

졸-겔법에 의한 Ca-Modified 티탄산납 박막의 초전특성

논문
12-10-11

Pyroelectric Characteristics of Ca-Modified Lead Titanate Thin Films by Sol-Gel Processing

김행구*, 정수태**, 이종현***

(Haeng-Koo Kim*, Su-Tae Chung**, Jong-Hyun Lee***)

Abstract

Ca-modified $(Pb_{1-x}Ca_x)TiO_3$ thin films ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$ mol) were fabricated by sol-gel process in order to improve the pyroelectric characteristics of $PbTiO_3$ [PT] thin films. We obtained the crack-free thin films, and investigated the electrical and pyroelectric properties of the samples. As a result, the physical properties of PCT(10) thin films are as follows : $\epsilon_r=149$, $\tan\delta=0.08$, $T_c=449^\circ C$, $P_r=9.9\mu C/cm$, $E_c=120kV/cm$, $\gamma=2.1 \times 10^{-6} C/cmK$, $F_v=4.4 \times 10^{-10} C \cdot cm/J$, $F_D=19 \times 10^{-10} C \cdot cm/J$. Therefore PCT(10) thin films will be suitable for applications such as pyroelectric infrared detector.

Key Words(중요용어) : Pyroelectric characteristics(초전특성), γ (초전계수), F_r (전압감도의 성능지수), F_D (비검출능의 성능지수), Pyroelectric infrared detector(초전 적외선 검출기)

1. 서 론

분극이력 현상을 나타내는 강유전체는 우수한 초전 효과, 압전 효과, 전기광학 효과 등의 특성이 있다. 특히 초전 효과를 이용한 초전형 적외선 센서는 가전용, 환경 감시용, 산업용, 군사용 등에 다양하게 사용되고 있다. 우수한 초전성을 나타내는 재료로는 TGS, $LiTaO_3$, Polyvinylidene fluoride (PVDF), $PbTiO_3$ 등의 물질군이 있는데, 현재 가장 연구가 활발한 재료로는 높은 초전계수와 낮은 유전상수를 갖으며 큐리온도가 높은 $PbTiO_3$ [PT]를 기본 물질로 한 강유전체이다. 초전형 적외선 검출소자는 두께가 얇을수록 온도 변화에 비례하는 큰 신호전압을 얻을 수 있기 때문에 시료의 두께를 얇게 제작하는 경향이 있다. 이러한 PT 박막은 벌크형 PT

에 비해 입자가 균일하고 양호한 박막을 얻을 수 있고 약 $10\mu m$ 이하의 박막에서 높은 초전특성이 나타나며^{1,2}, 소자의 저동작 전압화, 대면적화, 소자의 집적화, 소형화, 고 기능화 등이 가능하다.

최근 PT 박막의 제작법에는 CVD법, MOCVD법, 스퍼터링법 등이 사용되고 있다. PT의 스퍼터링법에 의한 박막의 연구는 Okuyama 등³과 Iijima 등⁴에 의해 행하여졌다. 이 제조법들은 고가의 장비, 복잡한 화학 반응, 높은 반응 온도, 비 동질성, 최적 특성을 위한 성분비 제어와 적합한 타겟을 만드는 것이 매우 어렵다. 특히 다성분 산화물 막을 설치하는 동안에 화학양론적으로 조성을 제어하는 것이 매우 어렵다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 최근에는 졸-겔(sol-gel)법을 많이 이용한다. 졸-겔법으로 제조된 용액은 고 순도이며 제조 공정에서의 온도와 소결 온도가 낮고 증착된 박막은 매우 순수하고 균질하다. 또한 화학양론적으로 조성을 쉽게 제어할 수 있으므로 막의 최적 특성을 구하기가 매우 쉬우며 형상이 복잡하거나 큰 기판에도 쉽게 코팅할 수 있다. 그리고 간단한 장치를 사용하므로 제조 원가가 저렴하고 박막의 재현성이 매우 양호하다. 이러한 이유 때문에 최근에는 졸-겔 스퍼터링법에 의한 강유전 박막 제조가 주목받고 있다.

한편 Ichinose 등⁵은 PT에 Ca를 첨가한 벌크형

* : 양산대학 사무자동화과
(경남 양산시 명곡동 922-2, Fax : 0523-385-2662 E-mail : hkkim@mail.yangsan.ac.kr)
** : 부경대학교 전자정보통신공학부
*** : 동아대학교 전기전자컴퓨터공학부
1999년 6월 15일 접수, 1999년 10월 1일 심사완료

세라믹스에 있어서 Ca의 첨가량이 증가할수록 초전계수는 증가하였는데 Ca의 양이 30 mol%일 때 초전계수는 약 2배 증가한다고 보고하였다. 그리고 Yamaka 등⁸⁾은 rf 스퍼터링법으로 PT에 Ca를 첨가한 (Pb,Ca)TiO₃ [PCT] 박막을 제조하였는데 Ca의 양이 30 mol%일 때 초전계수가 약 3배정도 증가함을 보고하였다. 이러한 문헌으로부터 PT에 Ca를 첨가하면 초전특성에서 매우 중요한 초전 전류가 증가함을 알 수 있다. 최근 Toewee 등⁹⁾은 졸-겔법에 의한 Ca의 첨가량에 대한 PCT 박막의 유전특성과 누설 전류특성을 보고하였다. Chewasatn 등¹⁰⁾은 크랙이 없는 PCT 박막에 대해서 연구하였는데 Ca의 양이 15 mol% 이상으로 증가하면 잔류분극이 감소함을 보고하였다. 이와 같이 일부 문헌에서 PCT 박막을 졸-겔법으로 만들어 유전특성, 분극이력특성 및 누설 전류 등은 조사되었으나 초전특성에 관한 연구는 거의 미비한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 졸-겔법으로 만든 PCT 박막의 초전특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2-1. 용액 및 박막 제조

(Pb_{1-x}Ca_x)TiO₃ 전구체 용액을 제조하기 위한 출발 원료는 lead acetate trihydrate(Pb(C₂H₃O₂)₂ · 3H₂O)와 calcium nitrate tetrahydrate(Ca(NO₃)₂ · 4H₂O) 그리고 titanium isopropoxide(Ti(OC₃H₇)₄)를 사용하였고, 용매와 촉매는 각각 2-methoxyethanol(ROH, CH₃OCH₂CH₂OH)과 질산(HNO₃) 그리고 박막의 균열을 방지하고 박막 표면의 매끈함을 향상시키기 위해 ethylene glycol(HOCH₂CH₂OH)을 사용하였다. 여기서 x는 0, 0.1, 0.2, 0.3 mol로 하였다. Pb(Ac)의 결정수와 부산물을 제거하기 위해 120℃에서 30분 동안 가열하였고, 이 용액에 titanium isopropoxide를 혼합하여 120℃에서 2시간 동안 환류한 후 반응 부산물을 제거하였다. 이때 제조된 용액은 (1-x)PbO-TiO₂이었다. 동일한 방법으로, calcium nitrate에 포함된 결정수와 부산물을 제거한 후 xCaO 용액을 제조하였다. 이들 용액과 가수분해 용액을 혼합한 후 0.25M의 PCT 코팅용 젤용액을 제조하였다. 젤용액을 ITO 유리 기판에 적하한 후 3000rpm에서 10초간 회전시킨 다음 150℃에서 2분 건조한 후, 400℃에서 2분간 열처리하였다. 이러한 과정을 10회 반복한 후 600℃에서 10분 동안 어닐링하였다. 이러한 제조 공정은 Kim 등¹¹⁾의 논문에서 자

세히 나타내었다.

2-2. 박막의 전기적 특성과 초전특성 평가

시료의 전기적 특성과 초전특성을 측정하기 위해 ITO 유리에 박막을 코팅한 후 상부전극을 부착하였다. 상부전극은 두께가 약 2600Å이고, 전극 면적은 0.25mm²인 금을 dc 마그네트론 스퍼터로 증착하여 Au/PCT/ITO의 MFM(metal-ferroelectric-metal) 구조인 capacitor를 제작하였다. 그림 1에 이러한 구조를 가진 측정용 시료의 단면을 나타내었다. 이 시료의 정전용량 C, 유전손실 tanδ, 큐리온도 T_c는 LF impedance analyzer(HP4192A)로, 분극이력 곡선은 100Hz에서 RT66A(Radiant Technologies) 강유전체 측정장치로 측정하였다. 또한 초전 전류는 승온 속도가 일정하게 조절되는 열 발생기에 시료를 넣고 온도 변화에 따른 전류의 변화를 pA meter(Keithley, 616 Digital Electrometer)로 측정하였다.

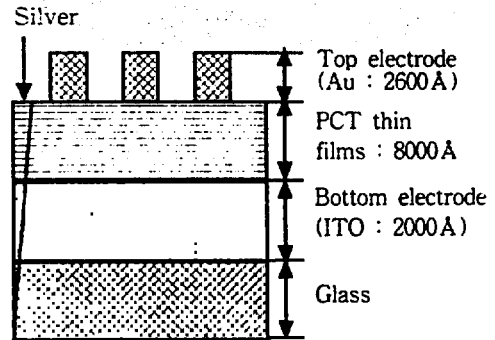


그림 1. 시료의 단면
Fig. 1. Cross section of test specimen.

3. 실험 결과 및 고찰

3-1. 박막의 미세구조와 유전특성

박막에 있어서 크랙들은 건조와 어닐링 공정에서 매우 크게 수축되므로 막의 두께는 열처리 과정에서 생긴 응력을 최소화시켜야 한다. 그러기 위해서 막은 연속적인 스핀 과정에 의해 서서히 형성시켜야 한다.

그림 2는 미세구조를 관찰하기 위해 Si 웨이퍼 위에 0.25M의 젤 용액을 10회 적층시킨 비정질 박막을

600℃에서 10분간 열처리한 $(Pb_{1-x}Ca_x)TiO_3$ 박막의 표면을 SEM으로 촬영한 사진이다. 박막 표면의 미세 구조에서 결정 입자의 크기는 다소 차이가 있지만 평균 입자의 크기를 보면, PT는 약 0.25 μm 이고 PCT(10)은 0.15~0.2 μm 이다. 입자 크기도 Ca의 첨가량이 증가할수록 감소하는 경향이다. PT의 박막 표면 (a)에서 결정 입자는 비교적 뚜렷하고 입자가 촘촘하게 분포되어 있으므로 박막은 치밀하게 형성된 것으로 생각된다. 그리고 (b), (c), (d)는 입자가 다소 작고 서로 연결된 것과 같은 산호 형태로 나타내고 있다. 또한 Ca의 첨가량이 증가할수록 미세구조는 치밀하지 못하고 기공이 많이 보였으나 미세한 크랙은 발견되지 않았다.

그림 2. PCT 박막의 SEM 사진

Fig. 2. SEM photographs of surfaces of $(Pb_{1-x}Ca_x)TiO_3$ thin films with 10 coating on Si substrate and heat-treated at 600℃ for 10min. (a) $x=0$, (b) $x=0.1$, (c) $x=0.2$, (d) $x=0.3$ mol

그림 3은 주파수가 10kHz일 때 PCT 박막에 대한 유전상수 ϵ_r 과 유전손실 $\tan\delta$ 를 나타낸 것이다. PT의 ϵ_r 은 113이고 $\tan\delta$ 는 0.04를 나타내었다. 졸-겔 법으로 만든 PT 박막에서, Toewee 등¹⁰⁾은 $\epsilon_r=105$, $\tan\delta=0.05$, Schwartz 등¹⁰⁾은 $\epsilon_r=90$, $\tan\delta=0.03$ 이라고 보고하였는데 본 실험의 PT도 이들 값과 유사함을 보였다. 그리고 Ca의 첨가량이 증가할수록 ϵ_r 과 $\tan\delta$ 는 서서히 증가하다가 Ca의 첨가량이 20

mol% 이상일 때는 비교적 크게 증가하였다. PCT 박막에서 Ca의 첨가량이 증가할수록 ϵ_r 과 $\tan\delta$ 가 증가함을 보였는데 이것은 그림 2의 SEM 사진에서 본 바와 같이 Ca의 첨가량이 증가할수록 미세 기공이 많이 생겼기 때문으로 생각된다.

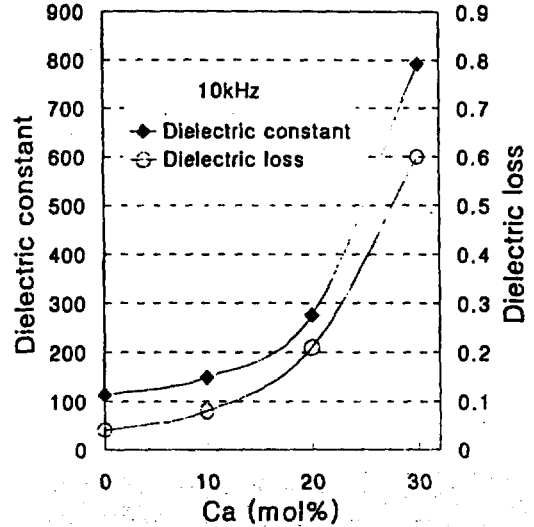


그림 3. PCT 박막의 유전특성

Fig. 3. Effect of Ca concentration on the dielectric properties of PCT thin films.

그림 4는 10kHz일 때 온도의 변화에 대한 PCT 박막의 유전상수를 나타낸 것이다. 시료에 5℃/min의 비율로 온도를 상승시켜 ϵ_r 을 측정된 결과 PT의 T_c 는 505℃, PCT(10)은 449℃, PCT(20)은 408℃, PCT(30)은 293℃를 각각 나타내었고, Ca의 첨가량이 증가함에 따라 T_c 는 약 6℃/mol%로 감소하였다. 이 선형적인 감소는 PT의 결정구조에 Ca이 비교적 규칙적으로 치환된 페롭스카이트형 구조를 나타내고 있음을 의미한다. 한편 PT의 경우 큐리점에서 ϵ_r 의 값은 약 1500 정도를 나타내었는데 이 큐리점에서의 ϵ_r 은 박막의 제작 방법, 박막 상태 등에 따라 차이가 있다¹¹⁻¹³⁾. 그리고 큐리점에서 ϵ_r 은 오히려 Ca의 첨가량이 증가할수록 증가함을 보였다. Ca의 첨가량이 증가함에 따라 온도의 증가에 대한 ϵ_r 의 증가율이 증가함은 초전 전류의 증가율에도 영향이 있을 것으로 생각된다.

그림 5는 박막의 두께가 0.8 μm 인 PCT 박막의 P-

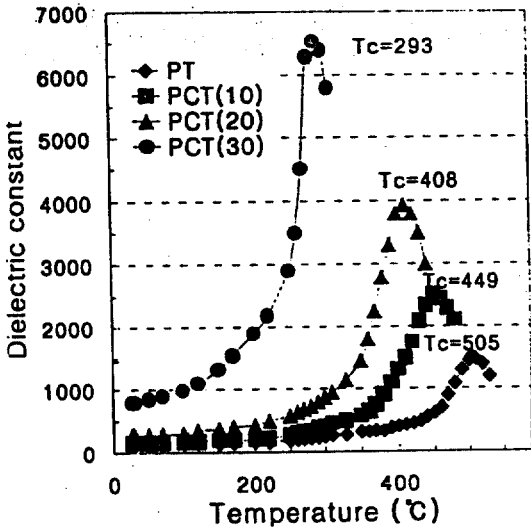


그림 4. PCT 박막의 유리온도
Fig. 4. Temperature dependence of dielectric constant of PCT thin films.

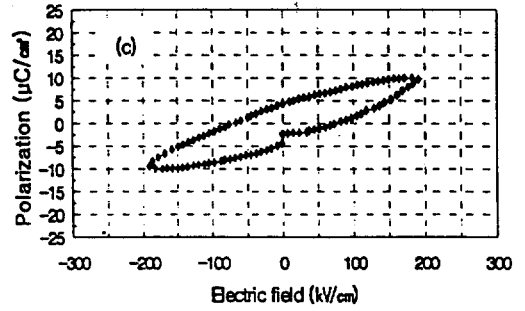
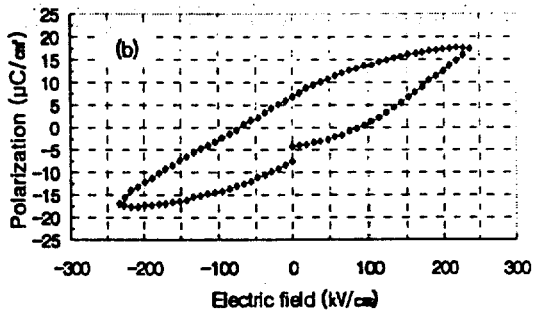
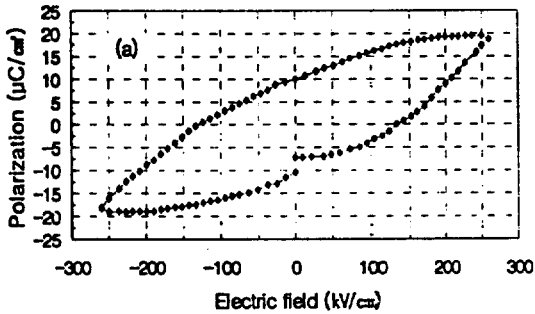


그림 5. PCT 박막의 분극이력 곡선
Fig. 5. Effect of Ca concentration on the P-E hysteresis loop of PCT thin films. (a) 0.1, (b) x=0.2, (c) x=0.3 mol

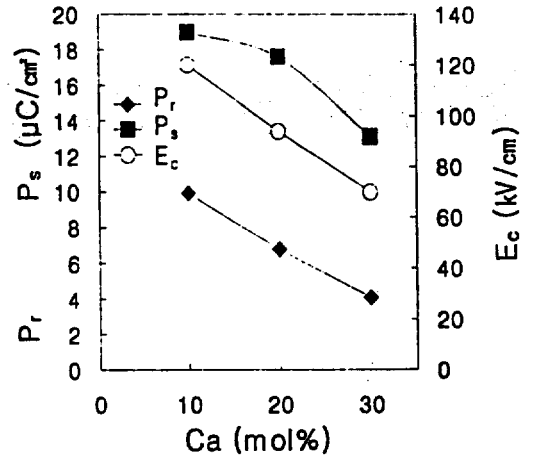


그림 6. PCT 박막의 강유전특성
Fig. 6. Effect of Ca concentration on the ferroelectric properties (P_r , P_s , E_c) of PCT thin films.

이 분극이력 곡선을 나타낸 것이고, 그림 6은 PCT 박막의 잔류분극 P_r , 자발분극 P_s , 항전계 E_c 를 나타낸 것이다. Ca의 첨가량이 10 mol%에서 30 mol%로 증가할수록 P_r , P_s 및 E_c 는 감소하였다. Yamaka 등은 스퍼터에 의한 PCT 박막에서 PCT(10) 박막의 $P_s=62\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c=99\text{kV}/\text{cm}$ 에서 PCT(40) 박막의 $P_s=17\mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c=12\text{kV}/\text{cm}$ 로 감소함을 보고하였다. 또한 Teowee 등은 졸-겔법에 의한 PCT 박막

에서 E_c 는 Ca의 첨가량이 10 mol%일 때 50kV/cm에서 Ca의 첨가량이 증가함에 따라 감소하였으며, Ca의 첨가량이 30 mol%일 때 7kV/cm이었다. 한편 P_s 는 10 mol%일 때 $3\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 에서 30 mol%일 때 $8\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 로 증가하다가 그 이상에서는 감소함을 보이기도 하였다. 본 실험에서 P_s 의 감소는 Ca의 첨가량이 증가할수록 격자상수 c/a 가 감소하기 때문이고, E_c 의 감소는 Ca의 첨가량이 증가할수록 유리온도 T_g 가 감소하기 때문으로 생각된다.

3-2. PCT 박막의 초전특성

승은 속도가 일정하게 조절되는 열발생기에 PCT 시료를 넣고 온도 변화에 따라 자발분극이 변하여 생긴 초전 전류를 측정하여 초전계수 그리고 초전 재료를 평가하는 전압감도의 성능지수와 비점출능의 성능지수 등을 구하였다.

그림 7은 상부전극의 면적이 0.25mm^2 인 PCT 박막에서 초전계수 γ 의 온도 의존성을 나타낸 것이다. 본 시료는 분극처리를 하지 않고 측정하였다. PCT 박막은 300~370K의 온도 범위에서 초전 전류를 측정하여 다음의 식으로부터 γ 를 계산하였다.

$$\gamma = I_p / (A \cdot (dT/dt)) \quad (\text{C}/\text{cm}^2\text{K}) \quad (1)$$

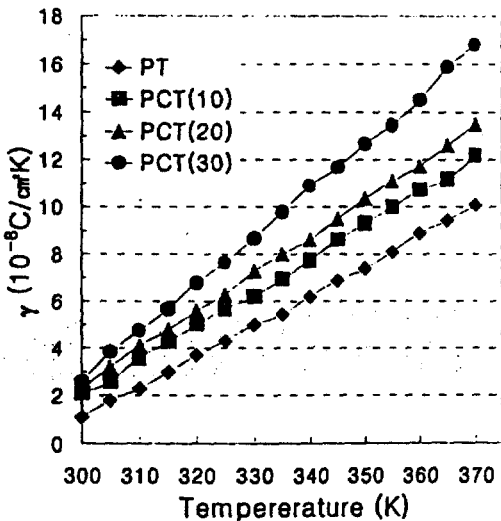


그림 7. PCT 박막의 초전계수의 온도 의존성
Fig. 7. Temperature dependence of pyroelectric coefficient of PCT thin films.

여기서 I_p 는 측정된 초전 전류(pA), A는 상부전극의 면적으로 0.25mm^2 , t는 시간(sec), T는 절대온도(K), dT/dt 는 승은 속도이다. 그리고 온도 상승률은 $1.6^\circ\text{C}/\text{min}$ 이므로 dt/dT 는 약 $38\text{sec}/\text{K}$ 이다. 온도가 실온에서 약 100°C 까지 상승할수록 γ 는 거의 직선적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 그리고 Ca의 첨가량이 증가함에 따라 γ 의 온도 증가율이 증가함을 보였다. 이것은 그림 4에서 전술한 바와 같이 Ca의 첨가량이 증가함에 따라 ϵ_r 의 온도 의존성이 증가하였기 때문이라 생각된다.

그림 8은 300K에서 Ca의 첨가량에 대한 PCT 박막의 초전계수 γ 를 나타낸 것이다. Ca의 첨가량이 증가할수록 γ 는 증가하는데 PCT(10)까지는 급격히 증가하고 그 이상에서는 완만하게 증가하는 경향을 나타내었다. PT의 경우 γ 는 $1.1 \times 10^{-8} \text{C}/\text{cm}^2\text{K}$ 이고 PCT(10)은 $2.1 \times 10^{-8} \text{C}/\text{cm}^2\text{K}$ 이었다. Ichinose 등¹⁰⁾도 PCT 세라믹스에서 Ca의 양이 10mol %일 때 γ 는 $2.2 \times 10^{-8} \text{C}/\text{cm}^2\text{K}$, Yamaka 등¹¹⁾도 스피터에 의한 PCT 박막에서 Ca의 양이 10 mol%일 때 γ 는 $2.4 \times 10^{-8} \text{C}/\text{cm}^2\text{K}$ 로 보고하였다. 따라서 본 실험의 PCT(10) 박막의 γ 도 이들 값과 거의 유사하였다. Ca의 첨가량이 증가할수록 γ 가 증가한 것은 Pb와 Ca은 동일한 2가의 원자수를 가지나 Goldschmidt의 이온반경을 고려하면 Pb의 이온반경(1.32Å)은 Ca의 이온반경(1.14Å)보다 작으므로 Ca이 치환되면서 생

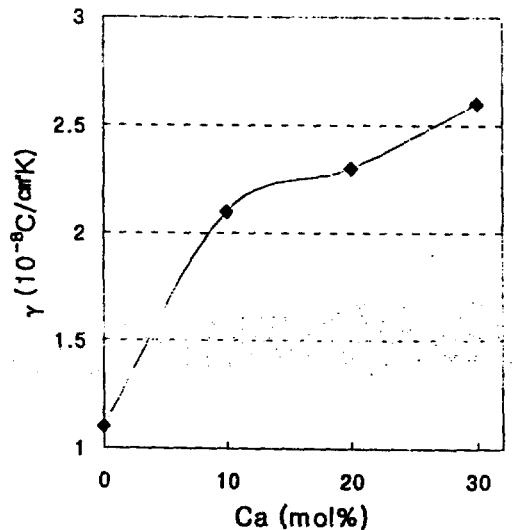


그림 8. PCT 박막의 초전계수
Fig. 8. Ca mol% dependance of pyroelectric coefficient of PCT thin films.

긴 격자의 미소 변위 때문으로 생각된다.

그림 9는 PCT 박막에서 전압감도의 성능지수 F_v 와 비검출능의 성능지수 F_D 를 나타낸 것이다. 일반적으로 초전 소자의 검지 능력을 향상시키기 위한 초전 물질에 대한 평가는 F_v 와 감도와 잡음의 비로 정의하는 F_D 로 평가한다. F_v 와 F_D 는 직접 측정값이 아니고 다음의 식으로부터 계산한 값이다.

$$F_v = \gamma / (C_v \cdot \epsilon_r) \quad (\text{C cm/J}) \quad (2)$$

$$F_D = \gamma / C_v \sqrt{\epsilon_r \cdot \tan \delta} \quad (\text{C cm/J}) \quad (3)$$

여기서 γ 는 실온에서 초전 전류(pA)를 측정하여 계산한 초전계수, C_v 는 단위 체적에 대한 열 용량 즉 체적 비열이다. ϵ_r 과 $\tan \delta$ 는 10MHz에서 측정된 값이고, C_v 는 3.2J/cm³K로 하였다. 표 1은 F_v 와 F_D 의 계산에 사용된 값들이다. 이들 평가가 큰 값을 가지려면 γ 는 클수록 좋고, C_v 와 ϵ_r 및 $\tan \delta$ 는 작을수록 좋다. 또 비검출능에 대해서는 소자의 막이 얇아야 한다. Ca의 양이 10 mol%일 때 F_v 와 F_D 는 가장 큰 값을 나타내었고 그 이상의 mol%에서는 Ca의 첨가량이 증가할수록 감소하였다. PCT(10) 박막의 F_v 와 F_D 는 PT 박막의 F_v 와 F_D 보다 각각 약 1.4배와 1.2배 더 큼 보였다. Iijima 등¹⁰의 스퍼터에 의한 PLT 박막에 있어서 La=10 mol% 조성이 초전형 적외선(IR) 검출기에 가장 적합한 물질이라고 하였다. 본 실험에서도, Ca를 첨가한 PCT 졸-겔 박막에서 계산

된 F_v 및 F_D 가 Ca=10 mol%에서 가장 높은 값을 나타내었으므로 Ca=10 mol%의 조성이 초전형 적외선 검출기에 가장 적합하리라 생각한다.

표 1. PCT 박막의 초전형 특성의 식에 사용한 값
Table 1. Values used in the equation for pyroelectric properties of PCT thin films.

Composition x in PCT	ϵ_r (10MHz)	$\tan \delta$ (10MHz)	C_v (J/cm ³ K)	γ (10 ⁻¹¹ Cm/J)
0	113	0.04	3.2	1.1
0.1	149	0.08	3.2	2.1
0.2	276	0.21	3.2	2.3
0.3	792	0.6	3.2	2.6

4. 결 론

졸-겔법을 이용하여 (1-x)PbO-TiO₂와 xCaO의 전구체 용액을 각각 만든 후 (Pb_{1-x}Ca_x)TiO₃ 졸용액을 제조하였고, 코팅용 겔용액을 ITO 유리에 스펀 코팅법으로 10회 적층하여 600℃/10min 어닐링하여 박막을 제조하였다. 여기서 x는 0, 0.1, 0.2, 0.3 mol이었다. 어닐링한 박막에 Au의 상부전극을 증착한 후 유전 특성과 초전형 특성을 다음과 같이 조사한 결과 PCT에서 Ca가 10 mol%인 조성이 초전형 적외선 센서용으로 가장 적합함을 알았다.

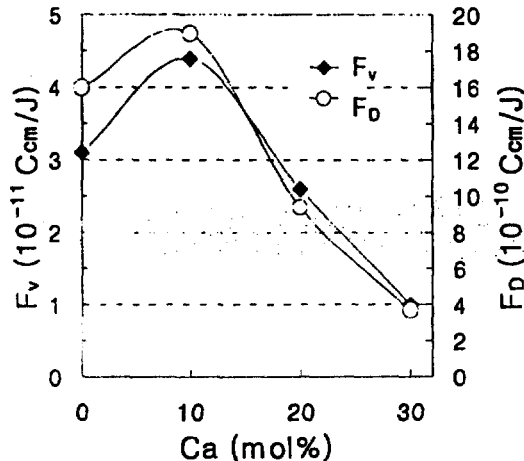


그림 9. PCT 박막의 F_v 와 F_D
Fig. 9. Effect of Ca concentration on the F_v , F_D of PCT thin films.

- 실온에서 유전상수 및 유전손실은 Ca의 첨가량이 증가할수록 커졌으며 큐리온도에서의 유전상수도 증가하였다. 그러나 큐리온도는 약 6℃/mol%로 감소하였다.
- Ca의 첨가량이 증가함에 따라 분극이력 곡선의 잔류분극 및 항전계는 모두 감소하였다.
- 실온에서 초전계수는 Ca의 첨가량이 10 mol%까지는 PT의 약 2배까지 증가하였으나 그 이상에서는 증가율이 작았다.
- 적외선 감도를 나타내는 전압감도 및 비검출능의 성능지수는 PCT(10) 박막에서 가장 높았고 PT 박막보다 각각 1.4배 및 1.2배 증가하였다.

이상의 결과로부터, 졸-겔법으로 제작한 PCT(10) 박막의 물성은 다음과 같다.

$$\epsilon_r = 149, \tan \delta = 0.08, T_c = 449^\circ\text{C}, P_r = 9.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2,$$

$$E_c = 120 \text{ kV/cm}, \gamma = 2.1 \times 10^{-4} \text{ C/cm}^2\text{K}, F_v = 4.4 \times 10^{-11} \text{ C} \cdot \text{cm/J}, F_D = 19 \times 10^{-10} \text{ C} \cdot \text{cm/J}$$

감사의 글

본 연구는 한국과학재단(KOSEF (특정) 94-0300-06-03-3)지원의 일부에 의해서 수행되었으며, 이에 감사할 드립니다.

참고 문헌

1. R. W. Whatmore, "Pyroelectric Ceramics and Devices for Thermal Infra-Red Detection and Imaging", *Ferroelectrics*, 118, p. 241, 1991.
2. M. Okuyama and Y. Hamakawa, "Preparation and Basic Properties of PbTiO_3 Ferroelectric Thin Films and Their Device Applications", *Ferroelectrics*, 63, p. 243, 1985.
3. M. Okuyama, Y. Matsui, H. Nakano and Y. Hamakawa, "Preparation of PbTiO_3 Ferroelectric Thin Film by RF Sputtering", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 18(8), p. 1633, 1979.
4. K. Iijima, Y. Tomita, R. Takayama and I. Ueda, "Preparation of C-Axis Oriented PbTiO_3 Thin Films and Their Crystallographic, Dielectric and Pyroelectric Properties", *J. Appl. Phys.*, 60(1), p. 361, 1986.
5. N. Ichinose and T. Komachi, "Synthesis of Ferroelectric $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ Single Crystals", *Proceeding of the IEEE*, p. 94, 1992.
6. E. Yamaka, H. Watanabe, H. Kimura, H. Kanaya, H. Ohkuma, "Structural, Ferroelectric and Pyroelectric Properties of Highly C-Axis Oriented $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ Thin Film Grown by Radio-Frequency Magnetron Sputtering", *J. Vac. Sci.*

- Technol.*, A6(5), p. 2921, 1988.
7. G. Toewee, K. C. Mccarthy, T. P. Alexander, T. J. Bukowski and D. R. Uhlmann, "Sol-Gel Derived $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ Thin Films", *Proc. of the Tenth IEEE Intern. Symp. on Application of Ferroelectrics*, p. 487, 1996.
8. S. Chewasatn, S. J. Milne, N. Pankurdee, L. Chotimongkol, "Sol-Gel Synthesis of Crack-Free Thin Films of Calcium Lead Titanate", *Proc. of the Tenth IEEE Intern. Symp. on Application of Ferroelectrics*, p. 597, 1996.
9. 김행구, 정수태, 이종현, "졸-겔법에 의한 $(\text{Pb}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})\text{TiO}_3$ 박막의 강유전 특성", *한국전기전자재료학회 논문지*, 11(2), p. 138, 1998.
10. R. W. Schwartz, B. A. Tuttle, D. H. Doughty, C. E. Land, D. C. Goodnow, C. L. Hernandez, T. J. Zender and S. L. Martinez, "Electrical Properties of Chemically Derived $(\text{Pb}, \text{La})\text{TiO}_3$ Thin Films", *Proc. of the IEEE*, p. 254, 1991.
11. K. Kushida and H. Takeuchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 24, p. 407, 1985.
12. J. H. Kim D. S. Paik, C. Y. Park, "Structural and Dielectric Properties of PbTiO_3 Ferroelectric Thin Film Prepared by Sol-Gel Processing", *J. Kor. Ceram. Soc.*, 30(9), p. 695, 1993.
13. N. Ichinose, Y. Hirao, M. Nakamoto and Y. Yamashita, "Pyroelectric Infrared Sensor Using Modified Lead Titanate Ceramics", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 24, p. 463, 1985.
14. 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), p. 2914, 1986.