

졸겔공정을 이용한 $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 2$) 박막제조 및 특성평가

이창민 · 고태경

인하대학교, 소재연구소, 무기재료공학과
(1997년 7월 29일 접수)

Preparation and Characterization of $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 2$) Thin Films Using Sol-gel Processing

Chang Meen Lee and Taegyung Ko

Department of Ceramic Engineering,
Institute for Advanced Materials,
Inha University

(Received July 29, 1997)

요 약

complex Bi-Sm-Ti alkoxide를 이용하여 스펀코팅으로 Pt/Ti/SiO₂/Si(100) 기판 위에 $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 2$) 박막을 700°C에서 제조하였다. X선 회절분석에 의하면, Sm 치환에 의한 결정상은 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 와 유사하였다. Sm 치환량(x)에 따른 격자상수의 변화는 x=1 조성에서 비정상적인 구조 변화가 있음을 보여주었다. 박막의 입도는 Sm 치환량이 증가할수록 0.115 μm에서 0.078 μm까지 감소하였다. 박막의 유전상수 및 잔류분극은 Sm 치환량이 증가함에 따라 감소하였고, 이는 분극에 기여하는 입체활성 이온인 Bi³⁺이 감소와 일치하였다. 하지만, 이들 값은 x=1에서 다른 치환상에 비해 비정상적으로 높은 값을 가졌다. 이러한 비정상적 거동으로 보아 x=1의 결정상은 구조에서 Sm과 Bi간에 1:1 배열질서를 가지는 것으로 생각된다. 박막은 x=2를 제외하고 모든 조성에서 강유전성을 보였다. x=2의 박막은 상유전성이었고, 이의 입자는 미립질이어서 강유전성을 나타내지 못하였다.

ABSTRACT

Thin films of $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 2$) were prepared on Pt/Ti/SiO₂/Si(100) at 700°C using spin-coating with sols derived from Bi-Sm-Ti complex alkoxides. From X-ray diffraction analysis, it was observed that Sm-substituted phases resembled ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ in structure. Variations of their lattice parameters depending on the amount of Sm-substitution showed that an anomalous structural distortion might exist at x=1. The grain sizes of the thin films decreased from 0.115 μm to 0.078 μm with increasing the amount of Sm-substitution. The dielectric constants and the remanent polarizations of the thin films decreased with increasing the amount of the Sm-substitution, which were related to decrease of the stereo-active Bi³⁺ ion contributing to polarization. However, these values were exceptionally high at x=1, compared to those of the other substituted phases. Such an anomaly suggests that the phase of x=1 has 1:1 chemical ordering between Sm and Bi in structure. The thin films of all compositions except x=2 showed ferroelectricity. The thin film of x=2 was paraelectric, whose grains were too fine to exhibit ferroelectricity.

Key words : Thin film, Spin-coating, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, Sm-substitution, Structure, Ferroelectricity

1. 서 론

비스무스계 화합물인 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 는 1949년 Aurivillius에 의하여 최초로 구조가 보고된¹⁾ 이후 자발분극의 이방성을 가지는 독특한 강유전 재료로서 전기광학, 비휘발성 메모리 등의 박막소자 응용을 위한 연구가 이루어

져 왔다.^{2,3)} $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 의 물성은 다른 페롭스카이트형 구조를 가지는 강유전성 재료들과는 달리 층상 비스무스 층이 존재하며 이 층 사이에 페롭스카이트층이 존재하는 층상형 결정구조와 밀접한 관련이 있다. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 는 단사상에 속하나 일반적으로 사방상으로 간주할 수 있으며, c축을 따라 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2-}$ 와 $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$ 의 적층구조

가 이루어져 있다.¹⁴⁻⁶⁾ Bi^{3+} 이온은 고립전자쌍을 가지면서 비대칭적인 전하를 가지는 입체활성적인 이온이다. $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 에서 Bi^{3+} 이온은 산소이온 4개와 결합하여 피라미드 형태를 이루어 비대칭적인 결합의 특징을 보여준다. 이에 비해 $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$ 층의 Bi^{3+} 이온은 주위에 12개의 산소이온과 느슨한 배위를 하여 이러한 특징이 나타나지 않는다. $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$ 의 구조단은 ABO_3 형 강유전체가 가지는 페롭스카이트형 구조와 유사하여 강유전물성과 연관된다. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 의 자발분극은 페롭스카이트형 구조단내의 산소 팔면체내 이온인 Ti^{4+} 과 구조단 중심 자리를 차지하는 Bi^{3+} 의 변이에 주로 기인하는 것으로 알려져 있다.^{5,6)}

일반적으로 페롭스카이트 구조에서는 산소팔면체 이온의 변이는 자발분극을 일으키는 주 요인이다. 이에 비해, Bi^{3+} 이온은 비대칭적인 전하분포를 갖는 입체활성 이온으로 알려져 있으나, 페롭스카이트 구조단에서 자발분극에 대한 Bi^{3+} 이온의 기여도는 알려져 있지 않다. 하지만, $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$ 층 내의 Bi^{3+} 이온자리를 비활성인 금속이온으로 치환이 가능하다면, Bi^{3+} 이온과 자발분극 혹은 이에 연관된 유전물성간의 연관성을 알아낼 수 있으며 이를 이용하여 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 의 유전물성의 개선을 모색할 수 있을 것이다. $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 층 사이의 부결자층내에 강유전성의 분극에 영향을 주는 Bi^{3+} 이온은 이온반경을 고려한다면 3가 희토류금속 이온으로 치환이 가능하다. 결정구조에서 치환 가능한 Bi^{3+} 이온 자리는 두개이며, 이들 자리에 위치하는 이온간의 치환량에 따라, (1) 페롭스카이트형 구조단에서 Bi의 양과 (2) Bi^{3+} 및 치환이온간의 배열절서가 달라질 것으로 예상된다.

본 연구에서는 $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 2$) 화합물의 박막을 제조하여, Sm 치환량에 따른 구조변화와 유전물성의 변화를 조사하고자 하였다. 치환이온으로 Bi^{3+} 이온(1.11 Å)과 크기가 비슷하지만, Bi^{3+} 와는 달리 구형의 전하분포를 갖는 Sm^{3+} 이온(1.09 Å)을 선정하였다. 이로써, 치환에 있어 이온반경의 차이에 의한 구조변형을 최소화하면서, 비대칭적인 전하이온인 Bi^{3+} 양이 감소함에 따라 일어나는 전기적 물성의 변화를 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0.0, 0.5, 1.0, 1.5$ 및 2.0)의 박막을 제조하기 위하여 alkoхide를 전구물질로 하는 졸겔공정을 이용하였다. Fig. 1은 실험 공정도이다. alkoхide를 이용한 졸겔공정은 Desu 등⁷⁾, Toyoda & Payne⁸⁾, Toyoda 등⁹⁾에 의하여 보고되어 있다. 전구물질의 제조는 다음과 같이 진행되었다. 70~90°C 온도에서 $\text{Bi}(\text{OAc})_3$ 와 $\text{Sm}(\text{OAc})_3$ 를 함께 빙초산으로 용해시켜

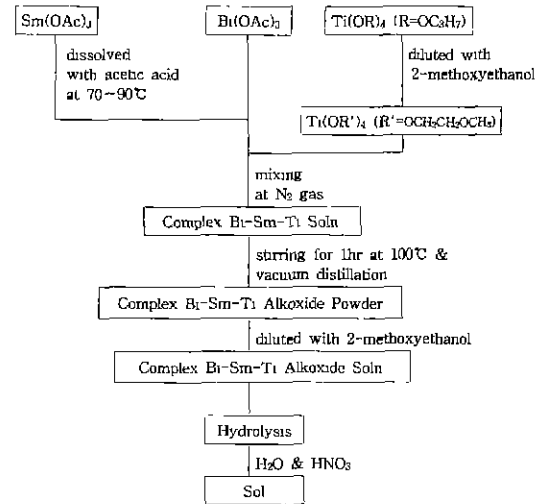


Fig. 1. Experimental procedure for the preparation of Bi-Sm-Ti sols.

Bi-Sm 초산염:빙초산이 무게 비로 1:4인 용액을 만들었다. 그리고, Ti isopropoxide 용액을 일정량 취하여 2-methoxyethanol에 희석시킨 후에 2-methoxyethanol의 비등점(125°C)보다 낮은 온도인 100°C에서 1시간동안 알코올교환 반응시켜, Ti의 2-methoxyethoxide 용액을 준비하였다. Bi-Sm 초산염 용액과 Ti alkoхide 용액은 질소분위기 하에서 100°C 온도에서 1시간동안 혼합시킨 후, 진공 건조시켜 complex metal alkoхide 분말을 만들었다. 이 분말을 2-methoxyethanol로 0.04 M 용액이 되도록 희석시켜 alkoхide 용액을 얻었다. 이 용액의 일부를 취하여 적외선분광분석기(BIO-RAD, FTS-165)로 초산기와 alkoxy기 간의 결합을 확인하였다. 이때 측정조건은 분해능 8 cm^{-1} , 측정범위 400~4000 cm^{-1} , 주사횟수 40회이었다.

합성된 complex metal alkoхide 용액은 물과 질산으로 이루어진 용액을 이용하여 가수반응시켜 졸용액을 만들었다. 가수분해 용액 중 질산(HNO_3)의 물에 대한 몰비는 $r_c(\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O})=1/52$ 였으며, alkoхide의 조성에 따라 물의 몰비 $r_w(\text{H}_2\text{O}/\text{complex metal alkoхide})$ 는 3~7로 하였다. 덧붙여, 졸용액의 일부를 취하여, 용매로 사용된 2-methoxyethanol의 비등점(125°C)보다 5°C 낮은 온도인 120°C에서 24시간동안 건조시켜 겔분말을 만들었다.

Pt/Ti/SiO₂/Si(100) 기판 위에 졸용액을 점적하여, 스핀코팅, 건조, 중간열처리 및 결정화를 위한 열처리 단계를 거쳐 박막을 제조하였다. 박막제조 공정도는 Fig. 2에 나타내었다. 졸용액의 점적에서는 0.2 μm 필터가 장착된 주사기가 사용되었다. 회전코팅은 3000 rpm의 회전속도에서 졸용액을 점적한 후 30초간 유지하는 것

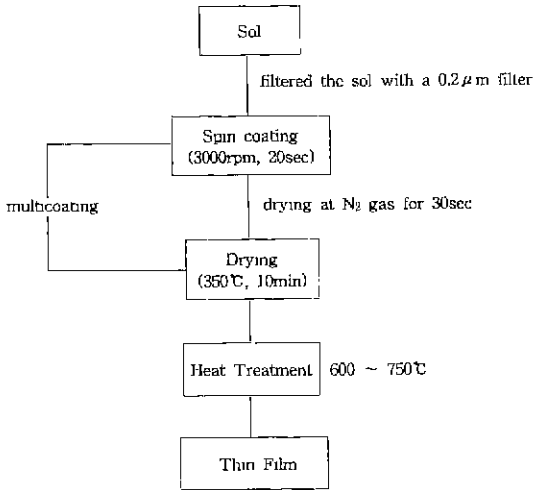


Fig. 2. Experimental procedure for the preparation of $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 2$) thin films.

으로 하였다. 코팅으로 얻은 박막은 질소 분위기 중에서 30초간 실온에서 건조시키고, 유기물의 분해 및 이로 인한 균열을 방지하기 위하여 350°C에서 10분간 중간 열처리되었다. 원하는 두께의 박막을 얻기 위하여 이 과정을 5회 반복하였다. 결정질 박막은 중간 열처리로 얻은 박막을 일정한 온도로 유지된 고온로에 직접 삽입시켜 1시간 동안 열처리하여 얻어졌다. 그리고, 유기물 분해 온도 및 열처리 온도의 설정하기 위하여 질분말의 열분석(TGA-DTA)을 하였다. 열분석은 Dupont SDT 1500를 이용하여, 50~900°C 온도범위에서 승온속도 및 냉각속도를 10°C/min 조건에서 수행되었다.

열처리된 $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 2$) 화합물의 상형성과 Sm 치환량(x)에 따른 구조변화를 알아보기 위하여 분말과 박막 X선 회절실험을 수행하였다. 분말시료는 각 조성의 질분말을 승온속도 5°C/min로 하고 700°C에서 1시간 동안 유지하여 열처리하여 얻었다. 분말 X선 회절분석의 경우 Philips PW-1710 X선 회절분석기를 사용하였으며 X선원은 단색 $\text{Cu K}\alpha$ 이었다. 측정조건으로 가속전압 및 전류는 각각 40 kV, 25 mA로, 주사속도: 0.085°/sec, 주사범위 2θ: 10~60°이었다. 박막 X선회절분석의 경우 Philips PW-3020 X선 회절분석기를 사용하였으며, 측정조건으로 가속전압 및 전류는 각각 40 kV, 40 mA로, θ각도는 1.5°, 주사속도는 0.08 2θ/sec, 주사범위는 2θ: 10~60°이었다.

박막의 미세조직을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(Hitachi X-650)을 이용하였다. 입자크기는 주사 전자현미경 사진으로 부터 선교차법으로 계산되었다. 박막 두께는 ellipsometer (PLAS MOS, SD2302)를 이용하

여, 박막중심에서 가장자리까지 세부분으로 나누어 측정되었다. 전기적 물성을 측정하기 위하여, 하부전극은 기판에 형성된 Pt로 하고, 상부전극으로 가립판을 사용하여 $\Phi 0.5$ mm 크기로 Al을 진공증착하여 MIM 박막구조를 만들었다. 여기에 임피던스 분석기(HP 4192A)를 이용하여 주파수 1 kHz~1 MHz를 가하여 박막의 유전상수와 유전손실을 구하였다. 그리고, RT66A를 사용하여 최대 교류전계 111 kV/cm 까지 인가하여 박막의 P-E 곡선을 얻었고, 이로부터 잔류분극값(Pr)과 항전압(Ec)을 계산하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 적외선분광(FT-IR)분석

전구체로 합성된 complex metal alkoxide에 대하여

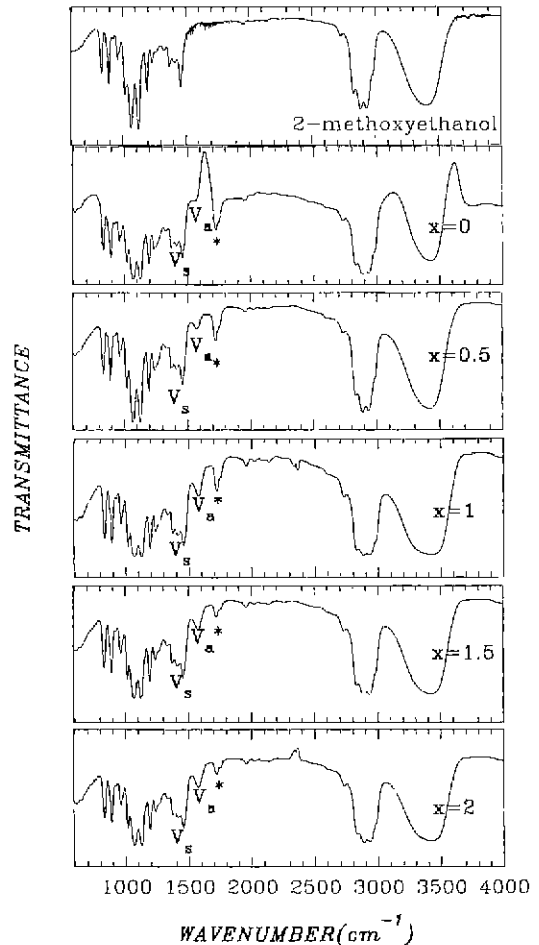


Fig. 3. FTIR spectra for $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_3\text{-complex alkoxide}$ ($x=0-2$) powders dissolved in 2-methoxyethanol.

적외선 분광분석으로 금속 초산염과 Ti alkoxide 간의 결합 여부를 조사하였다. Fig. 3은 각 조성별로 얻은 적외선흡광 곡선이다. Lakeman 등¹⁰⁾은 금속 초산염과 용매인 2-methoxyethanol과의 반응에서 여러 형태의 금속-유기물의 리간드형성에 따라 특성피크인 COO-의 신축대칭진동(V_s)과 신축비대칭진동대(V_a)간의 주파수 차이(Δ)가 일어난다고 하였다. Toyoda & Payne⁸⁾과 Francis & Payne¹¹⁾은 이를 이용하여 전구체 혹은 졸겔에서 금속과 유기물간의 리간드 형성여부를 조사하였다. Lakeman 등에 따르면, $\Delta=144$ 를 기준으로 하여, 측정된 값이 보다 클 때는 단가지형(I), 보다 작을 때는 쌍가지형(II)이 이루어지며, 그리고 기준값과 같을 때는 다리 리간드(III)가 만들어진다.

본 연구에서 전구체 complex metal alkoxide의 진동대는 2-methoxyethanol의 것 과 중복되었지만, 유기물의 리간드 형성을 나타내는 COO- 신축대칭진동과 신축비대칭진동에 해당하는 흡수대, 초산기와 2-methoxyethoxy 기간의 ester화 반응에 의한 결합을 나타내는 진동대(*)가 존재하였다. 조성 $x=0$ 인 전구체의 경우 $V_a=1563\text{ cm}^{-1}$, $V_s=1412\text{ cm}^{-1}$ 이었으며, 두 진동대의 주파수차이(Δ)는 약 151이었다. 그리고 ester화 반응에 기인하는 진동대(*)는 약 1724 cm^{-1} 이었다. 따라서, 합성된 전구체에서는 유기물과 금속간의 반응이 이루어져 단가지형 리간드를 형성하고 있음을 알 수 있었다. Sm 치환 조성에서는 $V_a=1573\sim 1576\text{ cm}^{-1}$, $V_s=1409\sim 1411\text{ cm}^{-1}$ 가 관측되었으며, Δ 는 $164\sim 167$ 범위이었다. 그리고 ester화 반응에 해당하는 진동대(*)는 약 1723 cm^{-1} 에 위치하였다. 따라서, Sm으로 치환된 경우에도 금속과 유기물 사이에 반응이 일어나서 단가지형 리간드가 형성됨을 보여주었다. 덧붙여, 치환 조성인 전구체에서 관측된 약 1723 cm^{-1} 부근의 진동대는 초산기와 alkoxy기 간의 결합에 해당된다.

3.2. 열분석

Fig. 4는 유기물 분해온도와 결정화 및 상전이 온도를 알기 위하여 얻은 열분말에 대한 열분석의 결과이다. TG에 의하면 약 350°C 온도까지 열처리되었을 때 열분말중에 내포되어있던 대부분의 유기물은 완전히 분해되었으며 350°C 이상의 온도에서 더 이상의 중량감소는 일어나지 않았다. 이 결과에 의하면 $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 2$) 박막제조 시에 매 코팅주기마다 코팅된 막층의 유기물을 제거하기 위해서 350°C 온도에서 중간 열처리하는 것이 필요하였다. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 의 DTA 곡선에서 열분말은 약 $300\sim 333^\circ\text{C}$ 온도범위에서 유기물의 분해반응에 해당하는 발열곡선을 보여주었다. 그리고, 약 551°C 에서 발열곡선과 이어서 약 641°C 에서 흡열곡선이 관측되었

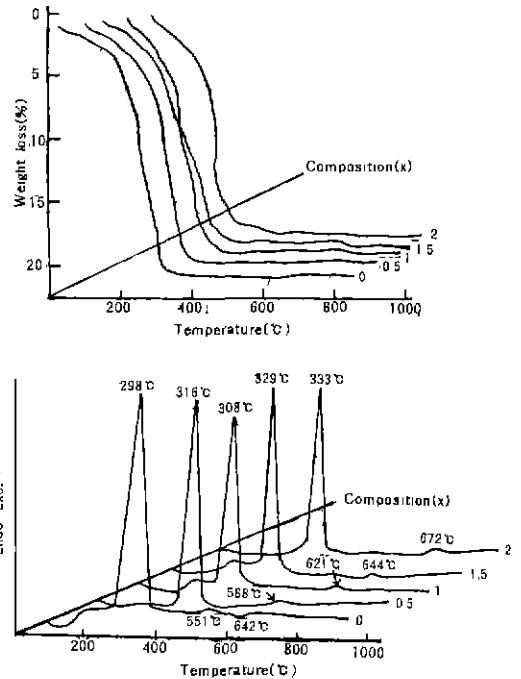


Fig. 4. TGA(upper) & DTA(lower) curves of $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0.2$) dried gels.

다. 전자는 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 의 결정화 온도에 해당되며, 후자는 사방정에서 정방정으로의 상전이에 해당된다.¹²⁾ 이 상전이 온도는 알려진 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 의 큐리점 675°C ^{12,13)}에 비하여 낮았으나, 연속된 재가열 측정에서는 674°C 에서 상전이에 해당하는 온도가 관측되었다. 이 Sm 치환된 조성의 경우는 결정화 거동에 해당하는 곡선이 Sm 치환량이 증가함에 따라서 그 결정화 온도가 함께 증가하는 현상이 보였으나, 상전이에 해당하는 곡선은 뚜렷하게 나타나지 않았다.

3.3. X선회절분석

3.3.1 분말분석

Fig. 5는 $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 2$) 조성의 분말시료에 대한 X선 회절도이다. $x=0$ 조성인 즉 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 분말의 경우 결정도가 양호한 단상의 화합물이 형성되었음을 알 수 있었다. Sm 치환상에서는 $x=0.5$ 과 $x=1$ 에서 미량의 pyrochlore상이 존재하였으나 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 와 유사한 구조를 가지는 화합물이 형성된 것으로 생각된다. $x=1.5$ 와 $x=2$ 조성의 경우에서는 Sm 치환량이 증가할수록 회절선의 세기는 감소하고 회절선의 폭이 넓어졌다. 이러한 현상은 입자의 미립화 혹은 결정도의 감소에 기인하는 것으로 추정된다.

각 화합물의 격자상수는 각 회절선의 면지수(사용된

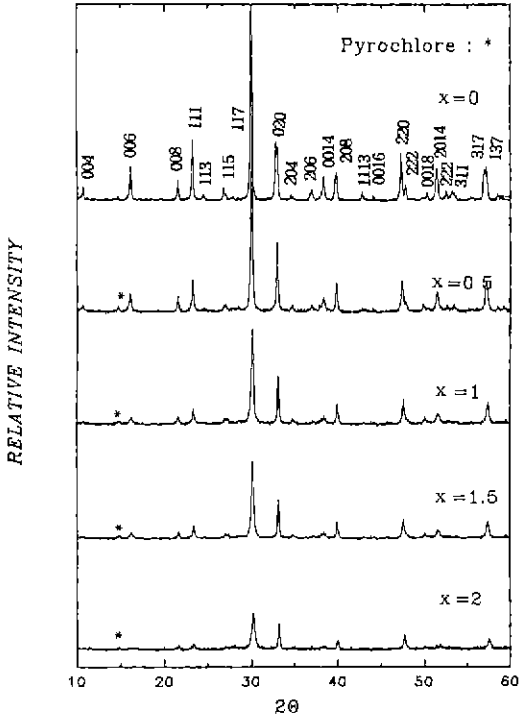


Fig. 5. XRD patterns of $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Tl}_3\text{O}_{12}$ ($x=0-2$) powders heat-treated at 700°C for 1hr.

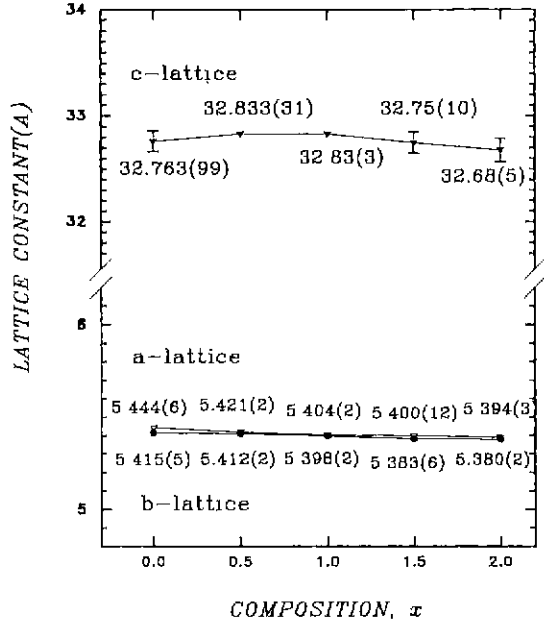


Fig. 6. Lattice constants of $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Tl}_3\text{O}_{12}$ ($x=0-2$) powders heat-treated at 700°C for 1hr; () represents an estimated error.

면지수)와 면간 거리 값을 이용하여 최소자승법으로 계산되었다. Fig. 6은 Sm 치환량에 따른 격자상수의 변화를 보여준다. 전반적으로, a 및 b 격자상수의 변화는 거의 없었지만, Sm 치환에 따라 격자상수는 다소 작아지는 경향을 보여주었다. 하지만, 조성 $x=1$ 에서는 a 및 b 격자상수가 서로 비슷하여졌다. c 격자상수는 Sm 치환에 따라 증가하였지만, $x=1$ 을 기점으로 감소하였다. 특히, a 및 b 격자상수 간의 차이는 사방상에서 정방상으로 변형정도와 관련된다. 그리고, Bi 및 Sm 조성비가 1:1인 경우 다른 조성비와는 달리 페롭스카이트층에서 두 개의 Bi 자리를 Bi와 Sm이 하나씩 나누어 차지할 수 있다. $x=1$ 에서 관측되는 비정상적인 격자변형은 Sm 치환에 의한 Bi 및 Sm 간의 무질서 배열에서 규칙적인 배열로의 상전이와 연관되는 것으로 예상된다. 앞으로, 이에 대하여 보다 자세한 결정학적인 연구가 요구된다.

3.3.2. 박막분석

Si(100)기판 위에 형성된 $\text{Bi}_4\text{Tl}_3\text{O}_{12}$ 박막은 최적 열처리 온도를 설정하기 위하여 $600\sim 750^\circ\text{C}$ 에서 50°C 간격으로 열처리시킨 후 이에 대하여 X선 회절분석하였다. Fig. 7은 이로부터 얻은 X선 회절도이다. 600°C 에서 1시간 열처리한 박막에서는 결정화가 뚜렷하게 일어났음을 알 수 있었고 $2\theta=12^\circ$ 와 15° 부근에서 pyrochlore상이

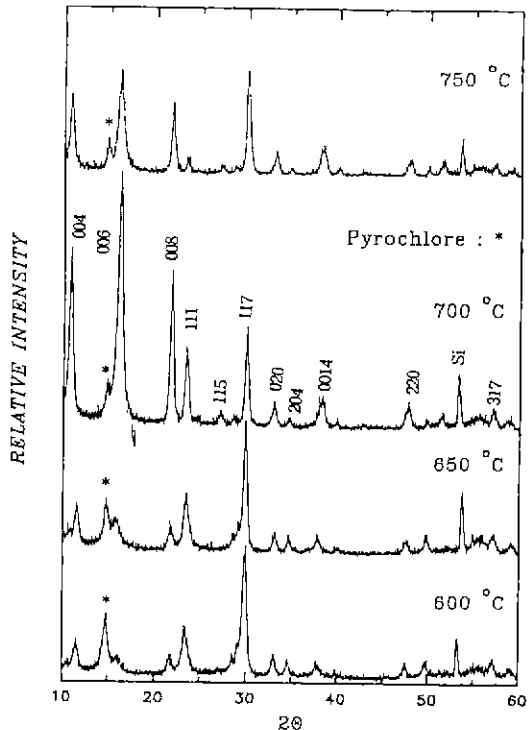


Fig. 7. XRD patterns of $\text{Bi}_4\text{Tl}_3\text{O}_{12}$ thin films on Si(100) ; heat-treated at various temperatures for 1hr.

$\text{Bi}_4\text{Tl}_3\text{O}_{12}$ 상과 함께 나타났다. 650°C 에서 열처리한 박막에서는 pyrochlore상의 회절선들의 세기가 차츰 감소하였고, $\text{Bi}_4\text{Tl}_3\text{O}_{12}$ 상의 회절 선들의 세기가 점점 증가하는 경향이 있었으며, 001 회절선의 세기가 증가하였다. 700°C 에서 열처리한 박막은 pyrochlore상이 많이 감소하는 것을 보여주었고, c축 방향으로 입자 배향성을 나타냈다. 열처리를 750°C 에서 한 박막에서는 c축 방향으로 입자 배향성이 있었지만, 다시 pyrochlore상이 다시 증가하는 것이 관측되었다. 이는 Si(100) 기판 위에 rf 스퍼터링법으로 제조한 박막에서 c축 배향성의 발달을 관측한 Wu¹⁴⁾의 결과와 잘 비교된다. 본 연구에서 c축으로 우선배향된 원인은 $\text{Bi}_4\text{Tl}_3\text{O}_{12}$ 의 격자상수($a=5.444\text{\AA}$, $b=5.415\text{\AA}$)와 비슷한 격자상수를 가지는 Si($a=5.4308\text{\AA}$) 기판에 의한 영향일 것으로 생각된다.

Pt/Tl/SiO₂/Si(100) 기판 위에 형성된 $\text{Bi}_4\text{Tl}_3\text{O}_{12}$ 박막은 열처리 온도에 따라 결정화 거동의 차이를 나타내었다. Fig. 8은 이들 박막에 대한 X선 회절도이다. 박막은 650°C 에서부터 700°C 까지 영역에서 열처리되었다. 650°C 에서 열처리한 박막에서는 상당한 pyrochlore상이 $\text{Bi}_4\text{Tl}_3\text{O}_{12}$ 와 함께 존재하였다. $2\theta=15^\circ$ 부근의 pyrochlore의 회절선을 제외한 나머지 회절선들은 $\text{Bi}_4\text{Tl}_3\text{O}_{12}$ 에 해당하는 것으로 좋은 결정도를 나타내는 비교적 날카로운 폭선이었다. 670°C 에서 열처리한 박막에서는 pyrochlore상은 없어지지 않았지만 그 양이 감소하는 경향을

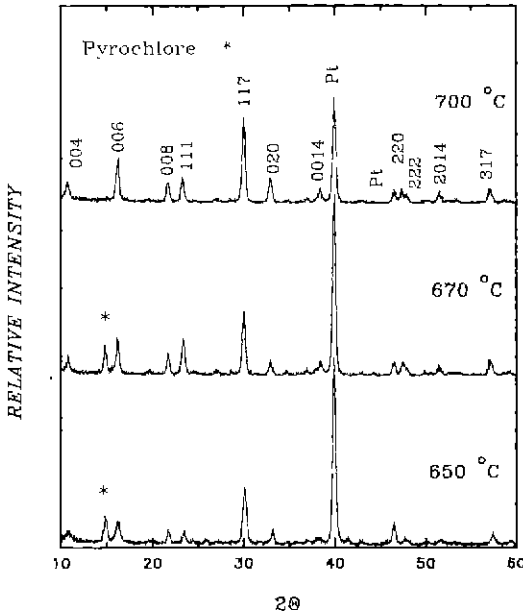


Fig. 8. XRD patterns of $\text{Bi}_4\text{Tl}_3\text{O}_{12}$ thin films on Pt/Tl/SiO₂/Si(100); heat-treated at various temperatures for 1hr.

요약회지

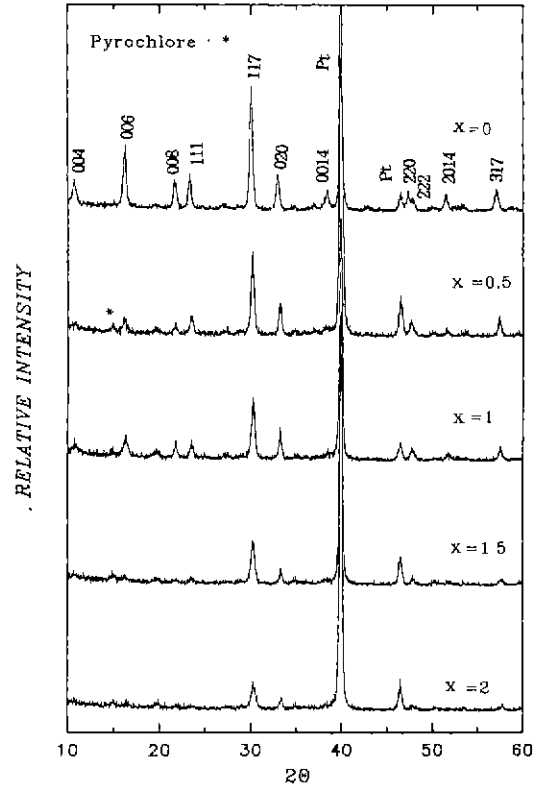


Fig. 9. XRD patterns of $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Tl}_3\text{O}_{12}$ ($x=0-2$) thin films on Pt/Tl/SiO₂/Si(100); heat-treated at 700°C for 1hr.

볼 수 있었다. 700°C 에서 열처리에서 박막은 pyrochlore상이 없는 단상의 $\text{Bi}_4\text{Tl}_3\text{O}_{12}$ 으로 이루어질 수 있었다. 하지만 이 박막은 Si(100)기판 위에서와 같이 입자 배향성을 보여주지 않았다.

치환조성의 경우 Pt/Tl/SiO₂/Si(100) 기판 위에 바로 박막을 만들었고, 이들 박막에 대한 열처리는 700°C 에서 1 시간 하였다. Fig. 9는 이들 박막의 X선 회절도이다. $\text{Bi}_4\text{Tl}_3\text{O}_{12}$ 인 $x=0$ 조성의 경우 양호한 결정도를 가지는 단일상을 얻었다. Sm으로 치환된 조성들의 경우, Fig. 5에서와 마찬가지로 Sm 치환량이 증가함에 따라서 회절선의 세기가 작아지는 경향을 보여주었다. 치환 결정상의 박막에서는 미량의 pyrochlore가 존재하였지만 전반적으로 $\text{Bi}_4\text{Tl}_3\text{O}_{12}$ 와 유사한 결정상이 생성되었음을 알 수 있었다.

3.4. 박막의 입도 및 두께

Fig. 10과 11에 각각 Pt/Tl/SiO₂/Si(100) 기판 위에서 형성된 $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Tl}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 2$) 박막의 주사전자현미경사진과 평균 입도를 각 조성별로 나타내었다. Fig.

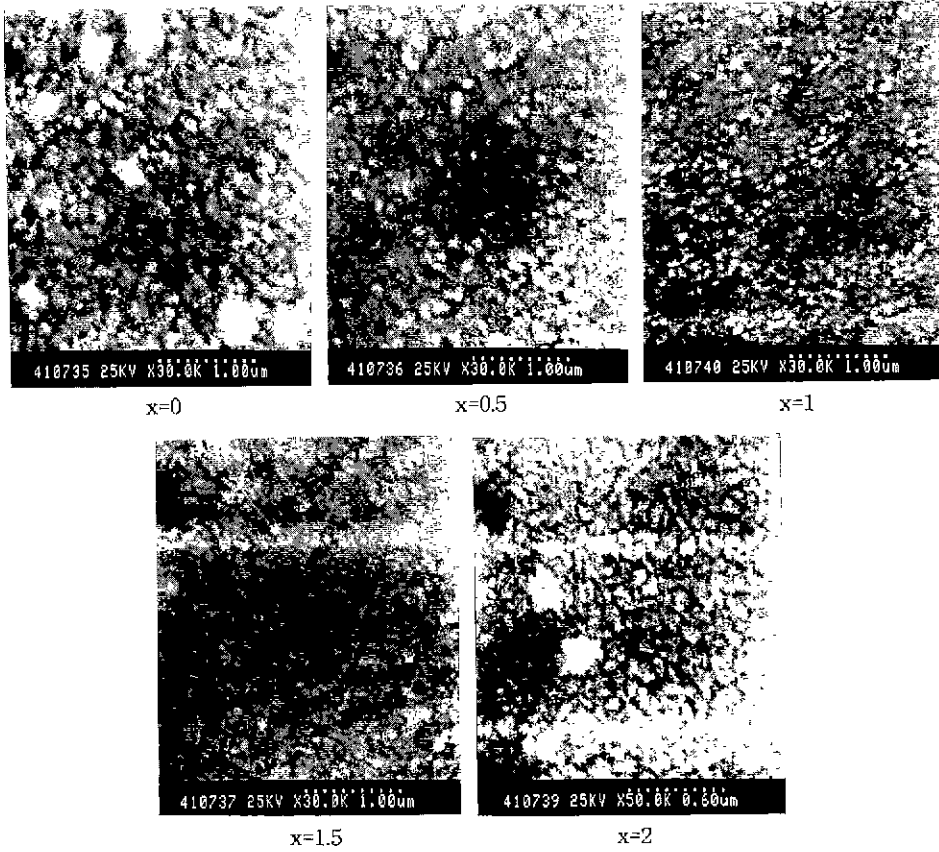


Fig. 10. SEM micrographs of $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0-2$) thin films on Pt/Pt/SiO₂/Si(100); heat-treated at 700°C for 1hr.

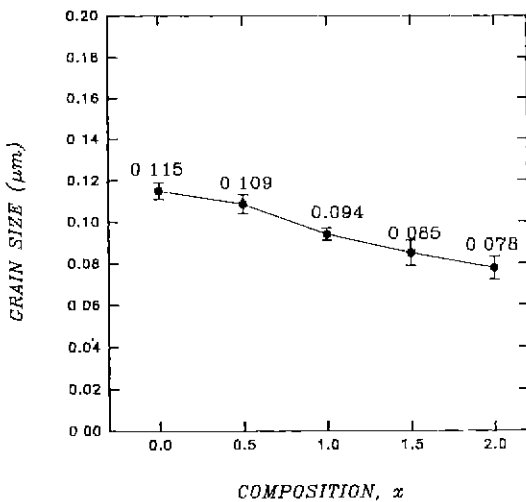


Fig. 11. Variation of the grain sizes of $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0-2$) thin films on Pt/Ti/SiO₂/Si(100); heat-treated at 700°C for 1hr.

10에서 보여주듯이 박막의 입자형태는 구형이며, 입자 크기는 비교적 고른 분포를 하고 있으며, 박막에서 균열이 없었다. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 의 입도는 $\sim 0.115 \mu\text{m}$ 이었다. 이 값은 Desu 등⁷⁾과 Toyoda 등⁹⁾이 보고한 alkoxide를 이용한 졸겔 공정으로 얻은 박막의 입도에 비해 비교적 작았다. Desu 등은 700°C에서 2시간 열처리하여 약 $0.3 \mu\text{m}$ 크기의 입자를 얻었고, Toyoda 등은 700°C에서 1시간 동안 열처리한 결과로 약 $0.2 \mu\text{m}$ 의 입도를 얻었다. 이러한 입도의 차이는 사용된 졸용액의 특성 및 열처리 공정의 차이에 크게 관련된 것으로 생각된다. 덧붙여, 본 연구에서 사용한 졸용액은 농도가 0.04 M로, 이들 연구자가 사용한 용액 농도 0.05 M에 비해 다소 낮았다.

Sm 치환상에서는 치환량이 증가함에 따라서 입도가 감소하였다. $x=2$ 조성의 경우 입자크기는 약 $0.078 \mu\text{m}$ 로 가장 작았다. 열분석에서는 Sm 치환량이 증가됨에 따라 결정화가 이루어지는 온도는 높아지는 것으로 나타났다. 결정화 온도가 열처리온도에 가까워지면, 핵생성이 보다 갑작스럽게 일어날 수 있다. 이는 박막의

열처리에서 구성 입도를 보다 작아지게 하는 요인이었을 것으로 생각된다.

Pt/Ti/SiO₂/Si(100)기판 위에서 형성된 Bi_{4-x}Sm_xTi₃O₁₂(0≤x≤2) 박막의 두께는 Bi₄Ti₃O₁₂의 경우 737 nm (±6 nm), Sm 치환의 경우 치환량에 따라 다르나, 446(±1 nm) ~ 504(±1 nm) 범위내에 있었다. 박막두께는 전표면 (1.5×1.5 cm²)에 걸쳐서 약 ±6 nm 편차 이내로 균일하였다.

3.5. 박막의 유전물성

Bi_{4-x}Sm_xTi₃O₁₂(0≤x≤2) 박막의 주파수변화 따른 유전상수 및 유전손실 값을 Fig. 12에 나타내었다. Bi₄Ti₃O₁₂의 경우 1 kHz의 주파수 영역에서 부터 1 MHz의 주파수 영역까지 유전상수와 유전손실값은 거의 비슷한 값을 가졌다. Sm 치환 조성의 경우에서도 1 kHz~1 MHz에서 유전물성은 주파수에 따라 크게 차이 나지 않았다.

Fig. 13은 Bi_{4-x}Sm_xTi₃O₁₂(0≤x≤2) 박막의 Sm 치환량에 따른 유전상수의 변화이다. 1 kHz에서 Bi₄Ti₃O₁₂의 유전상수는 169이었다. alkoxide를 이용한 졸겔공정으

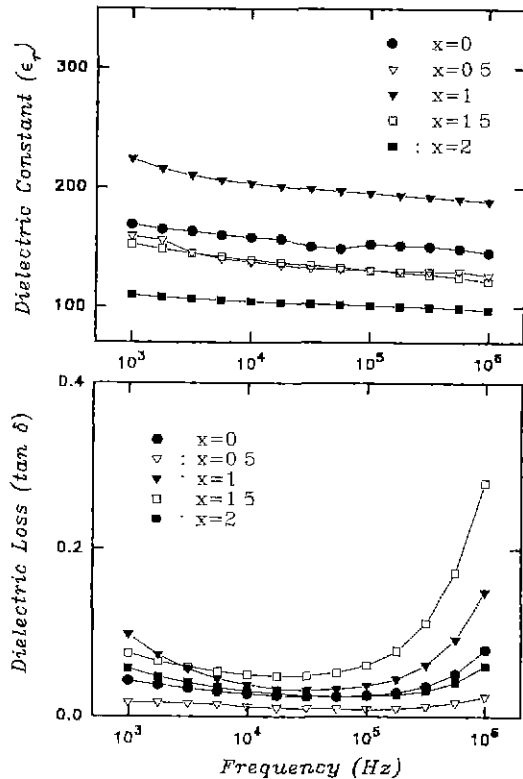


Fig. 12. Dielectric constants and dielectric losses of Bi_{4-x}Sm_xTi₃O₁₂(x=0-2) thin films on Pt/Ti/SiO₂/Si(100); heat-treated at 700°C for 1hr.

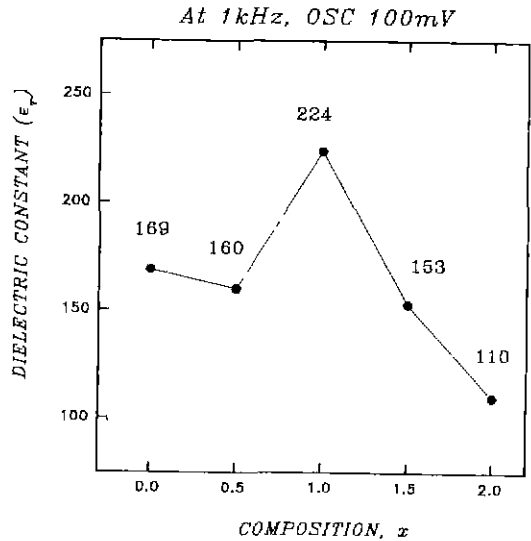


Fig. 13. Variation of the dielectric constants for Bi_{4-x}Sm_xTi₃O₁₂(x=0-2) thin films.

로 얻은 박막에 관한 기존 연구에서는 입자 배향성을 가진 박막인 경우⁹⁾ 150 이었으며, 배향성이 없는 경우⁸⁾ 120이었다. 본 연구에서 얻은 Bi₄Ti₃O₁₂ 박막은 입자 배향성이 없었으나, 유전상수 값은 입자 배향성을 가지는 박막⁸⁾의 것에 비하여 다소 높게 나타났다. Sm 치환상에서는 Bi₄Ti₃O₁₂에 비해서 유전상수가 낮았다. 하지만, x=1 조성에서 유전상수가 224로 증가하는 비정상적인 변화가 관측되었다. Sm 치환이 가장 높은 x=2에서 유전상수는 110으로 가장 낮은 값이 얻어졌다. Sm 치환에 따른 유전상수의 변화는 x=1 조성을 기점으로 큰 변화가 일어나고 있음을 알 수 있었다. 이는 페롭스카이트 구조단 내의 Bi-Sm 간의 배열질서의 변화와 연관되는 것 같다. x=1 조성을 제외하고 Sm 치환 조성에서는 Bi₄Ti₃O₁₂에 비해 유전상수가 감소하였는데, 이는 페롭스카이트 구조단 내에 입체활성이온인 Bi³⁺의 감소에 기인하는 것으로 생각된다.

Sm 치환에 따른 유전손실은 0.017~0.098 범위 내에 있었다. 특히, x=0.5 조성에서는 1 kHz~1 MHz의 넓은 주파수 범위에서 유전손실값이 낮고 안정한 값을 가졌다. 이 값은 보고된^{7,9)} Bi₄Ti₃O₁₂의 유전손실 0.005 및 0.02에 비하여 다소 높다. 이는 박막제조에 차이에 기인하는 것으로 여겨진다. 덧붙여, 각 조성에 있어서 1 kHz 및 1 MHz를 벗어난 주파수 영역에서는 유전상수와 유전손실값이 급격하게 감소하였거나 증가하는 것을 관측할 수 있었다. 이는 공진주파수와 같은 내부적인 요인에 의해 나타나는 유전체의 주파수에 대한 의존성에 의한 것이라고 여겨진다.

3.6. 박막의 분극-전계 (P-E) 곡선

Fig. 14는 $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 2$) 박막의 P-E 이력곡선이다. 조성 $x=2$ 에서는 상유전상의 P-E곡선이 관측되어 Fig. 14에서 제외하였다. Table 1은 P-E 이력곡선 측정에 의해서 얻어진 조성별 잔류분극(Pr)과 항전압(E_c)이다. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 는 $\text{Pr}=4.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c=35.7 \text{ kV}/\text{cm}$ 으로 높은 잔류분극과 낮은 항전압을 가지는 P-E 곡선을 보여주었다. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 의 자발분극 및 항전압은 결정방향에 따라 크게 차이가 난다고 알려져 있다. pulsed laser 법으로 제조한 epitaxial 박막에서 c 축 및 b 축 방향으로 자발분극은 $4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 및 $50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 이었다.¹⁵⁾ 항전압은 c 축 방향에서 $\sim 50 \text{ kV}/\text{cm}$, b 축 방향에서 2~6 kV/cm로서 b 축 방향의 것이 매우 낮다.⁴⁹⁾ alkoxide를 이용한 졸겔공정으로 얻은 박막에 관한 기존연구에서는 c 축 입자 배향성을 가지는 경우⁹⁾ $\text{Pr}=4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c=1.8 \text{ kV}/\text{cm}$, 방향성이 없는 경우⁸⁾ $\text{Pr}=6.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c=70 \text{ kV}/\text{cm}$ 가지는 것으로 알려져 있다. 이들 결과는 자발분극에 비해 항전압이 외견상 입자 배향성에 다소 민감하게 연관됨을 보여준다. 항전압에 관련하여 본다면, 본 연구에서 얻은 값은 박

막의 입자 배향성이 없었기 때문에 다소 높아졌던 것임을 알 수 있다. 또한, laser ablation 법으로 제조된 c 축 입자 배향성 박막¹⁶⁾에서 $E_c=20 \text{ kV}/\text{cm}$, MOD법으로 제조된 입자 배향성 없는 박막¹⁷⁾에서 $E_c=84 \text{ kV}/\text{cm}$ 에 이른다는 보고가 있다. 이러한 결과는 제조공정에 따라 항전압이 크게 차이가 나는 것을 보여주나, 대체로 입자 배향성이 있는 경우 항전압이 낮아지는 것으로 나타나고 있다.

Sm 치환이 증가함에 따라 P-E 곡선은 전반적으로 이력곡선의 폭이 작아지며, 잔류분극과 항전압이 작아지는 특징을 보여주었다. 하지만, $x=1$ 조성의 경우에서는 P-E 곡선의 폭은 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 의 것에 비해 작지만, $x=0.5$ 및 1.5에 비하여 넓어졌다. 그리고, $\text{Pr}=2.4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c=17.4 \text{ kV}/\text{cm}$ 로 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 에 비하여 잔류분극값은 다소 작지만 $x=0.5$ 혹은 1.5에 비해 비정상적으로 매우 커졌다. 일반적으로, Sm 치환은 페롭스카이트 구조단 내에 Bi^{3+} 활성이온량의 감소를 가져옴으로 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 에 비하여 치환조성에서는 잔류분극의 작아질 것으로 예상된다. 하지만, 잔류분극 값이 $x=0.5$ 혹은 1.5에 비하여 $x=1$ 에서 크게 증가하는 현상은 결정구조내에서 Bi-Sm 간의 원자배열 질서가 이루어졌을 가능성을 제기한다. 이는 $x=1$ 의 조성에서 관측된 격자상수의 비정상적인 거동으로 뒷받침된다. 대조적으로, Sm 치환량이 $x=0.5$ 혹은 1.5에서는 페롭스카이트 구조단 내에서 Bi 및 Sm이 무질서 배열할 것으로 예상되는 데, 이러한 무질서의 배열은 Sm 치환에 의한 입체활성적인 Bi^{3+} 이온의 감소와 함께, 잔류분극값의 감소에 기여하였던 것으로 생각된다. 치환된 조성 가운데에서는 유전상수값이 가장 높았던 $x=1$ 조성은 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 에 비해서 크게 낮은 전압으로 큰 잔류분극값을 보여주는 것으로, 앞으로 저전압을 요구하는 광전소자로의 응용을 기대할 수 있을 것이다.

분말 X선 회절에 따르면 $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 치환화합물은 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 의 결정구조와 유사하여, 이들 치환화합물은 강유전상임을 예상할 수 있다. 하지만, $x=2$ 조성에서는 P-E 이력현상이 없는 상유전특성이 관측되었다. 이러한 물성의 변화는 Sm 치환에 의한 결정구조의 변화를 반영하기보다는 다른 외적요인에 기인하는 것으로 생각된다. 박막의 입도는 상유전상인 $x=2$ 에서는 $0.078 \mu\text{m}$ 이었으며, 강유전성을 보여주는 $x=1.5$ 조성에서 입도는 $0.085 \mu\text{m}$ 이었다. 강유전 화합물에서는 입도에 의한 강유전에서 상유전으로 물성전이가 일어날 수 있다.¹⁸⁾ $x=2$ 에서 관측된 상유전적인 물성은 입도에 기인하며, $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 에서 강유전물성을 가질 수 있는 대략 임계 입도는 Sm 치환정도에 따라 차이가 있었지만 $0.08 \mu\text{m}$ 정도 일 것으로 생각된다.

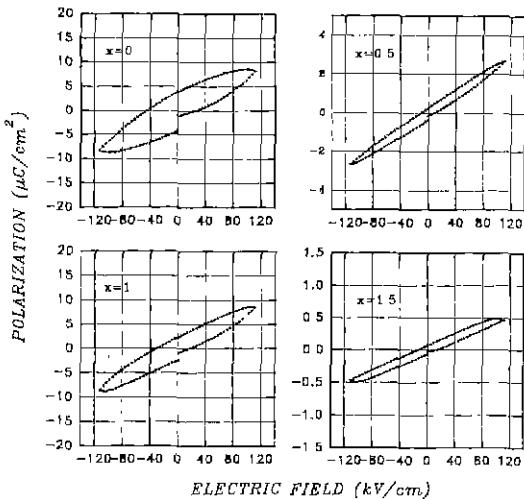


Fig. 14. P-E hysteresis loops of $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($x=0-2$) thin films heat-treated at 700°C for 1hr.

Table 1. Remanent Polarization(Pr) and Coercive Field (E_c) of $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 2$) thin films on Pt/Ti/SiO₂/Si(100); heat treated at 700°C for 1hr

Composition	$x=0$	$x=0.5$	$x=1$	$x=1.5$	$x=2$
Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	3.96	0.284	2.354	0.074	para-electric
E_c (kV/cm)	35.7	8.41	17.39	13.30	para-electric

4. 결 론

졸겔공정을 이용하여 $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 2$) 화합물을 합성하고 스피노코팅법을 이용하여 박막을 제조한 후 특성 평가한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 2$) 화합물에서는 Sm 치환량의 증가와 함께 결정화가 이루어지는 온도가 증가하였다. 켈분말을 700°C 에서 1시간 열처리한 경우 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 조성에서는 단일상의 분말을 얻었고, Sm 치환조성에서는 미량의 pyrochlore가 생성되었지만 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 와 유사한 결정상을 가지는 분말을 얻었다. Bi^{3+} 이온에 대한 Sm^{3+} 이온의 치환은 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 구조에 대하여 큰 변화를 주지 않아 격자상수의 차이가 크게 나타나지 않았다. 하지만, $x=1$ 에서 Bi 및 Sm 간의 규칙적인 원자질서의 배열과 연관되는 다소 비정상적인 격자상수의 변화가 관측되었다.

2. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 는 Si(100) 기판을 사용하여 700°C 에서 열처리하여 박막을 제조하였을 경우 pyrochlore 상이 함께 나타났으며, 부분적으로 (001) 결정면이 우선배향되었다. Pt/Ti/SiO₂/Si(100) 기판을 사용하였을 경우, $x=0$ 조성에서는 단상인 박막을 얻을 수 있었으나, Sm 치환 조성의 박막에서는 미량의 pyrochlore가 존재하였고, 입자 배향성은 없었다.

3. 박막의 입도는 $x=0$ 조성인 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 에서 약 0.115 μm 로 부터, Sm으로 최대치 치환된 $x=2$ 조성인 $\text{Bi}_2\text{Sm}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 에서 약 0.078 μm 으로 Sm 치환량의 증가에 따라서 입도가 작아지는 경향을 나타내었다. 입자의 형태는 비교적 균일한 구형이었다.

4. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 에 비하여 Sm 치환 조성에서 유전상수는 감소하였으나, $x=1$ 조성에서는 약 220으로 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 의 170에 비하여 50 정도 높아지는 비정상적인 거동이 관측되었다. Sm으로 최대치 치환된 경우에는 유전상수가 약 110으로 가장 낮은 값을 나타내었으며 $x=1$ 조성을 제외하고 대체로 치환량의 증가와 함께 그 유전상수가 감소하는 경향을 보여 주었다.

5. 강유전 물성을 나타내는 P-E 이력곡선의 결과에 따르면, 각 조성 중에서 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 및 $x=1$ 조성의 박막이 큰 잔류분극 값을 가지나 다른 조성에서는 잔류분극이 낮았다. Sm 치환으로 페롭스카이트 구조단 내에 Bi³⁺ 활성이온이 감소하면서, 전반적으로, 치환조성의 박막에서는 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 것에 비하여 잔류분극의 감소가 일어났던 것으로 생각된다. 하지만, $x=1$ 조성에서 관측된 큰 잔류분극 값은 Bi 및 Sm의 치환이 페롭스카이트 구조단의 Bi 자리를 하나씩 차지하는 경우 예상할 수 있는 Bi 및 Sm 배열질서에 기인하는 것으로 여겨진다.

6. $x=2$ 조성의 박막이 강유전성을 나타내지 않는 현상

은 Sm 치환량의 증가에 따른 입도의 감소에 의한 것으로, $\text{Bi}_{4-x}\text{Sm}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 2$) 화합물에서 강유전성을 보일 수 있는 임계입도는 대략 0.08 μm 정도인 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 1993년도 인하대학교 연구비 지원에 의하여 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. B. Aurivillius, "Mixed bismuth oxides with layer lattices," *Ark. Kemi*, **1**(58), 499-512 (1949)
2. S. Y. Wu, W. J. Takci and M. H. Francombe, "Domain Structure and Polarization Reversal in Films of Ferroelectric Bismuth Titanate," *Ferroelectrics*, **3**, 217-224 (1972).
3. K. Sugibuchi, Y. Kurogi and N. Endo, "Ferroelectric Field-effect Memory Device using $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ film," *J. Appl. Phys.*, **46**(7), 2877-2881 (1975).
4. S. E. Cummins and L. E. Cross, "Crystal Symmetry, Optical Properties and Ferroelectric Polarization of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Single Crystals," *Appl. Phys. Lett.*, **10**(1), 14-16 (1967)
5. J. F. Dorrian, R. E. Newnham, D. K. Smith and M. I. Kay, "Crystal Structure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$," *Ferroelectrics*, **3**, 17-27 (1971).
6. A. D. Rae, J. G. Thomson, R. L. Withers and A. C. Willis, "Structure Refinement of Commensurately Modulated Bismuth Titanate, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$," *Acta Cryst.*, **B46**, 474-487 (1990).
7. E. Dayalan, C H Peng and S. B. Desu, "Synthesis and Characterization of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$," *Ceram. Trans.*, **25**, 279-291 (1990)
8. M. Toyoda and D. A. Payne, "Synthesis and Characterization of an acetate-alkoxide precursor for sol-gel derived $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$," *Mat. Lett.*, **18**, 84-88 (1993).
9. M. Toyoda, Y. Hamaji, K. Tomono and D. A. Payne, "Synthesis and Characterization of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin Films by Sol-Gel Processing," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 4158-4162 (1993).
10. C. D. E. Lakeman, J. Campion and D. A. Payne, "Factors Affecting the Sol-gel Processing of PZT Thin Layers," *Ceram. Trans.*, **25**, 413-439 (1990).
11. L. F. Francis and D. A. Payne, "Thin-Layer Dielectrics in the $[(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(12), 3000-3010 (1991).
12. O Yamaguchi, N. Maruyama and K. Hirota, "The Formation and Characterization of Alkoxy-Derived $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$," *Br. Ceram. Trans. J.*, **90**, 111-113 (1991).
13. E. C. Subbarao, "Ferroelectricity in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and Its Solid Solutions," *Physical Review*, **122**(3), 804-807 (1961).

14. S. Wu, "Polarization reversal and film structure in ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ films deposited on silicon," *J. Appl. Phys.*, **50**(6), 4314-4318 (1979).
15. R. Ramesh, K. Luther, B. Wilkens, D. L. Hart, E. Wang, J. M. Tarascon, A. Inam, X. D. Wu, and T. Venkatesan, "Epitaxial growth of ferroelectric bismuth titanate thin films by pulsed laser deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **57**(15), 1505-1507 (1990).
16. N. Maffei and S. B. Krupanidhi, "Excimer laser-ablated bismuth titanate thin films," *Appl. Phys. Lett.*, **60**(6), 781-783 (1992).
17. P. C. Joshi and S. B. Krupanidhi, "Structural and electrical studies on rapid thermally processed ferroelectric $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films by metallo-organic solution deposition," *J. Appl. Phys.*, **72**(12), 5827-5833 (1992).
18. R. E. Newnham, K. R. Udayakumar and S. Trolier-Mckinstry, "Size Effects in Ferroelectric Thin Films," in *Chemical Processing of Advanced Materials*, ed. L. L. Hench & J. K. West, John Wiley & Sons, 379-393, (1992).