

Sol-Gel 공정을 이용한 ErMnO_3 박막 제조 및 전기적 특성

류재호 · 김유택 · 김응수 · 강승구 · 심광보*

경기대학교 재료공학과

*한양대학교 세라믹공학과

(2000년 7월 19일 접수)

Preparation and Electrical Properties of ErMnO_3 Thin Film Using Sol-Gel Process

Jae Ho Ryu, Yoo Taek Kim, Eung Soo Kim, Seung Gu Kang and Kwang Bo Shim*

Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon, 442-760, Korea

*Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul, 133-791, Korea

(Received July 19, 2000)

초 록

$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 출발원료로 사용하여 솔-겔법으로 제조한 ErMnO_3 박막의 열처리 온도 및 기관 배향성에 따른 박막 배향성과 누설 전류 특성에 관하여 연구하였다. ErMnO_3 박막은 750°C 이하의 온도에서 1시간 열처리 시 비정질상태였으나, 780°C 이상의 온도에서 hexagonal phase인 ErMnO_3 로 결정화되었다. 열처리 온도가 증가할수록 기관 배향성과 무관하게 모든 방향으로 결정이 성장함을 알 수 있었다. 결정화 정도와 결정 성장 측면에 따라 누설 전류 값이 변화함을 알 수 있었고, 800°C 에서 열처리한 시편에서는 누설 전류 변화가 비선형적인 경향으로 증가하였으며, 10^{-5} A/cm^2 이하로 유지되었다.

ABSTRACT

Preferred orientation and leakage current characteristics of ErMnO_3 thin films fabricated by sol-gel process were studied as a function of annealing temperature and substrate orientation. Although ErMnO_3 thin film annealed at temperatures below 750°C for 1hr was amorphous, ErMnO_3 of hexagonal phase was crystallized by annealing above 780°C with increasing annealing temperature, ErMnO_3 grew and crystallized without preferred orientation regardless of substrate orientation. The variation of leakage current depended on crystallinity and the orientation of crystallization. The leakage current variation from the samples annealed at 800°C was increased non-linearly and their values were kept under 10^{-5} A/cm^2 .

Key word : ErMnO_3 , Sol-gel process, Leakage current, Preferred orientation

1. 서 론

강유전체는 반도체 소자에 응용되어 고집적화, 고속화, 저 소비전력화는 물론 비휘발성까지 겸비하여 다양한 소자로의 변환이 가능하며 반도체 산업 중에서 커다란 비중을 점하는 것이 메모리이며 가장 큰 시장은 DRAM이다.^{1,2)} 반도체 소자로의 강유전체 응용이 가능한 이유는 강유전체의 고유전 또는 자발 분극 특성이며 고유전성이 요구되는 DRAM 등 휘발성 기억 소자에의 응용으로 초고집적화, 자발 분극 특성을 이용한 비휘발성 기억 소자에의 응용으로 고속, 초저 전형 소자를 구현하는 것이다. 그리고 집적화를 위해서 기존의 SiO_2 나 Ta_2O_5 등을 이용하여 박막 두께를 감소시키거나 유전체의 구조를 planar, stacked, 그리고 trench type 등으로 면적대 부피 비를 증가시키는 방법으로 접근하는데 한계가 있어 단위 면적당 커다란 전하밀도를 갖는 새로운 재료가 요구되고 있다.^{3,4)} 그리고, 반도체 기술의 발전에 의

해 현 메모리 기억 소자로써는 빠른 정보 처리 능력의 한계를 드러내고 있어 기존의 메모리 기억 소자인 DRAM를 비휘발성 메모리 소자인 FRAM으로 대체하려는 연구가 진행 중에 있다. 이러한 일환으로 여러 가지 강유전체 재료 즉, Pb 계열이나 Bi 계열의 강유전체를 액상법과 기상법에 의해 박막화를 실현하기 위한 연구가 활발히 진행 중에 있다.^{1,3,4)}

그러나, Pb나 Bi는 낮은 온도에서도 휘발성이 강하여 vacancy와 관련된 몇 가지 문제점, 즉 fatigue, imprint, retention, reliability의 문제 때문에 Pb, Bi 계열의 강유전체는 Si 기판 위에 직접 박막화 할 수 없다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 많은 연구가 진행되어 fatigue, imprint, reliability는 어느 정도 해결 방안을 마련하였고,^{1,3,4)} 지금까지 연구되고 있는 강유전체 박막인 $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 와 $\text{SrBi}_3\text{Ta}_2\text{O}_9$ 는 64K bit 양산을 가져왔다. 현재 4M bit 양산에 들어갈 준비를 하고 있으나, 반복 기억 저장 능력인 retention은 아직도 해결하지 못한 실정이다. 따라서, 비휘발성 원

소로 이루어져 있고, Si 기판 위에 직접 박막화할 수 있는 새로운 소재를 개발할 필요성이 대두되고 있다.

따라서, 비휘발성 메모리 소자 용용의 재료로서 hexagonal phase ReMnO_3 (Re :rare-earth element) 박막에 관해서 연구가 활발히 진행 중에 있다.^{2,5,6)} hexagonal phase ReMnO_3 박막은 낮은 유전율과 한 방향 분극을 가지고 있으며, Pb, Bi와 같은 휘발성 원소를 포함하지 않고 쉽게 산화물을 형성⁷⁾하며 Si 기판 위에 직접 증착 할 수 있는 장점을 가지고 있다. ReMnO_3 중에서 YMnO_3 의 나머지 물질에 대한 연구 자료가 부족한 실정이다.^{8,9)}

현재 세계적으로 연구되고 있는 강유전체 박막의 제조 방법으로는 CVD, sputter, 졸-겔법 등이 가장 널리 이용되고 있으며, 특히 졸-겔법은 CVD, sputter와 같은 장치 의존성이 큰 기상 증착법과 달리 화학당량적 제어, 균일한 박막제조, 저온 소성 및 제조 원가 경감 등의 장점이 있어 본 실험에서는 졸-겔법을 이용하여 박막을 제조하고자 한다.

본 실험에서는 졸-겔법에 의한 ErMnO_3 강유전체 박막의 비휘발성 메모리 소자용 MFS-FET의 용용 가능성을 고찰하기 위하여 금속 무기염인 Erbium nitrate pentahydrate ($\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Manganese acetate tetrahydrate ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)를 출발 원료로 사용하여 제조한 ErMnO_3 박막의 열처리 온도 및 기판 배향성에 따른 박막 배향성과 누설 전류 특성에 관하여 연구하였다. 또한 기수분해제로서 첨가하는 Rw (물/금속 무기염 몰 비)변화에 따른 누설 전류 특성에 관해 연구하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서의 졸 제조는 Fujimura⁵⁾가 YMnO_3 박막의 제조를 위하여 제안한 방법을 modified하여 본 실험에 응용한 것으로 공정의 순서도는 Fig. 1에 나타내었으며, 실험에 사용된 시약들은 Table 1에 나타내었다. 출발 원료로서는 Erbium nitrate pentahydrate ($\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Manganese acetate tetrahydrate ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 용매로서는 2-MOE(2-methoxyethanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{OH}$), 그리고 첨가제로서 아세틸아세톤을 각각 사용하였다.

졸-겔 공정에서 겔의 규질성은 박막 제조 중에서 물질의 특성을 좌우하는 아주 중요한 변수이다. 대기 중에서 오랜 시간 보관할 수 있고 실험의 재현성을 향상시키기 위해 졸-겔 공정으로 제조된 졸에 아세틸아세톤을 첨가하여 안정된 졸을 제조하였다. 아세틸아세톤의 첨가량을 0, 5, 10, 20으로 변화시켜 졸을 제조하였고, 최적의 아세틸아세톤 첨가량은 금속 무기염과의 몰 비(아세틸아세톤/금속 무기염 몰 비, Ra)가 10인 경우가 최적의 조건이었다.

우선, Erbium nitrate pentahydrate에서 결정수를 제거하기 위해서 80°C 에서 3시간 dehydrated하고 2-MOE를 첨가한 후 상온에서 1시간 교반한다. 다음은 Manganese ace-

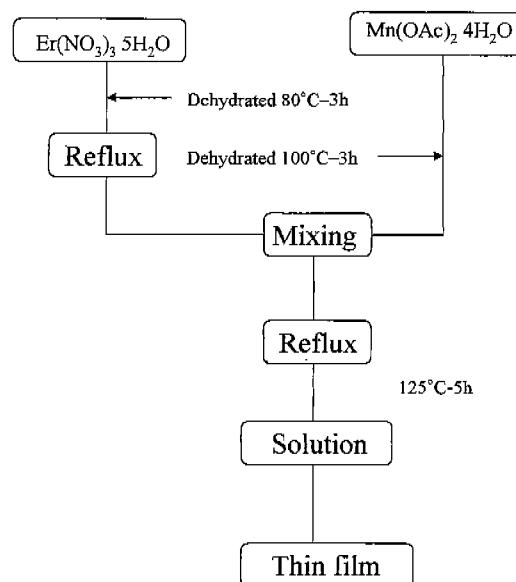


Fig. 1. The chart of the synthesis of ErMnO_3 thin films by sol-gel process.

Table 1. Starting Materials for the Preparation of Modified Chemical Solution

Chemical name	Chemical formula	Company(purity(%))
Erbium nitrate pentahydrate	$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Aldrichi (99.9%)
Manganese acetate tetrahydrate	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Aldrichi (99%)
2-Methoxyethanol	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Aldrichi (99.8%)
Acetylacetone	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	Junsei (GR, 98%)
Distilled Water	H_2O	

tate tetrahydrate도 Erbium nitrate pentahydrate와 동일한 방식에 의해 결정수를 제거한다. 그리고 나서, Erbium nitrate와 Manganese acetate를 혼합하여 125°C 에서 5시간 reflux 한 후 100°C 에서 distillation하여 용액에서 잔존하는 부산물을 제거한다. Distillation한 후, 2-MOE와 아세틸아세톤($\text{Ra}=10$)를 첨가하고 125°C 에서 5시간 reflux 하여 졸을 제조하였다. 0.1 M의 코팅 용액을 제조하기 위해서 등가의 2-MOE로 희석한 Rw (물/금속 무기염 몰 비)와 혼합하여 24시간 상온에서 교반하여 코팅 용액을 제조하였다.

기판으로는 p형 Si(100), Si(111), Pt(111)을 사용하였으며, 코팅 전에 미리 기판에 묻어 있는 유기물과 작은 입자들을 제거하기 위하여 hot plate를 이용하여 TCE(trichloroethylene, ClCH=CCl_2)를 끓여 기판을 세척한 다음, aceton, ethanol, 증류수에서 각각 20분 동안 초음파 세척을 한 다음 질소 건으로 용액을 제거하고 약 120°C 의 hot plate에서 잔류 수분을 제거하였다. 코팅 용액을 기판 위에 적하 시킨 다음 코팅 용액이 기판에 완전히 wetting될 수 있도록 2초 유지

시킨 후 3000 rpm으로 30초 회전시켰다. spin coating된 박막을 공기 중에서 300°C에서 2분 동안 유지시켰다. 원하는 박막 두께인 2500 Å를 얻을 때까지 반복적으로 수행하였다. 마지막으로, 코팅된 박막에 잔존하는 유기물을 제거하기 위해서 400°C에서 30분 동안 유지시킨 다음, 이를 conventional furnace를 이용하여 750~850°C 범위에서 1시간 동안 유지시켜 열처리하였다.

열처리한 박막의 결정상은 X-ray diffraction로 확인하였고, 전기적 특성을 측정하기 위해서 상부 전극 Au를 sputtering 방식으로 상온 증착한 후 electrometer(Keithley 617, USA)를 이용하여 누설 전류를 측정하였다. 또한 ErMnO_3 박막에서 Mn의 원자가 변화 유무를 확인하기 위해 Mg $\text{k}\alpha$ source를 이용한 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. XRD 분석

Fig. 2는 $R_w=1$, $R_a=10$ 으로 고정된 공정 변수로 제조된 sol를 이용하여 Si(100) 기판 위에 코팅된 ErMnO_3 박막의 결정화 온도에 따른 XRD 결과이다. 750°C에서 1시간 열처리 시 결정화되지 않고 비정질로 존재하며 780°C에서 1시간 열처리 시 (001)로 우선 배향된 hexagonal phase ErMnO_3

로 결정화가 진행되었으나, 약 26° 부근에 제 2상인 peak가 관찰되었다. 이 peak는 ReMnO_3 (Rc : earth-elements) bulk ceramics의 orthorhombic phase peak와 거의 일치함으로 ErMnO_3 도 orthorhombic phase가 존재할 것으로 예측된다. 800°C에서 1시간 열처리 시 완전히 결정화되었고, 오직 (001)로 우선 배향된 hexagonal phase만이 존재함을 알 수 있었다. 즉, 열처리 온도가 증가할수록 orthorhombic에서 hexagonal phase로 상전이가 일어남을 알 수 있었다.

800°C 이상으로 열처리 온도가 증가할수록 (004) peak이 감소하며 (112) peak가 상대적으로 성장함을 관찰 할 수 있었다. 따라서, 온도가 증가할수록 (001) 우선 배향성이 감소하면서 (001)과 (111) 방향으로 결정이 성장함을 알 수 있었다. (001)로 우선 배향성 정도는 식(1)과 같이 정의된 α 값으로 설명⁴⁾할 수 있다.

$$\alpha = \frac{I_{(004)}}{(I_{(004)} + I_{(112)})} \times 100 \quad (1)$$

식 (1)에 의하면, 배향성이 없는 ErMnO_3 의 α 값은 약 26%이며, 800°C에서 1시간 열처리한 ErMnO_3 박막의 경우에는 96%이다.

Fig. 3은 Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100) 기판 위에 코팅된 ErMnO_3 박막의 R_w 변화에 대한 XRD 결과이다. R_w 는 줄-겔 공정으로 제조한 줄의 점성과 줄 입자 형태 및 크기에는 영

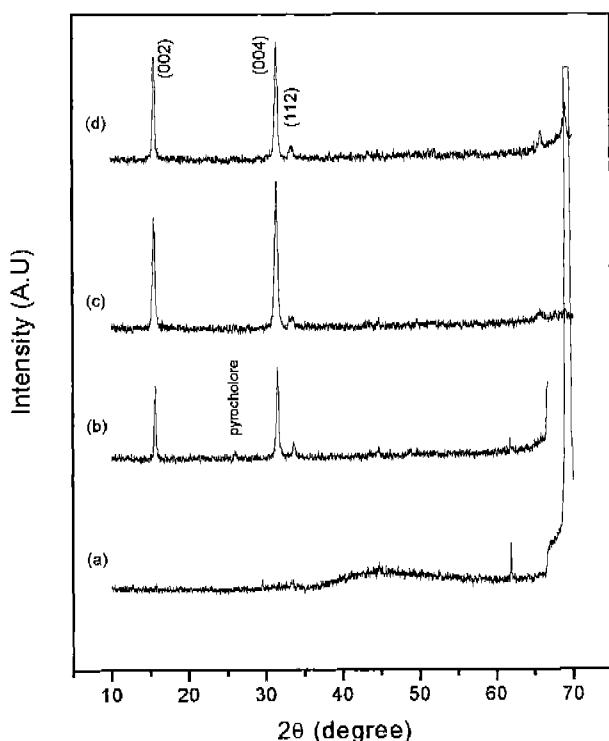


Fig. 2. XRD patterns of ErMnO_3 thin films on Si(100) with $R_w=1$ and $R_a=10$; (a) 750°C-1 h (b) 780°C-1 h (c) 800°C-1 h (d) 850°C-1 h.

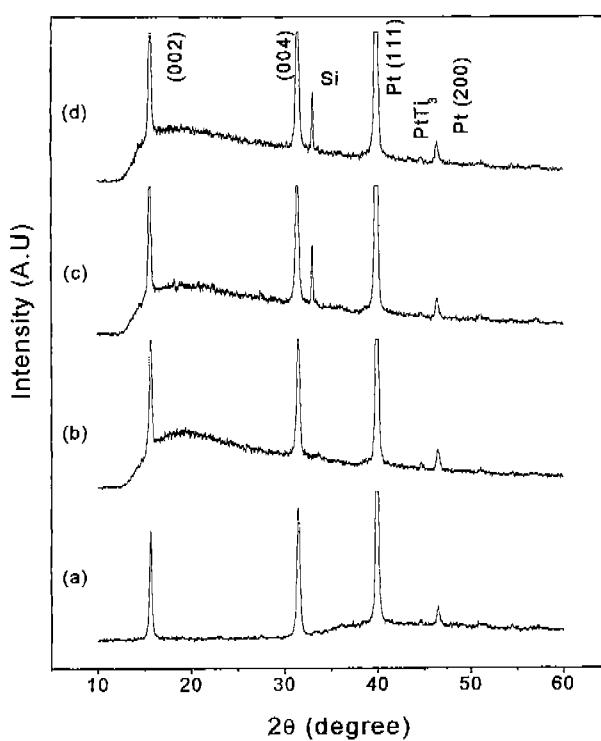


Fig. 3. XRD pattern of ErMnO_3 thin film on Pt/Ti/SiO₂/Si(100) annealed at 800°C-1 h; (a) $R_w=0.5$ (b) $R_w=1$ (c) $R_w=3$ (d) $R_w=6$.

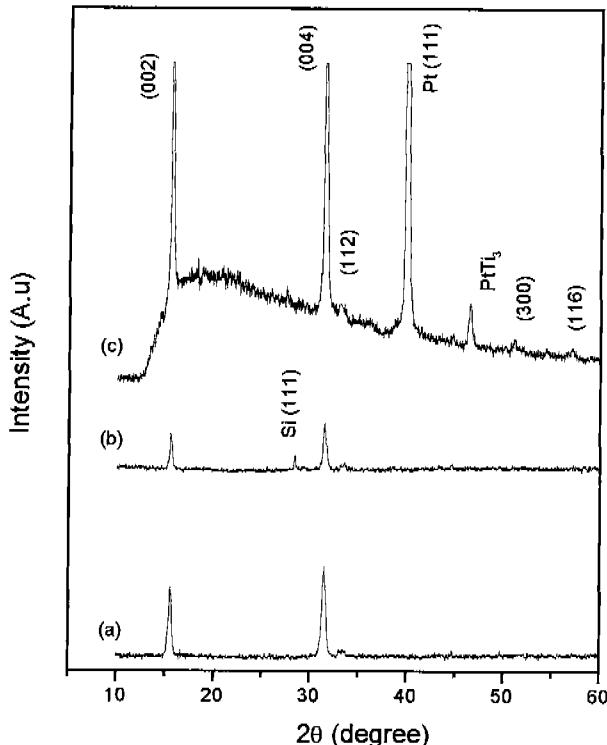


Fig. 4. XRD patterns of ErMnO_3 thin films heat treated 800°C for 1 h at various substrates ; (a) Si(100) (b) Si(111) (c) Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100).

향을 주지만 배향성에는 아무런 영향을 주지 않는다. 따라서, R_w 변화에 무관하게 결정성과 배향성은 변화가 없었다.

Fig. 4는 800°C 에서 1 hr 열처리한 ErMnO_3 박막의 기판 종류 및 배향성에 대한 C축 배향 의존성에 대한 XRD 결과이다. Domain orientation을 좌우하는 driving force는 표면 에너지와 변형 에너지와의 조화, 그리고 하부 전극의 interface 변화에 기인하는 것이며 냉각 시 stress 상태가 domain orientation을 결정한다고 Tuttle¹⁾가 제시하였다. 따라서, 냉각 시 [001]의 compressive stress와 [100]의 tensile stress에 의해 가장 낮은 surface energy인 (001)로 배향된 ErMnO_3 박막이 형성된 것으로 보인다. 그러므로, 기판 종류 및 배향성에 무관하게 증착된 박막의 배향성은 무관하였다.

Fig. 5의 (a)와 (b)는 ErMnO_3 박막에서 Mn의 원자가 변화를 확인하기 위한 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석결과이다. Fig. 5(a)는 Si(100) 기판 위에 증착된 ErMnO_3 박막에서 Mn 2P_{3/2}의 결합에너지와 Mn 2P_{1/2}의 결합에너지 차이가 11.26 eV로 Mn의 원자가가 +3로만 존재함을 확인할 수 있었다. Fig. 5 (b)는 Pt(111) 기판 위에 증착된 ErMnO_3 박막에서 Mn 2P_{3/2}의 결합에너지와 Mn 2P_{1/2}의 결합에너지 차이가 12.06 eV로 Mn의 원자가가 +3 → +4로 전이가 있음을 확인 할 수 있었다. 따라서, Pt(111) 기판에서는 Mn의 원자가가 +3와 +4로 혼재되어 있어 전기적 중성을 유지하기 위해 V_g 가 형성되어 전기적 특성에 영향

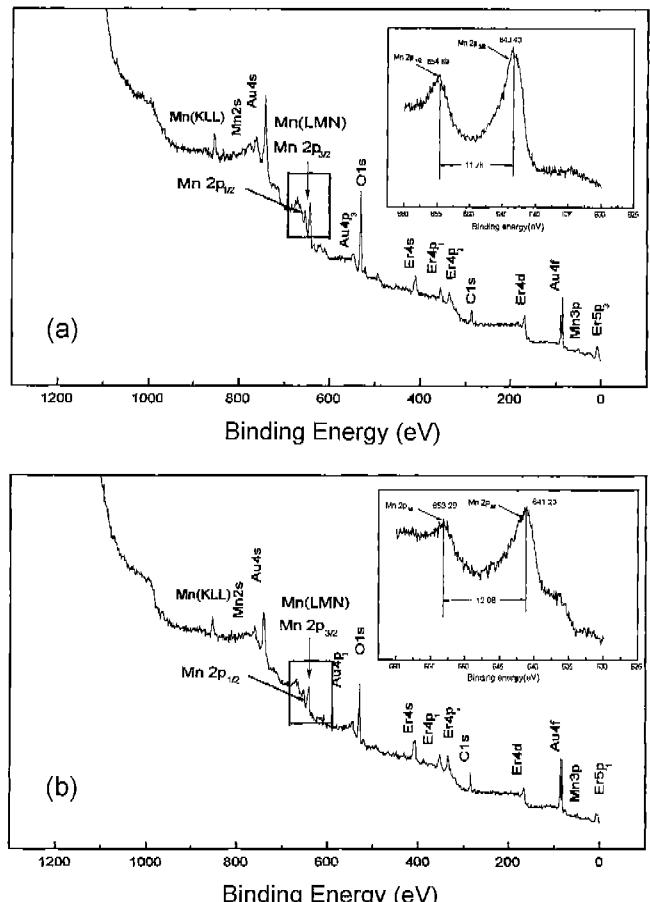


Fig. 5. The XPS (Mg k α source) result of ErMnO_3 thin films deposited on various substrates and heat-treated at 800°C for 1 h ; (a) Si(100) (b) Pt(111).

을 미칠 것이라고 판단되었다.

3.2. 전기적 특성

Fig. 6은 대기 중에서 $780\sim850^\circ\text{C}$ 에서 1 h 열처리한 ErMnO_3 박막의 누설 전류 특성을 나타내었다. 누설 전류 특성 및 breakdown strength는 열처리 온도에 따른 결정화 정도와 강유전체 domain orientation, 그리고 최종 박막 표면 구조와 밀도 영향을 크게 받을 것으로 사료된다.

본 실험에서는 $780\pm850^\circ\text{C}$ 열처리한 경우가 800°C 의 경우에 비해 낮은 누설 전류 값을 가졌다. 열 산화법이나 반응성 sputtering 방식으로 제조한 박막의 경우에 비정질 구조에서는 낮은 누설 전류 특성을 보이나, 열처리 등에 의해 박막 구조가 다결정체로 변할 경우 누설 전류가 급격히 증가한다고 보고^{1,3,4)}되고 있다. 본 실험에서는 800°C 에서 850°C 로 열처리 온도가 증가할수록 C축 배향성이 감소함에도 불구하고 누설 전류 값이 감소하는 것은 열처리 온도 증가에 따른 박막 구조의 치밀화에 의한 누설 전류의 감소와 결정 입계를 통한 누설 전류의 증가가 서로 상쇄되어 850°C 에서 최적의 누설 전류 특성을 나타내는 것으로 생각되며,

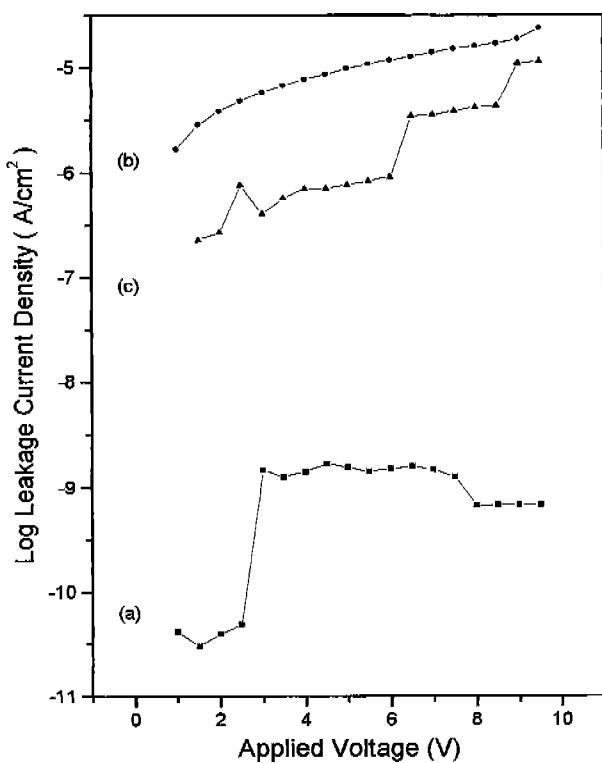


Fig. 6. Leakage current density vs. voltage of ErMnO_3 thin film on Si(100) annealed at ;
(a) 780°C for 1 h (b) 800°C for 1 h (c) 850°C for 1 h.

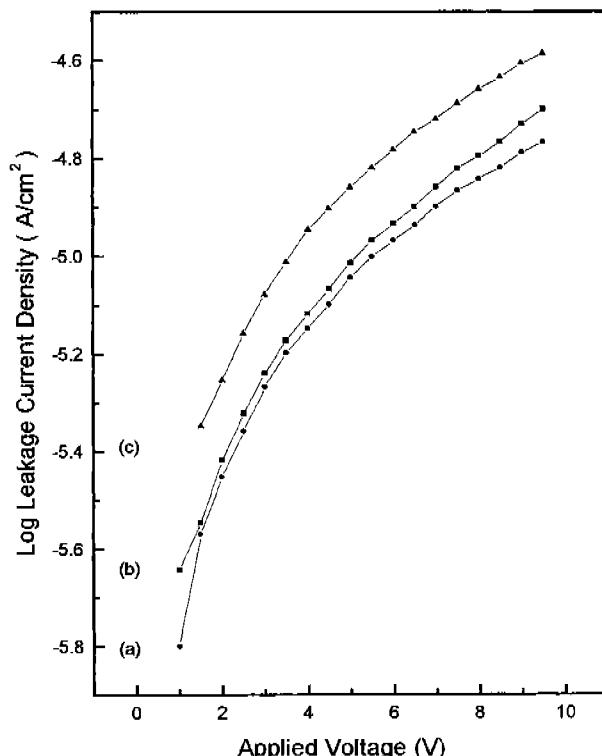


Fig. 7. Leakage current density vs. voltage of ErMnO_3 thin film on Si(100) annealed at 800°C for 1 h ; (a) $\text{Ra}=10$ and $\text{Rw}=1$ (b) $\text{Ra}=10$ and $\text{Rw}=3$ (c) $\text{Ra}=10$ and $\text{Rw}=6$.

780°C 의 경우 850°C 에 비해 더욱 낮은 누설 전류 값을 가지는 이유는 780°C 열처리 온도에서 결정화가 완료되지 않아 비정질 구조와 마찬가지로 낮은 누설 전류 값을 가지는 것으로 판단된다.

Fig. 7은 800°C 에서 1 h 동안 열처리한 ErMnO_3 박막 제조 변수로서, Rw 변화에 따른 누설 전류 측정 결과이다. Rw 가 1, 3, 6으로 증가할수록 pH가 5.23, 5.19, 5.16임으로 즉, 산성 분위기하에서 젤의 망복 구조를 형성할 것으로 예상되었다. 축·중합 반응에서 산성 분위기하에서는 젤의 망복 구조가 선형 고분자와 유사하며 염기성 분위기하에서는 젤의 망복 구조가 3차원 망복 구조를 형성한다고 보고¹⁰⁾ 가 있으나 본 실험에서 의해 제조된 좋은 산성분위기임으로 높은 누설 전류값을 나타내었다.

Fig. 8은 Si(100)과 Pt(111) 기판 위에 증착하고 800°C 에서 1 h 동안 열처리한 ErMnO_3 박막의 누설 전류 결과이다. 기판 종류 및 배향성에 무관하게 (001)로 우선 배향된 hexagonal phase가 형성되었음을 XRD 결과에서 볼 수 있었고, Si(100)과 Pt(111) 기판의 누설 전류 값은 각각 10^{-5} 과 $10^{-3} \text{ A}/\text{cm}^2$ 였다. 누설 전류 값이 차이를 보이든 것은 기판 배향성과 종류에 따라 박막의 adhesion 차이가 있으며 그리고 앞에서 기술한 XPS 분석 결과인 Mn 원자가 전이, 즉 +3에서 +4로 전이로 인한 +3와 +4의 혼재때문이다. 이

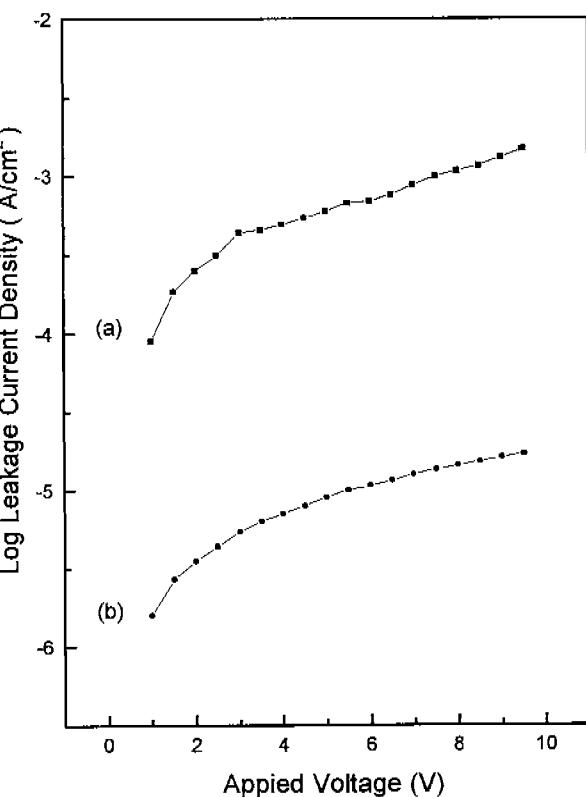


Fig. 8. Leakage current density vs. voltage of ErMnO_3 thin film at 800°C -1 h ; (a) Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100)
(b) Si(100).

는 원자가의 혼재에 의해 갑작스런 전기 전도도 증가와 강자성 거동과 유사한 거동을 하는 double-exchange mechanism에 의해 누설 전류 값이 증가한다는 보고^{11,12)}와 일치하는 것이다.

4. 결 론

금속 무기염인 Erbium nitrate pentahydrate ($\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), Manganese acetate tetrahydrate ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)를 출발 원료로 선정하고 출-겔법을 이용하여 Si(100), Si(111) 및 Pt(111)/Ti/SiO₂/Si(100) 기판 위에 (001)로 우선 배향된 ErMnO_3 박막을 제조하였다. 780°C에서 1시간 열처리 시 기판의 종류에 관계없이 (001)로 배향된 hexagonal phase ErMnO_3 박막을 얻었으나, 약 26° 부근에 orthorhombic phase peak이 관찰되었다.

800°C에서 1시간 열처리 시 orthorhombic phase는 소멸하였고, C축 배향성은 증가하였고, 열처리 온도가 증가할수록 C축 배향성 정도는 감소함을 알 수 있었다. 가수분해제인 Rw 가 증가할수록 박막의 결정상 및 배향성에는 영향이 없음을 알 수 있었다.

전기적 특성을 보면 800°C에서 1 h 열처리 시 I-V 특성이 비선형적인 특성을 나타내며 Rw 가 증가할수록 누설 전류가 증가하였고, 기판 변화에서는 Mn 원자가가 +3와 +4가 혼재하는 Pt(111) 기판에서 누설 전류가 급격히 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 1998년도 한국과학재단 특정기초연구과제(98-0300-07-01-3)의 지원으로 수행되었으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

REFERENCES

- C. R. Cho, W. J. Lee, B. G. Yu, B. W. Kim and K. B. Park, "Structural and Ferroelectric Properties of Sol-Gel Depo-

- sited Nb-doped $\text{Pb}[(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_{0.57}\text{Ti}_{0.43}]O_3$ Thin Films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**(3), 1459-1465 (1999).
- 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), 1357-1360 (1998).
- T. Hayashi, T. Hara and S. Sawayannagi, "Preparation and Dielectric Properties of SrBi₂Ta₂O₉ Thin Films by Sol-Gel Method," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **19**, 1497-1500 (1999).
- Z. Song, X. Fu, J. Zeng, J. Gong and C. Lin, "A Study on Microstructure and Electrical Properties of $\text{Pb}_{0.8}\text{La}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}\text{Ti}_{0.975}\text{O}_3$ Thin Films prepared by Metal-Organic Decomposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**(11), 6415-6420 (1999).
- N. Fujimura, H. Tanaka, H. Kitahata, K. Tadanaga, T. Yoshimura, T. Ito and T. Minami, "YMnO₃ Thin Films Prepared from Solution for Non-Volatile Memory Devices," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**(12), 1601-1603 (1997).
- H. Kitahata, K. Tadanaga, T. Minami, N. Fujimura and T. Ito, "Lowering the Crystallization Temperature of YMnO₃ Thin Films by the Sol-Gel Method Using an Yttrium Alkoide," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**(9), 5448-5451 (1999).
- H. L. Yakel and W. C. Koehler, "On the Crystal Structure of Manganese(III) Trioxides of the Heavy Lanthanides and Yttrium," *Acta Cryst.*, **16**, 957-962 (1963).
- N. Fujimura, T. Ishida, T. Yoshimura and T. Ito, "Epitaxially grown YMnO₃ : New candidate for non-volatile memory devices," *Appl. Phys. Letters.*, **69**(7), 1011-1013 (1996).
- C. Moure, J. F. Fernandez, M. Villegas and P. Duran, "Non-Ohmic Behaviour and Switching Phenomena in YMnO₃-Based Ceramic Materials," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **19**, 131-137 (1999).
- J. H. Song, J. S. Lee, I. S. Park and D. Y. Lim, "Preparation and Sinterability of Nano-Size TiO₂ Powders Using Supercritical Fluids," *J. Kore. Ceram. Soc.*, **37**(7), 625-631 (2000).
- H. N. Lee, Y. T. Kim and Y. K. Park, "Memory Window of Highly C-axis Oriented Ferroelectric YMnO₃ Thin Films," *Appl. Phys. Letters.*, **74**(25), 3887-3889 (1999).
- J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, M. T. Casais and M. T. Fernandez-Diaz, "Evolution of the John-Teller Distortion of MnO₆ Octahedra in RMnO₃ Perovskites (R=Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y) : A Neutron Diffraction Study," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **39**, 917-923 (2000).