

Effects of Thermal Heat Treatment Process on the Ferroelectric Properties of ReMnO_3 (Re:Ho, Er) Thin Films

Eung Soo Kim[†] and Jung Hoon Chae

Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 443-760, Korea
(Received October 22, 2005; Accepted October 27, 2005)

ReMnO₃(Re:Ho, Er) 박막의 강유전성에 미치는 열처리 공정의 영향

김응수[†] · 채정훈

경기대학교 재료공학과

(2005년 10월 22일 접수; 2005년 10월 27일 승인)

ABSTRACT

Ferroelectric ReMnO_3 (Re:Ho, Er) thin films were deposited on Si(100) substrate by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD). Crystallinity and electric properties of ReMnO_3 (Re:Ho, Er) thin films were investigated as a function of thermal heat treatment process, CHP (Conventional Heat-treatment Process) and RTP (Rapid Thermal Process). ReMnO_3 (Re:Ho, Er) thin films prepared by RTP showed higher c-axis preferred orientation and homogeneous surface roughness than those prepared by CHP. The remnant polarization of ferroelectric hysteresis loop of ReMnO_3 (Re:Ho, Er) thin films was strongly dependent on the c-axis preferred orientation of hexagonal single phase, and the leakage current characteristics of thin films were dependent on the homogeneity of grain size as well as surface roughness of thin films.

Key words : ReMnO_3 (Re:Ho, Er), Heat treatment process, Ferroelectric properties, c-axis preferred orientation, Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)

1. 서 론

최근 비휘발성 기억소자인 FeRAM에 이용될 강유전체 박막에 대한 관심이 고조되고 있으며, 특히 강유전층이 MIS(Metal-Insulator-Semiconductor) 게이트의 절연층으로 사용된 MFS-FET(Metal-Ferroelectric-Semiconductor-Field-Effect-Transistor)에의 응용에 많은 연구가 진행되고 있다. 이는, 한 개의 FET로 기억소자 셀이 만들어지므로 기존의 다른 기억소자에 비하여 구조적으로 매우 간단하여 고 집적도의 비휘발성 기억소자가 가능할 것으로 예측되기 때문이다.¹⁾ 현재 FeRAM 소자에 응용하기 위해 연구되고 있는 강유전체 박막으로 Pb계 강유전체 박막인 PbTiO_3 (PT), $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PLZT) 등이 있으며, Bi 층 구조(Bi layer structure)를 기반으로 하는 재료로는 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{SrBi}_2\text{Ti}_2\text{O}_8$, $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 등이 있다. 그러나, Pb가 주성분인 박막에서는 낮은 온도에서 Pb의 휘발과 이에 따른 화학당량의 불균형, 분극피로 등의 문제점이 있고, 특히 Pb가 기판 내로 확산되어 들어가거나 기판과의

반응을 일으킴으로써 Pb silicate층이 형성되기 때문에 강유전성을 저해하는 현상이 발생한다. Bi를 기반으로 하는 재료는 고온 초전도체와 같은 복잡한 구조를 형성하며, 또한 Bi가 휘발하는 단점이 있어 강유전체로의 응용에 많은 어려움이 있다. 따라서, 이와 같은 문제점이 없는 차세대 강유전성 재료로서 ReMnO_3 (Re:Y,Er,Yb,Ho) 계열의 재료에 대한 연구가 진행되고 있다.²⁾

ReMnO_3 (Re:Y,Er,Yb,Ho)는 1960년대에 Bertaut에 의해 처음으로 연구되어진 이후,³⁾ 많은 연구자에 의해 연구되어져 왔다. ReMnO_3 는 $\text{P}^6_3\text{cm-C}^3_{6v}$ 의 공간군에 속하는 perovskite 구조를 갖는 것으로 알려져 있으며, 상온에서의 안정한 hexagonal 구조와 고온, 고압하에서의 사방정계(orthorhombic) 구조를 갖는 것으로 알려져 있다. 또한 ReMnO_3 는 (0001) 방향을 따라 하나의 분극축을 가지는 육방정계(hexagonal) 구조를 가지고 낮은 유전율과 Bi, Pb 등의 휘발성 물질을 포함하고 있지 않기 때문에 기존의 강유전성 물질보다 장점을 갖고 있다. 또한 ReMnO_3 의 희토류 금속 물질은 강력한 환원제이므로 Si층의 자연 산화(native oxide)의 생성 억제와 제거에도 기여할 것으로 기대된다. 따라서 ReMnO_3 는 MFS 구조의 비휘발성 기억소자로서 응용 가능성이 매우 높다고 평가되고 있다.

Fujimura *et al.*^{2,4)}이 ReMnO_3 계의 강유전체인 YMnO_3 를

[†]Corresponding author : Eung Soo Kim

E-mail : eskim@kyonggi.ac.kr

Tel : +82-31-249-9764 Fax : +82-31-249-9775

sputtering과 PLD 방법으로 박막을 제조하여 그 가능성을 제시하였고, 그 후 국내외적으로 $YMnO_3$ 박막을 대상으로 많은 연구가 진행되고 있으나, $HoMnO_3$ 과 $ErMnO_3$ 박막에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

본 실험에서는 다른 물리적 증착법보다 낮은 온도에서 증착이 가능하며, 조성 및 증착속도의 조절이 용이하고, 단차 피복성(step coverage)이 우수하여, 여러 증착 변수를 효율적으로 제어할 수 있는 금속 유기 화학 기상 증착법으로 Si(100) 기판 위에 $ReMnO_3$ (Re:Ho, Er) 박막을 증착 후 CHP(Conventional Heat-treatment Process)와 RTP (Rapid Thermal Process)로 열처리하여 각각의 박막의 결정성 및 전기적 특성을 비교 조사하였다. 또한, 박막의 전기적 특성인 잔류 분극 특성과 누설 전류 특성에 영향을 미치는 박막의 c-축 배향성 및 미세구조에 대하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

MOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition) 장치는 cold-wall type의 수직형을 사용했으며, $ReMnO_3$ (Re:Ho, Er) 박막을 형성하기 위한 출발 물질로 Re tris (2,2,6,6-tetra-methyl-3,5-heptandionate) = $Re(TMHD)_3$ (98%, Aldrich, USA)와 Methylcyclopentadienyl manganese Tricarbonyl = $[(CH_3C_5H_4)Mn(CO)_3]$ (97%, Aldrich, USA)를 사용했으며, 실험에서 사용된 반응 기체 O_2 와 N_2 기체들은 각각 99.99%, 99.9% 이상의 고순도를 사용하였다. 증착에 사용된 기판은 Si(100)을 사용하였으며, 기판의 세척은 일반적인 반도체 공정의 세척 방법⁵⁾을 이용하였다. Si 기판을 TCE(Trichloro Ethylene)로 끓인 후 아세톤(acetone)에 넣고 5분 이상 초음파 세척기에서 세척하고 탈이온수:과산화수소:암모니아 = 5:1:1에 넣고 초음파 세척기에서 5분 동안 세척하고 탈이온수:HF = 5:1에서 5분간 유지한 후, 마지막으로 탈

이온수로 세척하였다. Mn의 원료 물질인 Methylcyclopentadienyl manganese Tricarbonyl = $[(CH_3C_5H_4)Mn(CO)_3]$ 은 상온(25°C)에서 bubbling시키고 응고 없이 반응 챔버로 이동하기 위하여 168°C로 가열하고 유지하였다. $Re(Ho,Er)$ 의 출발물질은 168°C에서 승화시키고 Mn과 같이 응고 없이 이동하기 위하여 같은 온도로 가열하였다. $ReMnO_3$ 박막의 전기적 특성을 측정하기 위해 지름이 0.62 mm인 새도우 마스크(shadow mask)를 이용하여 Au 전극을 스퍼터링(sputtering)법으로 증착시켜 Au/ $ReMnO_3$ /Si 구조를 형성하였다. Sawyer-Tower 회로 법⁶⁾으로 박막의 이력곡선(hysteresis loop)을 측정하였고 이때 표준 축전기(reference capacitor)는 10 nF을 사용하였으며, 주파수(frequency)는 60 Hz로 하였다. 누설 전류 밀도(leakage current density)는 Electrometer(Keithley 617, USA)를 이용하였으며, 증착 박막의 결정상은 저각용 X-Ray Diffraction(Philips X'pert MPD, USA)를 이용하여 측정하였다. 표면 미세구조와 박막 두께는 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, Hitach S-4200, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 박막의 열처리는 열처리 온도에서 시편을 장입하여 일정시간동안 열처리한 뒤 노냉 시키는 CHP(Conventional Heat-treatment Process) 법과, 금속 열처리 방식으로 열처리 온도까지 초당 20°C로 승온 시켜 수분단위로 열처리한 뒤 초당 5°C로 냉각 시키는 RTP(Rapid Thermal Process) 법을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Si(100) 기판위에 700°C에서 2시간동안 증착된 $ReMnO_3$ (Re:Ho, Er) 박막을 CHP(Conventional Heat-treatment Process)와 RTP(Rapid Thermal Process)로 열처리 온도 변화에 따른 X-선 회절 분석 결과를 Figs. 1과 2에 나타

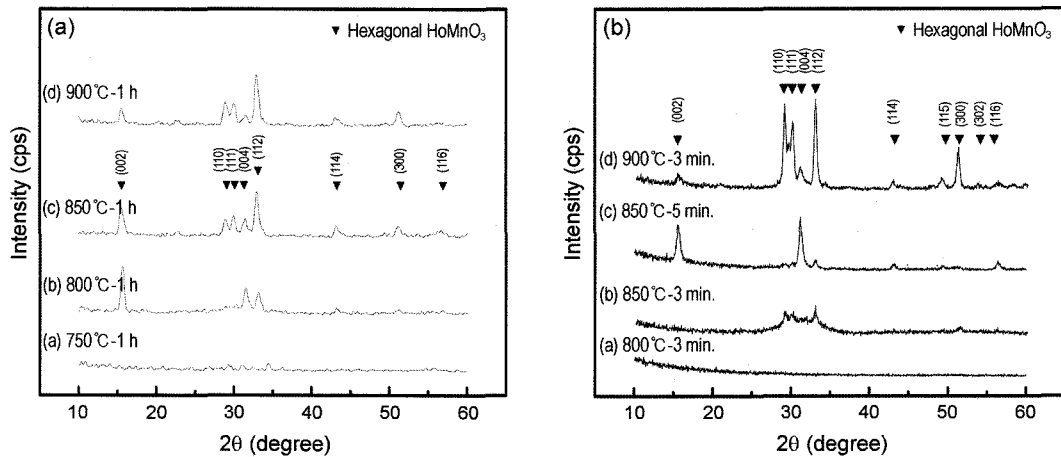


Fig. 1. XRD patterns of $HoMnO_3$ thin films deposited on Si(100) at 700°C for 2 h and post-annealed at various temperatures by (a) conventional heat-treatment process and (b) rapid thermal process.

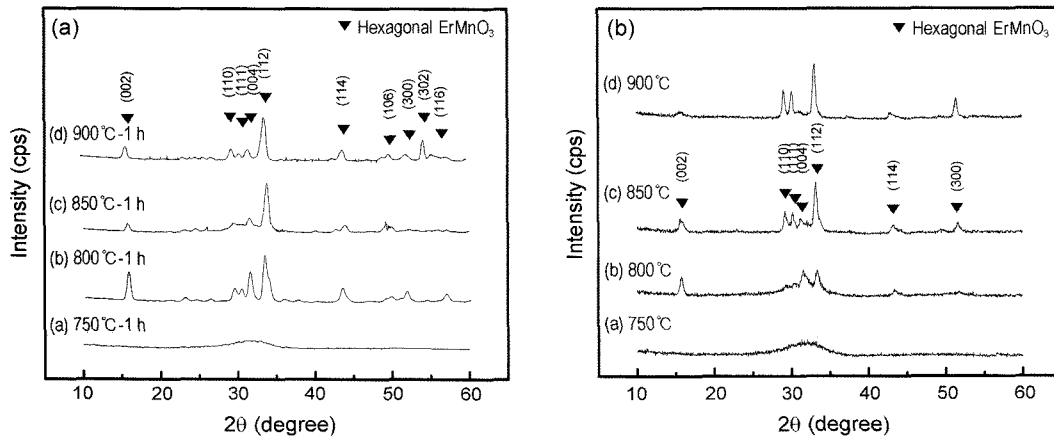


Fig. 2. XRD patterns of ErMnO₃ thin films deposited on Si(100) at 700°C for 2 h and post-annealed at various temperatures by (a) conventional heat-treatment process and (b) rapid thermal process.

내었다. Fig. 1에서 CHP법으로 열처리한 HoMnO₃ 박막에서 육방정계 HoMnO₃ 상은 800°C부터 형성되었으며 열처리 온도가 증가함에 따라 (002), (004)의 c-축 우선 배향성은 감소하였고 다결정질의 육방정계 상이 형성됨을 알 수 있었으며, RTP 법으로 열처리 시 800°C에서는 비정질로 존재하였고, 단일상의 육방정계 HoMnO₃ 박막은 850°C부터 형성 되었으며 열처리 온도 및 시간증가에 따라 결정성도 향상되었으나, 850°C에서 5분 열처리한 경우에는 900°C에서 3분 열처리 한 경우보다 (002), (004)의 c-축 우선 배향성은 크게 증가되었다. Fig. 2에서 확인할 수 있듯이 700°C에서 2시간 증착한 ErMnO₃ 박막은 비정질로 존재하였으나, CHP 법의 경우 단일상의 육방정계 ErMnO₃ 박막은 800°C에서 1시간 열처리 시 형성되었으며 열처리 온도가 증가함에 따라 결정성이 증가하였고, 다결정질 상이 형성되었다. RTP 법으로 열처리시, HoMnO₃의 경우와 달리, 단일상의 육방정계 ErMnO₃ 박막은 800°C에서 15분 열처리시 (002), (004)의 c-축 우선 배향성을 나타내었으므로, 열처리 시간을 15분으로 고정하고, 750°C부터 900°C까지 변화 시킨 결과는 Fig. 2(b)에서 확인할 수 있듯이 열처리 온도 증가와 함께 c-축 우선 배향성이 감소하였다.

Hu *et al.*⁷⁾에 의하면, 박막의 우선배향성은 박막과 분말에서의 X-선 회절피크의 상대강도를 이용하여 정량화할 수 있고, 식(1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$f = \frac{I_r^{film}(00l) - I_r^{powder}(00l)}{1 - I_r^{powder}(00l)} \quad (1)$$

본 연구에서 증착한 ReMnO₃(Re:Ho, Er)에서 우선 배향성이 상대적으로 높은 ErMnO₃ 박막의 (00l) peak인 c-축 우선 배향성 정도 *f*와 강유전체 이력곡선의 잔류분극(*P_r*) 값을 Table 1에 나타내었다. CHP 법으로 열처리 시 800°C에서 c-축에 대한 배향성 정도는 0.203 값으로 가장 높은

Table 1. The Degree of c-Axis Orientation and Ferroelectric Characteristic of ErMnO₃ Thin Films

Annealing temperature (°C)	$f = \frac{I_r^{film}(00l) - I_r^{powder}(00l)}{1 - I_r^{powder}(00l)}$		<i>P_r</i> (nC/cm ²)	
800	0.203*	0.386**	120*	200**
850	0.100*	0.110**	90*	105**
900	0.045*	0.105**	-	100**

*CHP(Conventional Heat-treatment Process)

**RTP(Rapid Thermal Process)

값을 나타내었고, 또한 그 때 잔류 분극 값은 120 nC/cm²로 우수하였고 900°C일 때 잔류 분극값이 측정 되지 않는 원인으로 4%의 낮은 우선 배향성을 가지며 bulk 특성의 15% 값보다 현저히 적어 분극 특성을 나타내기 위한 분역 구조를 이루지 못하는 것으로 판단된다. RTP로 열처리 시 800°C에서 c-축 배향성 정도가 0.386으로 가장 높은 값을 나타내었으며 잔류 분극 값은 200 nC/cm²로 가장 우수하였다. 900°C에서 열처리된 박막은 0.105의 c-축 우선 배향성 정도를 갖으며 잔류 분극 값은 100 nC/cm²로 나타났다. 또한 열처리 온도 증가와 함께 c-축 우선 배향성은 감소하였으며 잔류 분극 값 역시 c-축 우선 배향성에 따라 선형적으로 감소됨을 알 수 있었다.

Fig. 3은 ReMnO₃(Re:Ho, Er) 박막을 CHP와 RTP로 열처리한 시편중에서 c-축 배향성이 가장 높은 두 조건에 대한 이력곡선을 나타내었다. 이력 특성은 60 Hz의 주파수에서 측정 되었으며 인가전압은 10 V로 고정하였다. 두 이력곡선을 비교하면 RTP로 열처리한 ReMnO₃(Re:Ho, Er) 박막의 경우 CHP로 열처리한 박막 경우 보다 c-축 우선 배향성이 우수하여 RTP로 열처리한 시편이 높은 잔류 분극 특성을 나타내었다. 이와 같은 결과는 Yoo *et al.*⁸⁾의 보고와 일치하는 것으로써, 강유전체 YMnO₃ 박막을 CHP

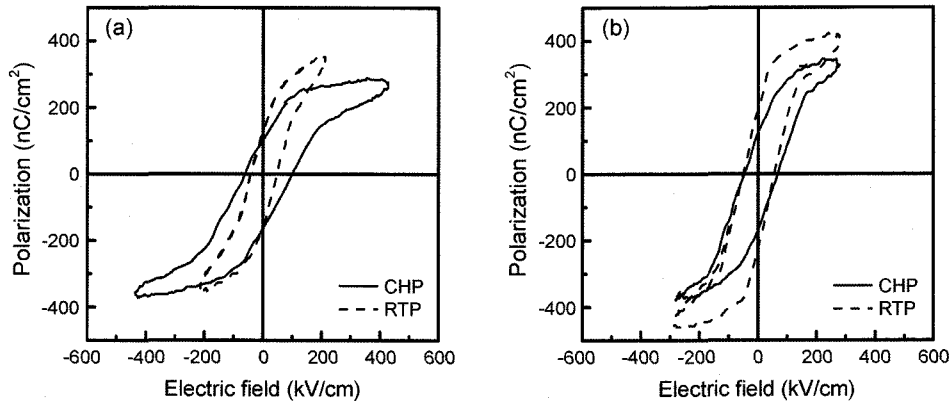


Fig. 3. Hysteresis loops of (a) HoMnO₃ and (b) ErMnO₃ thin films by thermal heat treatment process.

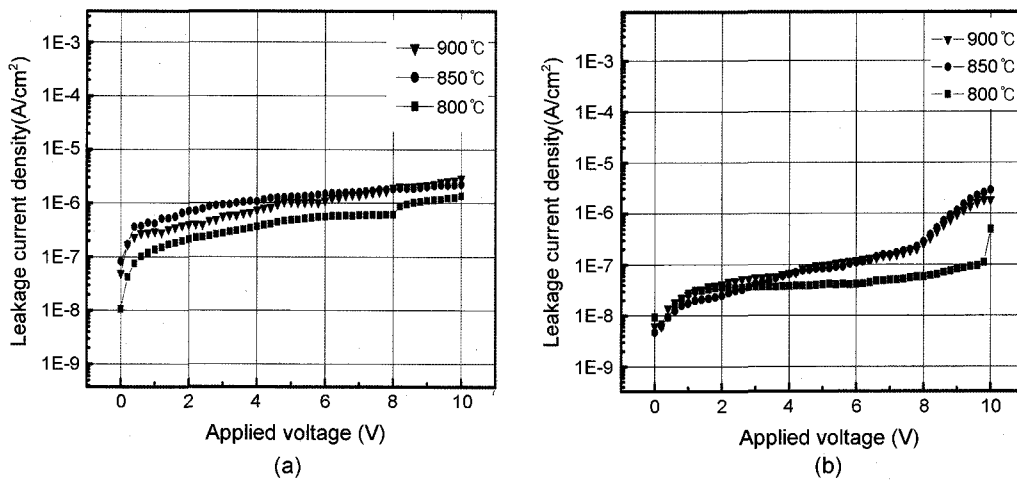


Fig. 4. Leakage current density of ErMnO₃ thin films by (a) conventional heat-treatment process and (b) rapid thermal process.

와 RTP로 각각 열처리하여 C-V 특성을 보고하였다. RTP로 열처리한 박막의 경우 CHP로 열처리한 경우보다 잔류 crack이 적어 우수한 C-V 특성이 나타남을 설명하였다.

Fig. 4는 CHP와 RTP로 열처리한 ErMnO₃ 박막의 누설 전류특성을 나타내었다. CHP와 RTP 모두 800°C에서 열처리한 박막이 다른 온도에서 열처리한 박막보다 낮은 누설전류 특성을 나타내었으며, 인가전압이 증가함에 따라 누설전류의 크기는 증가 하였으나, CHP 열처리 박막에 비하여 RTP 열처리 박막의 누설전류 특성이 우수하였다. 이와 같은 누설 전류 특성 차이는 열처리 시간에 의존하는 것으로 판단되며 Alonso *et al.*¹¹⁾는 ErMnO₃ 박막을 대기 중에서 열처리 시 일부의 Mn 전자가 3가에서 4가로 전이한다고 보고하였다. 따라서 본 실험에서 열처리 시간이 RTP인 경우 15분, CHP인 경우 1시간으로서 CHP인 경우가 더 많은 열처리 시간으로 인하여 Mn의 전자가 전이할 확률이 더 높으며 이러한 원인으로 ErMnO₃ 박막의 산소 공공(oxygen vacancy)이 형성되어 전기적 중성을 유지하기 위하여 전자가 발생되어 누설 전류 특성에 영향

을 주는 것으로 판단된다. 또한, Kitahata *et al.*⁹⁾는 이러한 원인으로 대기 중에서 열처리한 박막인 경우 보다 진공에서 열처리한 경우 낮은 누설전류특성을 보고하였다.

Figs. 5과 6은 CHP와 RTP로 열처리한 ReMnO₃(Re: Ho, Er) 박막의 미세구조를 관찰한 결과이다. RTP로 열처리한 ReMnO₃(Re:Ho, Er) 박막의 미세 구조가 CHP로 열처리한 박막의 미세 구조보다 균일한 결정립 크기를 나타내었으며 이 때 박막은 300 nm 두께로 균일하게 증착됨을 관찰할 수 있었다. 이러한 미세구조는 차이는 열처리 시 잔류 응력차이에 의한 원인으로써 1시간 동안 열처리한 CHP법의 박막은 많은 잔류 응력에 의해 결정립 성장이 균일하게 성장하지 못하였기 때문이다.¹⁰⁾ Yoo *et al.*⁸⁾ 보고에 의하면 YMnO₃ 박막을 RTP와 CHP로 열처리한 경우 RTP에서는 강유전체 박막과 기판 사이의 자연 산화층인 SiO₂ 층이 3 nm 두께로 형성하였고 CHP로 열처리한 경우 SiO₂ 층이 7 nm 두께로 형성되어 SiO₂ 층 감소에 RTP 공정이 효과적임을 보고하였다. 또한, Si 기판과 자연 산화층인 SiO₂ 층의 열팽창 계수는 $2.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,

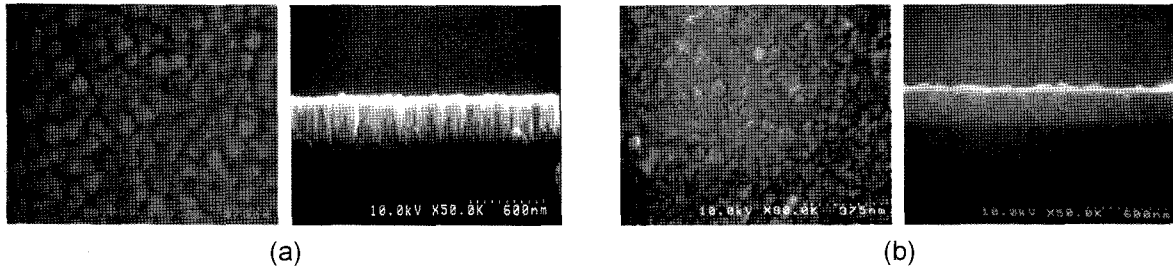


Fig. 5. FE-SEM micrographs of HoMnO₃ thin films on Si(100) deposited at 700°C for 2 h and post-annealed at 800°C by (a) conventional heat-treatment process and (b) rapid thermal process.

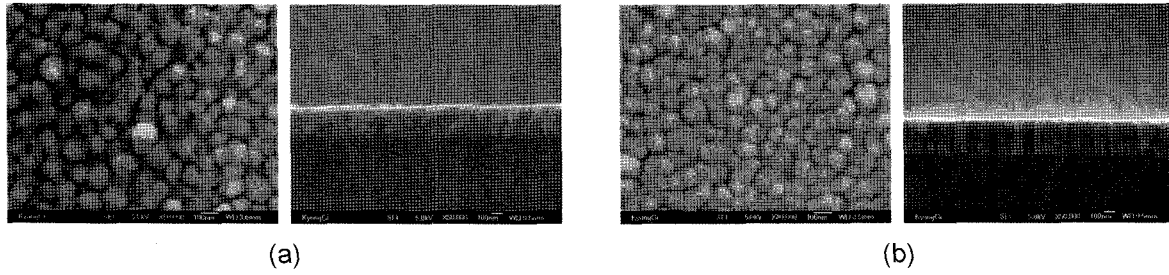


Fig. 6. FE-SEM micrographs of ErMnO₃ thin films on Si(100) deposited at 700°C for 2 h and post-annealed at 800°C by (a) conventional heat-treatment process and (b) rapid thermal process.

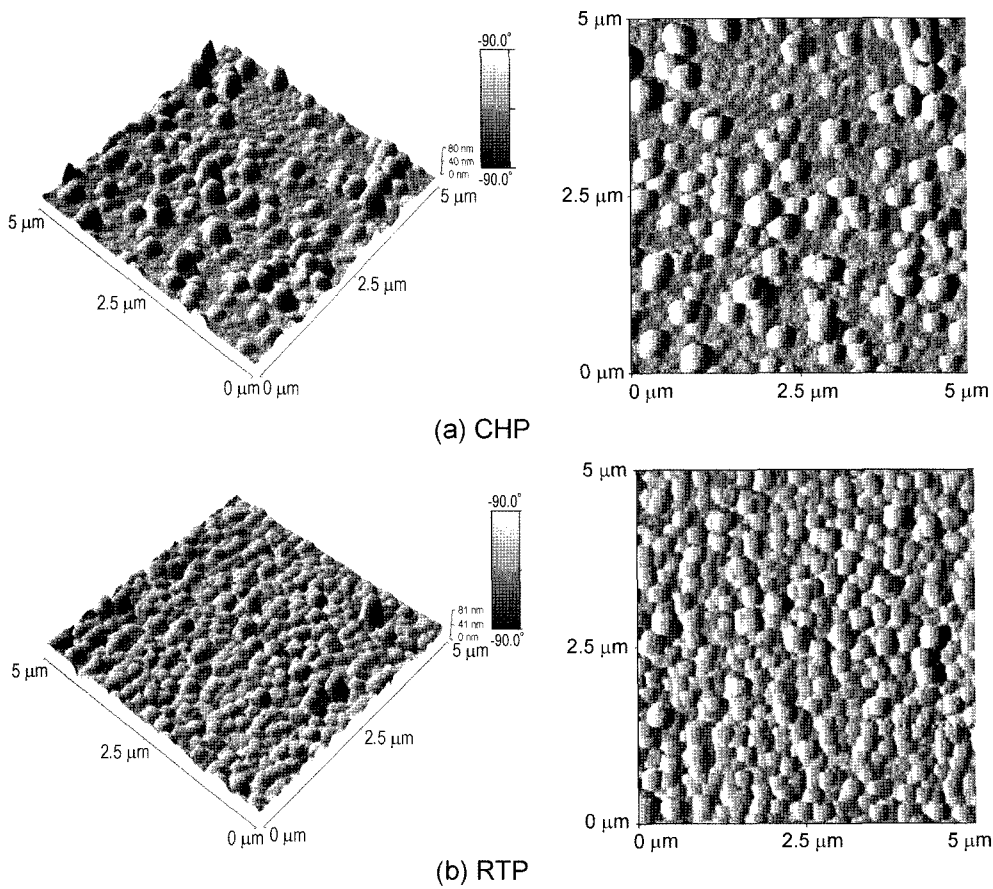


Fig. 7. Scanning Probe Microscopes of ErMnO₃ thin films on Si(100) deposited at 700°C and post-annealed at 800°C by (a) conventional heat-treatment process(800°C-1 h) and (b) rapid thermal process (850°C-15 min).

Table 2. Optimum Condition of ReMnO₃(Re:Ho, Er) Thin Films by MOCVD

Heat treatment process	HoMnO ₃		ErMnO ₃	
	CHP	RTP	CHP	RTP
Crystal system	hexagonal		hexagonal	
Deposition temperature & time	700°C (2 h)		700°C (2 h)	
Post annealing temperature	800~900°C	850~900°C	800~900°C	800~900°C
Post annealing time	60 min	5 min	60 min	15 min
Remnant polarization	136 nC/cm ² (at 800°C)	150 nC/cm ² (at 850°C)	120 nC/cm ² (at 800°C)	200 nC/cm ² (at 800°C)
Leakage current density	10 ⁻⁶ A/cm ² (at 1 V)	10 ⁻⁷ A/cm ² (at 1 V)	10 ⁻⁶ A/cm ² (at 5 V)	10 ⁻⁷ A/cm ² (at 5 V)

5.5 × 10⁻⁷/°C로써 SiO₂층과 ReMnO₃(Re:Ho, Er) 박막과의 열팽창 계수 차이로 열응력이 발생한다. 따라서, 빠른 열처리 공정의 RTP법이 CHP보다 발생하는 열응력이 적음을 알 수 있다.

Fig. 7은 ErMnO₃ 박막의 표면 거칠기를 Scanning Probe Microscope(SPM, MicroscopeTopoMetrix ACCUREX, USA)를 이용하여 관찰한 결과이다. CHP로 열처리한 경우 박막의 표면은 불규칙 하였으며 표면 거칠기 정도를 나타내는 RMS 값은 11.2217 nm로 나타났다. RTP로 열처리한 경우 CHP로 열처리한 경우보다 균일한 표면을 얻을 수 있었으며 RMS 값은 6.4759 nm로 나타났다. 또한 Kitahata *et al.*¹¹⁾는 불균일한 미세구조에서 보다 균일한 미세구조에서 더 우수한 누설 특성을 보고하였으며 이러한 결과는 본 실험과 같은 결과임을 알 수 있었다.

MFS 구조의 FeRAM에 응용할 수 있는 강유전성 ReMnO₃(Re:Ho, Er) 박막을 금속 유기 화학 증착법(MOCVD)으로 증착한 후 CHP와 RTP로 열처리하여 열처리 공정에 따른 박막의 결정성 및 전기적 특성에 대해 조사한 결과를 Table 2에 나타내었다. HoMnO₃ 박막과 ErMnO₃ 박막 모두 700°C에서 2시간 증착하여 열처리 온도 800~900°C에서 육방정계 단일상을 형성하였다. ReMnO₃(Re:Ho, Er) 박막의 강유전 특성인 잔류 분극 값은 육방정계 구조에서 분극 축인 c-축을 따라 박막의 (00l) 배향성이 클수록 높은 잔류 분극 특성을 나타내었고 누설 전류 특성은 열처리 시간 증가에 따라 Mn 전자가 변화와 미세구조에 기인하여 우수한 누설 전류 특성을 나타내었다.

4. 결 론

금속 유기 화학 증착법(MOCVD)으로 ReMnO₃(Re:Ho, Er) 박막을 Si(100) 기판 위에 700°C에서 2시간 증착한 후 800°C~950°C에서 열처리 온도 및 열처리 방법에 따른 박막의 결정성 및 전기적 특성에 대하여 조사하였다. ReMnO₃(Re:Ho, Er) 박막은 800°C에서 열처리한 경우 c-축 우선 배향성을 나타내었으나, 열처리 온도가 증가함에 따라 c-축 우선 배향성은 감소하였고 다결정질의 육방정계 상이 형성되었다. 또한, CHP(Conventional Heat-treatment Process)

로 열처리한 경우 보다 RTP(Rapid Thermal Process)로 열처리한 박막이 우수한 c-축 우선배향성을 나타내어 강유전성 이력곡선의 잔류분극값이 크게 나타내었고, 결정립 크기 및 표면 거칠기의 균일성으로 낮은 누설전류 특성을 나타내었다. HoMnO₃ 박막을 RTP법으로 800°C에서 5분 동안 열처리 시 잔류 분극(P_r)은 150 nC/cm², 누설 전류 밀도는 10⁻⁷ A/cm²(1V)이었으며, ErMnO₃ 박막은 RTP법으로 800°C에서 15분 동안 열처리 시 잔류 분극(P_r), 누설 전류 밀도는 각각 200 nC/cm², 10⁻⁷ A/cm²(5V) 값을 나타내었다.

REFERENCES

1. N. Aoki, N. Fujimura, T. Yoshimura, and T. Ito, "Formation of YMnO₃ Films Directly on Si Substrate," *J. Cryst. Growth*, **174** 796-800 (1997).
2. N. Fujimura, T. Ishida, T. Yoshimura, and T. Ito, "Epitaxially Grown YMnO₃ Film: New Candidate for Non-volatile Memory Devices," *Appl. Phys. Lett.*, **69** [7] 1011-13 (1996).
3. F. Bertaut, H. L. Yakel, W. C. Koehler, and E. F. Forrat, "On the Crystal Structure of the Manganese(III) Trioxides of the Heavy Lanthanides and Yttrium," *Acta. Cryst.*, **16** 957-62 (1963).
4. N. Fujimura, A. Shu-ichiro, A. Nobuki, and Y. Takeshi, "Growth Mechanism of YMnO₃ Film as a New Candidate for Nonvolatile Memory Devices," *J. Appl. Phys.*, **80** [12] 6497-501 (1996).
5. K. Werner and D. A. Putinen, "Cleaning Solutions Based on Hydrogen Peroxide for Use in Silicon Semiconductor Technology," *RCA Review*, **3** 187-206 (1999).
6. S. L. Miller, J. R. Schwank, R. D. Nasby, and M. S. Rodgers, "Modeling Ferroelectric Capacitor Switching with Asymmetric Nonperiodic Input Signals and Arbitrary Initial Conditions," *J. Appl. Phys.*, **70** [5] 2849-60 (1991).
7. W. S. Hu, Z. G. Liu, and D. Feng, "The Role of an Electric Field Applied During Pulsed Laser Deposition of LiNbO₃ and LiTaO₃ on the Film Orientation," *J. Appl. Phys.*, **80** [12] 7089-93 (1996).
8. D. C. Yoo, J. Y. Lee, I. S. Kim, and Y. T. Kim, "Effect of Post-Annealing on the Microstructure and Ferroelectric Properties of YMnO₃ Thin Films on Si," *J. Cryst. Growth*,

- 233 243-47 (2001).
9. H. Kitahata, K. Tadanaga, T. Minami, N. Fujimura, and T. Ito, "Ferroelectricity of YMnO₃ Thin Films Prepared via Solution," *Appl. Phys. Lett.*, **75** [5] 719-21 (1999).
 10. C. V. Thompson and R. Carel, "Stress and Grain in Thin Films," *J. Mech. Phys. Solid.*, **44** [5] 657-73 (1996).
 11. H. Kitahata, K. Tadanaga, T. Minami, N. Fujimura, and T. Ito, "Microstructure and Dielectric Properties of YMnO₃ Thin Films Prepared by Dip-Coating," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [5] 1357-60 (1998).