하여 안정화 시켰다. 이 zirconium 착물에 TIAA와 1,3 propanediol의 혼합용액 (1:2 mole 비)을 첨가하여 2시간 동안 reflux하며 가열하여 반응시켰다. Lead acetate는 1, 3 propanediol에 녹여 (1:3 mole 비) 가열하면서 2시간 reflux한 다음 두 용액을 혼합하여 80°C에서 2시간 반응시켜 1.1M PZT sol 용액을 제조하였다.

PZT 막 코팅을 위하여 용매로서 n-propanol을 넣어 최종 졸 용액의 농도를 1M로 희석시켰다. 또한 종자가 첨가

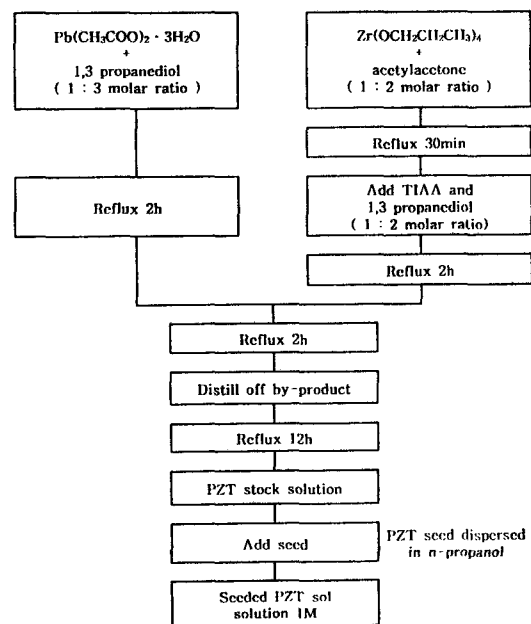


Fig. 1. Flow diagram for preparation of the seeded PZT stock solution.

된 PZT sol 용액을 만들기 위하여는 앞절에서 제조한 PZT 종자를 n-propanol에 초음파 분산시켜 PZT 졸 용액에 첨가하여 교반하였으며 최종 PZT sol 용액의 농도는 1M 이었다. 준비된 sol 용액들은 기판에 침적되기전 0.2µm syringe filter로 여과시켜 사용하였다. 기판은 Pt/Ti/SiO₂/Si를 사용하였고 trichloroethylene, acetone, ethanol, 탈이온수의 순서로 세척하여 oven에서 건조하였다.

코팅은 spin coating 방법으로 온도 25 °C, 습도 40% 상태에서 회전속도 1500rpm, 유지시간 1분으로 하여 코팅하였다. 제조된 PZT 젤막은 370 °C에서 1시간 중간 열처리하여 유기물을 분해시키고 원하는 온도로 노의 온도를 올린 후 시료를 직접 노에 넣어 일정시간 유지한 후 꺼내는 직접 삽입법으로 최종 열처리 하였다.

2.3 특성분석

종자가 첨가된 PZT 젤 분말의 탈수거동과 유기물 분해 온도 및 결정상의 전이관계를 알아보기 위하여 상온에서 700 °C까지 5 °C/min의 승온속도로 공기중에서 DTA/TGA (SDT 1500, TA Instrument Co.) 분석을 하였다.

종자가 첨가되지 않은 PZT막과 종자가 첨가된 PZT막의 열처리 변화에 따른 결정상 발달과정 및 미세구조 변화를 조사하기 위하여 X-선 회절분석과 주사전자현미경 관찰을 하였다.

X-선 회절분석(PW 3719, Philips Co.)의 측정조건은 Cu Kα, 40kV, 40mA, 주사속도 0.04°/sec 및 20~60° (2θ)의 주사범위에서 행하였다. 또한 perovskite와 pyrochlore상의 상대적인 양은 가장 강한 회절선의 봉우리 높이를 이용하여 다음 식으로부터 계산하였다.

$$\% \text{ Perovskite} = \frac{I_{\text{perov}(110)}}{I_{\text{perov}(110)} + I_{\text{pyro}(222)}} \times 100$$

제조된 PZT막의 단면과 표면의 미세구조는 주사전자현미경(X-650, Hitachi Co.)을 이용하여 관찰하였고, 25kV의 가속 전압으로 가속시킨 전자를 시편에 조사시켜 발생하는 2차 전자를 이용하여 상을 얻었다.

PZT막의 전기적 특성은 MIM (Metal-Insulator-Metal) 배열의 전극구조를 이용하여 상부전극은 mask를 사용하여 알루미늄을 지름 5mm로 진공증착하였다. 또한 RT66A (Symmetrix Co.)를 이용하여 60Hz, ±8V 범위 내의 교류전압을 인가하여 P-E 이력곡선을 얻었고, 이로부터 잔류분극(Pr)을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

제조된 PZT stock 용액은 공기중에서 저장하는 경우 수개월간 침전없이 안정한 상태를 유지하였다. 용액의 이러한 높은 안정성은 용매속에서 전구체가 환류하는 동안 alkyl기와 diol 또는 acetylacetonate group과 치환반응이 일어나 가수분해-다중 축합 반응속도를 현저하게 제어하기 때문이다.

Fig. 2는 seeded PZT 건조 gel의 시차 열분석 및 열중량 분석 결과이다. 전체적인 무게 감소는 대략 27%로 유

기물의 분해에 의한 두 번의 주요 분해 과정이 ~250 °C와 ~450 °C에서 일어났고 550 °C에서 무게 감소가 완결되었다. DTA 곡선에서 보여주고 있는 두 개의 예리한 발열 피

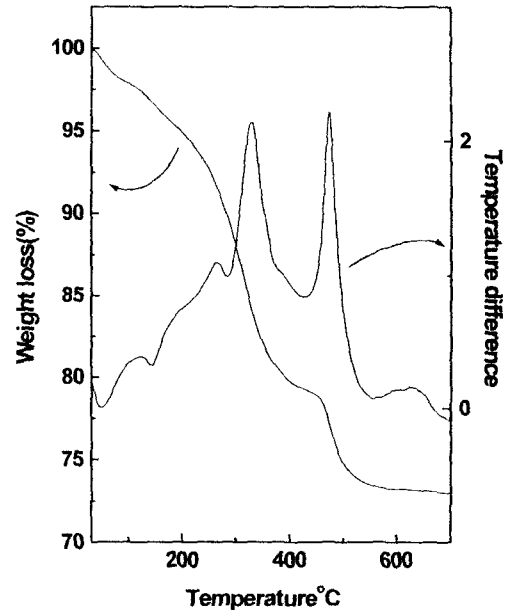


Fig. 2. DTA and TGA curves for the PZT gel powder.

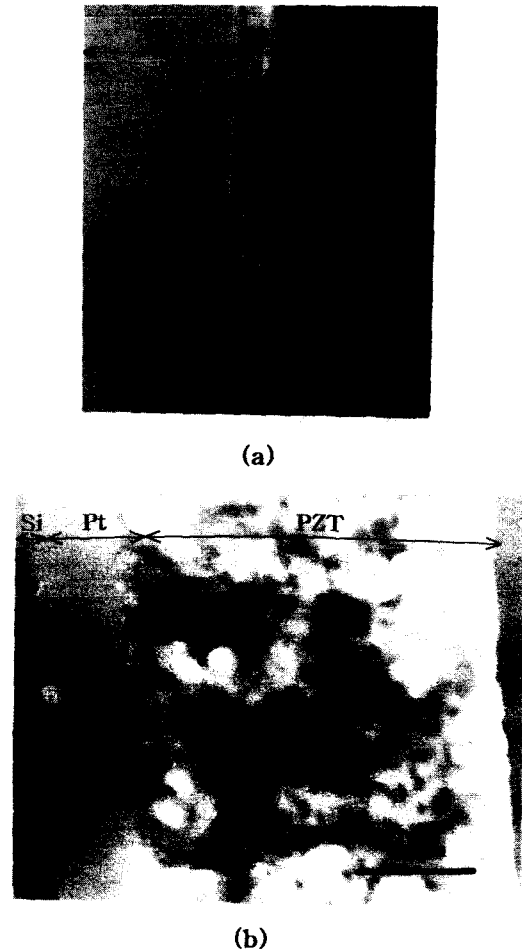


Fig. 3. SEM photography of cross-section of PZT films fired at 600 °C for 15min after prebaking (a) at 370 °C and (b) at 450 °C.

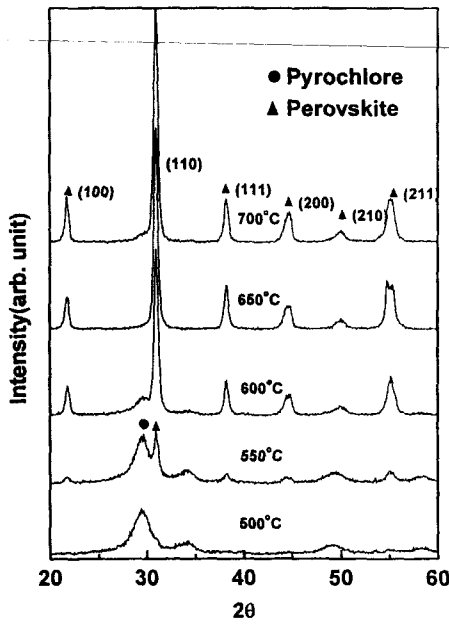


Fig. 4. XRD patterns of unseeded PZT films at various heating temperatures for 15min.

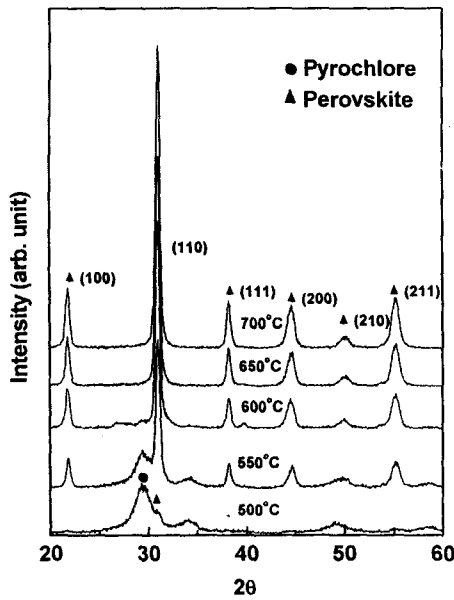


Fig. 5. XRD patterns of seeded PZT films at various heating temperatures for 15min.

이크는 젤의 망목구조내에 존재하는 여러 종류의 유기물의 분해에 기인한다. 그러나 575°C ~ 600°C에 걸친 작고 폭넓은 발열 피크는 무게 감소와는 연관이 없는 것으로 미루어 PZT의 결정화에 기인한 것으로 생각된다. 이러한 열분석 자료를 근거로 300°C, 370°C, 450°C로 1분간 중간 열처리하고 600°C에서 15분간 최종 열처리 한 결과 중간 열처리 온도가 300°C인 경우 유기물이 잔류하여 최종 열처리할 때 막에서 균열이 발생하였다.

Fig. 3에 370°C와 450°C에서 각각 1분간 중간 열처리한 다음 600°C에서 15분간 최종 열처리한 PZT막의 SEM 사진을 실었다. 사진에서 보듯이, 450°C의 온도에서 중간

열처리를 하면 유기 물질의 분해가 급격하게 일어나 최종 열처리된 막에 많은 기공이 발생하였으며 반면, 370°C에서 중간 열처리를 하는 경우, 최종 열처리된 막에서 기공이 없는 양질의 막이 얻어지는 것으로 판명되었다. 따라서 위 결과에 근거하여 PZT막 제조시 중간 열처리 조건은 370°C로 정하였다.

PZT seed 1wt%를 propanol에 분산시킨 후 0.2µm filter를 통과시켜 준비된 stock용액에 넣어주었기 때문에 실제로 첨가된 PZT seed의 양은 1wt% 미만으로 종자의 size는 0.2µm이하이다. Fig. 4와 Fig. 5는 unseeded PZT막과 PZT stock solution에 PZT 종자를 넣어 제조한 seeded PZT막을 370°C에서 1분간 중간 열처리한 후 최종

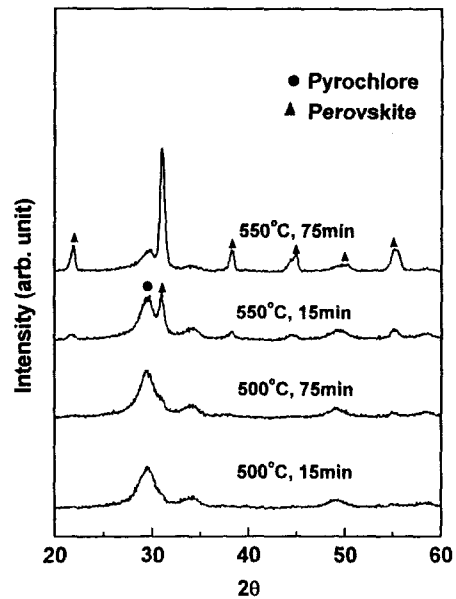


Fig. 6. XRD patterns of unseeded PZT films at various heating temperatures and times.

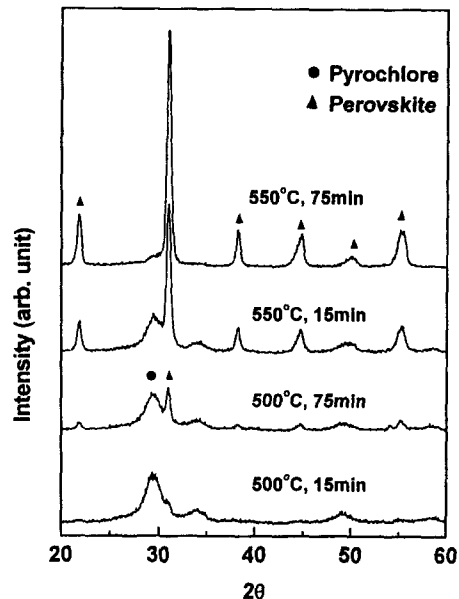


Fig. 7. XRD patterns of seeded PZT films at various heating temperatures and times.

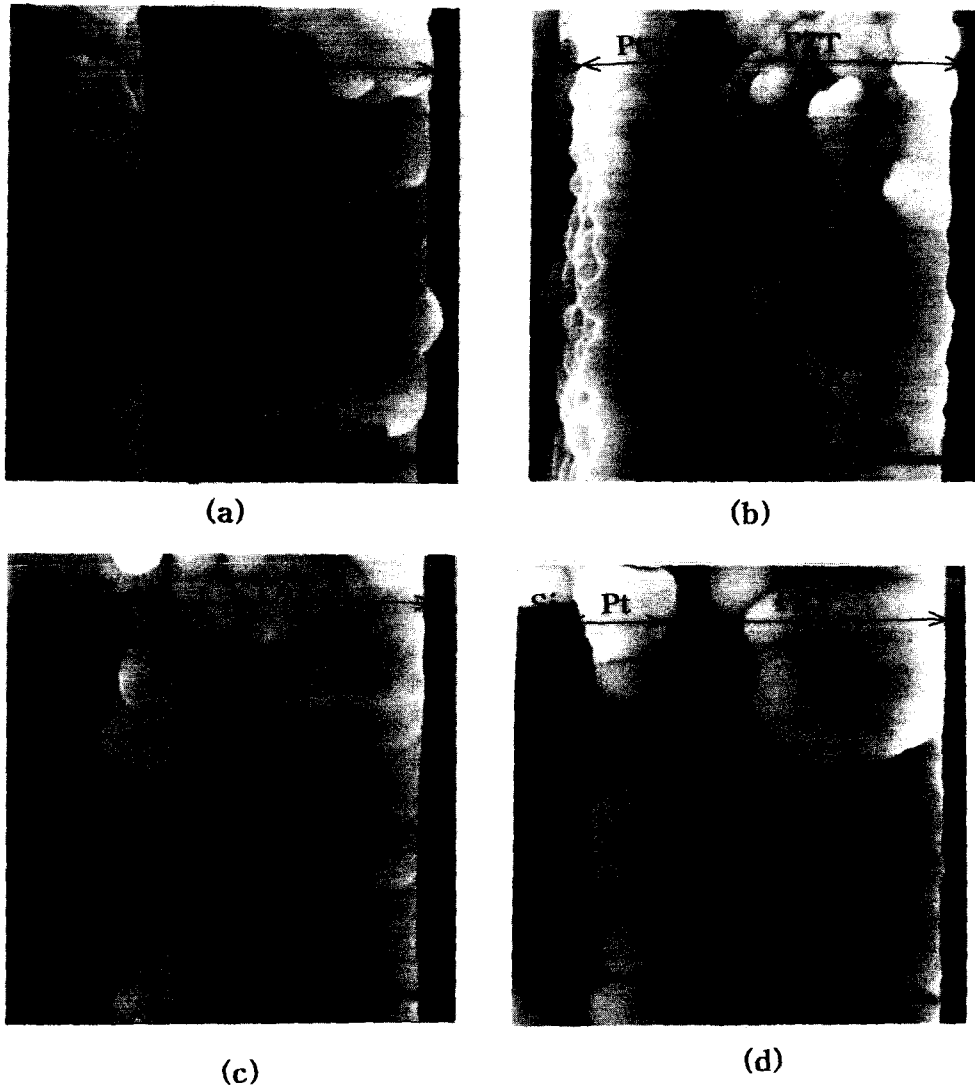


Fig. 8. SEM photographs of cross-sections of unseeded PZT films fired at (a) 550°C, (b) 600°C and seeded PZT films fired at (c) 550°C, (d) 600°C for 15min.

열처리를 15분간 여러 온도에서 한 X-선 회절 분석 결과이다. 500°C에서 열처리 했을 때 두시료 모두 $2\theta=29.4^\circ$, 34.05° 에서 폭이 넓은 pyrochlore상의 피이크가 관찰되었으나 550°C로 열처리를 한 경우 unseeded PZT 막과 seeded PZT막의 perovskite 상과 pyrochlore 상의 분포는 뚜렷한 차이를 나타내었다. 즉 550°C에서 unseeded PZT막의 경우 24%의 perovskite 상을 얻은 반면 seeded PZT 막에서는 70%의 perovskite 상을 얻을 수 있었고, 600°C에서는 각각 79%에서 90%로 증가하였다.

이러한 현상을 좀 더 자세히 관찰하기 위하여 500°C와 550°C에서 각각 다른 열처리 시간으로 제조된 unseeded와 seeded PZT막의 X선 회절 분석결과를 Fig. 6과 Fig. 7에 실었다. 종자가 첨가된 PZT막을 500°C에서 15분간 열처리할 경우 종자가 첨가되지 않은 PZT막과는 달리 perovskite상이 $2\theta=31.5^\circ$ 에서 shoulder로 나타나며 75분간 열처리하면 예리한 피이크로 잘 발달하여 perovskite

상의 결정화도가 증가함을 알 수 있다.

한편, 온도가 550°C로 상승하면 이 피이크는 더욱 세기가 증가하여 perovskite상이 주상으로 존재하고 같은 온도에서 75분간 열처리하면 거의 순수한 perovskite상이 얻어진다. 위의 결과로부터 seed가 첨가될 경우 perovskite상으로의 전이 온도가 50°C 정도 낮아지는 것을 알 수 있다.

Mackenzie⁸⁾는 정성적으로 PZT의 perovskite 상전이는 핵생성 지배 반응으로 연속 1차 반응이며 비정질상에서 pyrochlore상으로의 전이에 대한 활성화 에너지는 22kJ/mole, pyrochlore상에서 perovskite상으로의 전이에 대한 활성화 에너지는 26kJ/mole로 보고하였다. 한편 Kwok¹¹⁾ 등이 53/47 PZT perovskite상의 핵생성과 성장에 대한 속도로 SEM으로 연구한 결과에 의하면 핵생성과 성장에 필요한 활성화 에너지는 각각 441kJ/mole과 112kJ/mole이다. 위의 결과들로부터 핵생성에 대한 활성화 에너지가 perovskite상의 성장에 대한 활성화 에너지보다 훨씬 큰 것

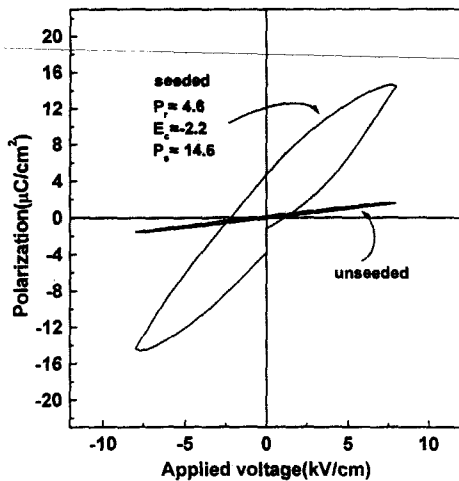


Fig. 9. Hysteresis loops of unseeded and seeded PZT films annealed at 550°C for 15min.

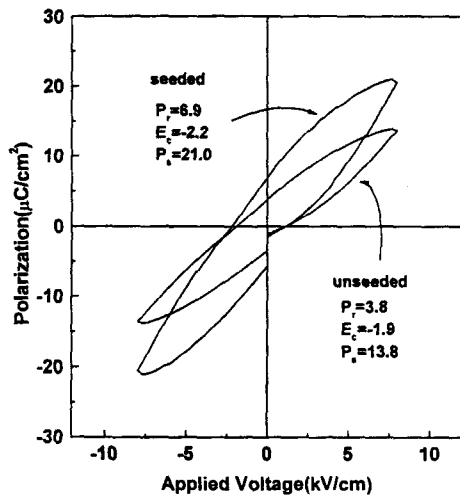


Fig. 10. Hysteresis loops of unseeded and seeded PZT films annealed at 600°C for 15min.

을 알 수 있고 핵생성 지배 반응이라고 할 수 있다. 따라서 핵생성이 pyrochlore에서 perovskite으로의 상전이의 속도 결정단계라면, 기판위에 많은 핵생성 자리를 만들어 주면 상전이 속도가 촉진될 것으로 기대되며, 이러한 사실은 위에서 얻은 본 실험 결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 8은 550°C와 600°C에서 15분간 열처리한 unseeded와 seeded PZT 막의 단면을 찍은 주사 전자 현미경 사진이다. 종자가 첨가되었을 때 입자의 크기가 커지는 경향을 관찰할 수 있었으며 PZT 1M sol로부터 한번 coating으로 최대 0.9 μ m의 두께를 얻을 수 있었다. 이는 diol 대신 흔히 사용하는 methoxyethanol을 용매로 사용할 때 한번 coating으로 얻을 수 있는 두께의 대략 10배로서, 다중 코팅으로 10 μ m범위의 막의 두께가 요구되는 소자에 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

Fig. 9와 Fig. 10은 550°C와 600°C에서 각각 15분간 최종 열처리를 한 unseeded와 seeded PZT막의 이력 특성 결과이다. 550°C에서 unseeded PZT막은 선형 유전체의

특성을 나타낸 반면, seeded PZT막은 강유전체의 특성인 이력 특성을 나타내어 P_r , P_s , E_c 값은 각각 4.6 μ C/cm², 14.6 μ C/cm², -2.2kV/cm이었다. 한편 600°C로 열처리한 경우 두 경우 모두 다 이력 특성을 나타내었으나 P_r 값은 3.8 μ C/cm²에서 6.9 μ C/cm²(seeded)로 증가하였다.

본 연구에서는 0.2 μ m filter를 통과한 seed만이 PZT stock solution에 도입되었기 때문에 seed의 양이 1wt% 미만이며 이렇게 적은 seed의 양으로도 뚜렷한 종자 효과를 관찰할 수 있었다. 앞으로 seed의 크기, seed의 종류 - perovskite구조를 갖는 다른 seed, 예를 들어 BaTiO₃ -, seed의 양의 변화에 따른 종자효과를 체계적으로 연구한다면 핵생성이 속도 결정 단계인 요업체의 상전이를 제어할 수 있는 새로운 공정으로 종자 효과의 응용을 기대할 수 있다.

4. 결 론

diol을 용매로 하는 Sol-Gel 공정으로 PZT (52/48) sol 용액을 만들고 여기에 0.2 μ m이하의 1wt% perovskite PZT분말을 propanol에 분산시켜 seed로 준비된 PZT sol 용액에 첨가하였다. 회전 코팅법을 이용하여 백금이 증착된 Si기판 위에 unseeded와 seeded PZT 막을 피복한 후 열처리하여 산화물 박막을 제조하였다. PZT sol 용액은 공기 중 석달동안 보관이 가능한 정도로 안정하였으며 한번 coating으로 최대 0.9 μ m의 두께를 얻을 수 있었다. seed가 첨가된 PZT막의 경우 비강유전성 pyrochlore상에서 강유전성 perovskite상으로의 전이가 촉진되었고 상전이 온도를 50°C정도 낮출 수 있었다.

좋은 전기적 물성을 갖도록 공정상 제어해야 할 실험 변수가 많지만 핵생성 단계가 반응 속도를 결정하는 요업체의 경우, 종자효과로 상전이 속도를 제어할 수 있으며 1wt% 미만의 seed가 첨가된 PZT막의 경우 550°C와 600°C에서 각각 15분 동안 열처리할 경우 강유전성 perovskite상이 각각 24%→70%, 79%→90%로 증가하여 종자효과를 관찰하였다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 정보통신부 우수 대학원 지원사업에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. T.R. Shrout and A. Hallyial, "Preparation of Lead-Based Ferroelectric Relaxors for Capacitors", Am. Ceram. Soc. Bull., **66** (4), 704 (1987).
2. Y. Xu, C.J. Chen, R. Xu, and J.D. Mackenzie, "Ferroelectric Thin Films on Silicon and Fused Silica Substrates by Sol-Gel Process", Ferroelectric Thin Films, edited by E.R. Myers and A.I. Kingon, MRS Vol. **200**, pp 13-18, Pittsburgh, Pennsylvania, 1990.
3. J.F. Scott and C.A.P. de Aratjo, "Ferroelectric Materials", Science, **246**, 1400 (1989).

4. J.J. Vajo, L.A. Momoda, S.B. Wong and G.S. Kamath, "Oxygen Tracer Diffusion in Sol-Gel Derived $Pb(Zr,Ti)O_3$ Thin Films", *Ferroelectric Thin Films III*, edited by E.R. Myers, B.A. Tuttle, S.B. Desu, and P.K. Larsen, MRS Vol. **310**, pp.9-14, Pittsburgh, Pennsylvania, 1992.
5. L.M. Sheppard, "Advances in Processing of Ferroelectric Thin Film", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71** (1), 85 (1992).
6. J.F. Scott, "Switching Kinetics of Lead Zirconate Titanate Submicron Thin Film Memories", *J. Appl. Phys.*, **64** (2), 787 (1988).
7. K. Higuchi, K. Miyazawa, T. Sakuma and K. Suzuki, "Microstructure Characterization of Sol-Gel Derived PZT Films", *J. Mater. Sci.*, **29**, 436 (1994).
8. K.C. Chen and J.D. Mackenzie, "Crystallization Kinetics of Metallo-Organics Derived PZT Thin Film", *Ferroelectric Thin Films*, edited by E.R. Myers and A.I. Kingon, MRS Vol. **200**, pp.663-668, Pittsburgh, Pennsylvania, 1990.
9. P. Ravindranathan, Sirdhar Kamarneni and Rustum Roy, "Solid-State Epitaxial Effects in Structurally Diphasic Xerogel of PMN", *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (4), 1024-1025 (1990).
10. Y.F. Chen, R.Nass and S. Vilminot, "Seeding Effects in the Sol-Gel Preparation of Lead Zirconate Titanate (PZT) Powders", *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **8**, 385 (1993).
11. C.K. Kwok and S.B. Desu, "Low Temperature Perovskite Formation of Lead Zirconate Titanate Thin Films by a Seeding Process", *J. Mater. Res.*, **8** [2], 339 (1993).
12. G. Yi, Z. Wu and M. Sayer, "Preparation of $Pb(Zr, Ti)O_3$ Thin Films by Sol-Gel Processing : Electrical, Optical and Electro-Optic Properties", *J. Appl. Phys.*, **64**, 2713 (1988).
13. Y.L. Tu and S.J. Milne, "A Study of the Effects of Process Variables on the Properties of PZT films Produced by a Single-Layer Sol-Gel Technique", *J. Mater. Sci.*, **30**, 2507 (1995).
14. Y.L. Tu, M.L. Calzada, N.J. Phillips and S.J. Milne, "Synthesis and Electrical Characterization of Thin Films of PT and PZT Mode from a Diol-Based Sol-Gel Route", *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**[2], 441 (1996).
15. Y.L. Tu and S.J. Milne, "Processing and Characterization of $Pb(Zr,Ti)O_3$ Films, up to $10\mu m$ Thick, Produced from a diol Sol-Gel Route", *J. Mater. Res.*, **10**, 2556 (1996).