

## 졸-겔 공정에 의한 $YMnO_3$ 박막의 전기적 특성

김응수<sup>†</sup> · 김병규 · 김유택

경기대학교 재료공학과

(2002년 4월 19일 접수; 2002년 5월 4일 승인)

### Electrical Properties of $YMnO_3$ Thin Film by Sol-gel Process

Eung Soo Kim<sup>†</sup>, Beng Gu Kim and Yootaek Kim

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

(Received April 19, 2002; Accepted May 4, 2002)

#### 초 록

$Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 과  $Mn(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$ 를 출발물질로 하여 졸-겔(sol-gel)법으로 Si(100) 기판 위에 육방정계의  $YMnO_3$  박막을 제조하였다.  $YMnO_3$  박막의 열처리 온도변화, 가수분해시 가수의 양( $R_w$ )과 촉매제의 첨가에 따른 결정 구조 및 전기적 특성을 조사하였다.  $YMnO_3$  박막의 결정화는  $700^\circ C$ 부터 시작되었고 완전한 결정화는  $800^\circ C$ -1시간 열처리하여 이루어 졌으며,  $YMnO_3$  박막의 가수의 양  $R_w=6$ 일 때 육방정계  $YMnO_3$  상의 c-축 (0001) 우선 배향성을 나타내었고,  $R_w=1$ 과  $R_w=12$ 인 경우에는  $R_w=6$ 인 경우보다 c-축 배향성은 감소하였다. 산성이나 염기성 촉매제 첨가에 따라  $YMnO_3$  박막의 결정성 및 우선 배향성은 영향을 받아 c-축 우선 배향성은 감소하고 사방정계의  $YMnO_3$  상을 형성하였다.  $R_w=6$ 일 때  $YMnO_3$  박막은 0.2 V인가 전압에서  $1.2 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>으로 우수한 누설 전류 밀도를 나타내었고 누설 전류 밀도는 인가 전압에 따라 크게 변하지 않았다.

#### ABSTRACT

Hexagonal  $YMnO_3$  thin films were prepared from  $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  and  $Mn(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$  as starting materials on the Si(100) substrates by the sol-gel method. The crystal structure and the electrical properties of the  $YMnO_3$  thin films were investigated as a function of heat treatment temperature, the amount of water( $R_w$ ) of hydrolysis and the addition of catalysis. The crystallization of the  $YMnO_3$  thin film began at  $700^\circ C$  and completed at  $800^\circ C$  for 1 h. The c-axis (0001) preferred orientation of hexagonal  $YMnO_3$  was detected for the  $YMnO_3$  thin films with  $R_w=6$  and that was decreased for the  $YMnO_3$  thin films with  $R_w=1$  and  $R_w=12$ . The crystallinity and preferred orientation of the  $YMnO_3$  thin films were depended on the addition of acid and/or alkali catalysis, which, in turn, the preferred orientation of c-axis was decreased and the orthorhombic phase of  $YMnO_3$  was detected to the specimens with the addition of catalysis. The  $YMnO_3$  thin film with  $R_w=6$  showed good leakage current density of  $1.2 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup> at the applied voltage of 0.2 V and the leakage current density was not changed drastically with applied voltage.

**Key words :** Sol-gel method, Hexagonal  $YMnO_3$ , Orthorhombic  $YMnO_3$  Preferred orientation,  $R_w$  ratio

#### 1. 서 론

최근 lead zirconium titanate(PZT)나 bismuth layer structured ferroelectrics(SBT)와 같은 강유전체 박막을 비휘발성 기억 소자에 적용하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있으나 이들 물질은 Pb나 Bi와 같은 휘발물질을 포함하기 때문에 고밀도 비휘발성 기억 소자의 구현에 장애요소가 되고 있고 최종 비휘발성 기억소자가 고밀도, 고집적화 되기 위해 Si 기판 위에 직접 증착 하는 MFS FET(Metal-Ferroelectric-Semiconductor, Field Effect Transistor)구조를 구현하기 위하여서는 Si 기판 위에 강유전체

박막이 직접 증착 되어야 하나 Si와 SiO<sub>2</sub> 층과 강유전 박막간의 상호확산으로 계면의 낮은 유전 손실 때문에 소자 구현이 어려운 상황이다. 이러한 단점을 보완하고 MFS FET 소자에 적용하기 위한 대안으로  $ReMnO_3$  물질이 주목받고 있는데 그 중  $YMnO_3$ 는 [0001]방향을 따라 하나의 분극 방향을 가지고 있으며, 비휘발 물질을 포함하지 않는 등 매우 장점이 많은 물질로 보고<sup>1)</sup>되고 있다.  $YMnO_3$ 에 대한 연구는 1964년 Smolenskii등<sup>2)</sup>에 의해 단결정의 유전특성이 보고된 이후로 주로 결정구조에 관한 연구가 많이 진행되었고 최근에 강유전 및 상자성의 특성이 보고<sup>3)</sup>되고 있으며, 제조방법 또한 chemical vapor deposition,<sup>4)</sup> pulsed laser deposition,<sup>5)</sup> sputter,<sup>6,7)</sup> metal organic deposition<sup>8-10)</sup>으로 다양하게 이루어지고 있다. 그러나  $YMnO_3$  박막에서 강유전체 분극방향인 [0001] c-축의 우선배향이

<sup>†</sup>Corresponding author : eskim@kuic.kyonggi.ac.kr  
Tel : 82-31-249-9764 Fax : 82-31-249-9775

나 에피택셜(epitaxial) 성장이 다결정 박막보다 낮은 인가 전계와 우수한 전기적 성질을 가진다고 보고되고 있으므로 이를 위한 증착 방법 및 조건에 대한 활발한 연구가 진행되고 있다.<sup>12)</sup>  $Y\text{MnO}_3$  박막은 c-축 우선 배향이나 에피택셜(epitaxial) 박막으로 성장하기 위하여 기판의 변화나 산소 및 Y/Mn 비의 조절에 관한 연구가 보고되고 있으나 기판에서 분극을 위한 인가전압이 효과적이지 못하고 화학양론적 불일치로 인한 화합물의 형성을 이루지 못하는 등의 어려움을 나타내고<sup>14)</sup> 있으므로,  $Y\text{MnO}_3$  박막 형성의 제조공정 및 그에 따른 특성 변화에 대한 자세한 연구가 필요하다.

본 실험에서는 증착 장치가 간단하고 낮은 증착 온도와 조성의 화학적 당량비를 조절하기 쉽고 낮은 열처리 온도에서도 균일한 미세구조를 형성할 수 있는 장점을 가지고 있는 졸-겔법을 이용하여 육방정계 [0001] c-축 배향성의  $Y\text{MnO}_3$  박막의 제조 조건과 졸-겔법에서 복합 알콕사이드(alkoxide)의 -OH-기를 만들어 최종 정량적인 산화물을 만드는 역할을 하는 물의 첨가량의 변화에 따라 Si(100) 기판 위에서 c축 배향성 및 결정구조의 변화와 그에 따른 전기적 특성을 연구하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 출발물질로  $Y(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Aldrich Co., U.S.A)와  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Aldrich Co., U.S.A)를 사용하였으며 출발 용액(precursor solution)을 만들기 위한 용매로는  $\text{CH}_3\text{OH}$ (99.9%, Mallinckrodt Chem., Mexico)를 사용하였다. 정확한 화학적 당량비와 중간반응을 없애기 위해 출발물질을 감압( $10^{-3}$  torr) 하에서  $Y(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 는  $125^\circ\text{C}$ -5 h,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 은  $110^\circ\text{C}$ -5 h 동안 열처리를 하여 수분을 제거하였다. 이렇게 수분이 제거된 출발물질은 어떠한 첨가제를 사용하지 않고도 refluxing과 distillation에 의해 깨끗한 졸(sol)을 얻을 수 있었다.

Fig. 1은 본 실험의  $Y\text{MnO}_3$  박막의 제조공정을 나타낸 것이다.  $Y(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 는 메탄올( $\text{CH}_3\text{OH}$ )에서 용해되었고  $65^\circ\text{C}$ -24시간 동안 refluxing을 시켰고  $40^\circ\text{C}$ 에서 distillation을 통하여 0.2 M/L의 졸(sol)을 만들었다.  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  역시 메탄올( $\text{CH}_3\text{OH}$ )에 용해되어  $45^\circ\text{C}$ -24 h 동안 refluxing과  $40^\circ\text{C}$ 에서 distillation을 통하여 0.2 M/L의 졸(sol)을 만들었다. 질소분위기 하에서 Mn 알콕사이드 용액에 Y 알콕사이드 용액을 1:1의 몰비로 첨가한 후  $65^\circ\text{C}$ -24시간 동안 반응함으로써 Y-Mn 복합 알콕사이드(double alkoxide) 용액을 만들 수 있었다. 가수분해 용액을 만들기 위해 증류수를 메탄올( $\text{CH}_3\text{OH}$ )과 혼합한 Y-Mn 복합 알콕사이드(double alkoxide) 용액과 1:1 부피비로 첨가시켰다. 메탄올( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) 속의 증류수 양은 Y-Mn 복합 알콕사이드(double alkoxide) 용액과 첨가된 증류수의 몰비

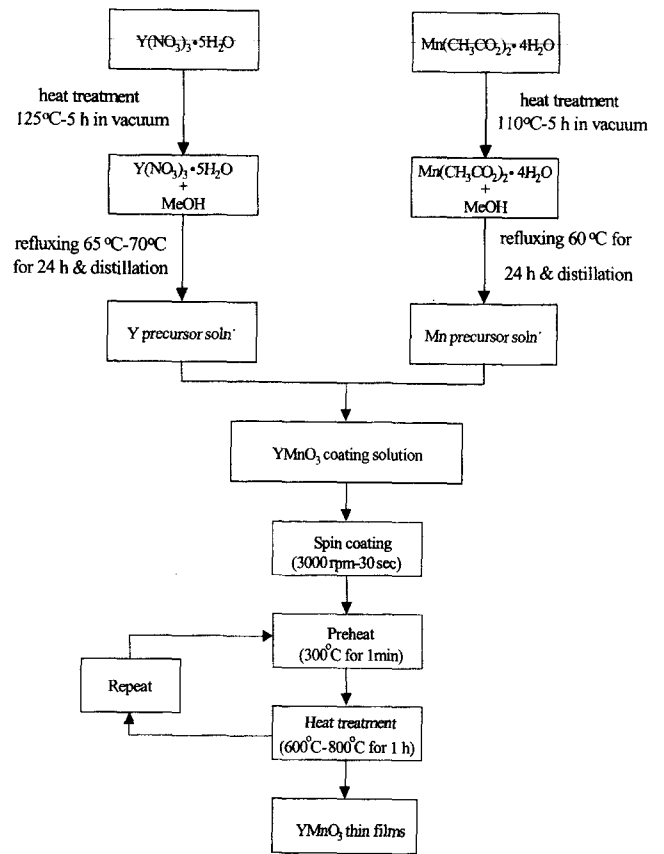


Fig. 1. Experimental Procedure for the Preparation of  $Y\text{MnO}_3$  thin films.

(Rw,  $\text{H}_2\text{O}$ :alkoxide)인 Rw 값의 변화(1:1, 6:1, 12:1)따라 첨가하여 0.1 M/L 농도의 용액을 만들었다. 또한 촉매제의 종류가 가수분해에 미치는 영향을 조사하기 위해 산성과 염기성 촉매제로 질산( $\text{HNO}_3$ )과 암모니아수( $\text{NH}_4\text{OH}$ )를 각각 사용하였다. 이렇게 가수분해된 용액을 상온에서 24시간 동안 숙성시킨 후 최종 코팅(coating) 용액으로 이용하였다. 숙성된 졸(sol)은 오랜 시간이 지나도록 변하지 않는 안정된 상태를 유지하였다.

용액의 가수분해 정도를 알아보기 위해 pH 측정기로 첨가된 물의 양(Rw)과 첨가된 촉매제에 따라 용액의 pH를 측정하였다. 기판으로는 Si(100)을 사용하였으며 Si 기판의 자연 산화막을 제거하기 위하여 5% 불산(HF) 용액에 10분간 아세톤(aceton)과 이소프로판올(isopropanol) 및 증류수에서 각각 5분씩 초음파 세척을 하였다. 3000 rpm-30초 동안 스핀코팅(spin coating)하였고 원하는 박막의 두께를 얻기 위하여 수회에 걸쳐 반복 스핀코팅을 하였으며 매회  $300^\circ\text{C}$ 에서 1분간 중간 열처리를 하였다.  $500\sim 800^\circ\text{C}$ 로 예열된 노에서 1시간 동안 최종 열처리를 하였다.

열처리 후  $Y\text{MnO}_3$  박막의 결정상은 X-ray 회절 분석(D/Max-3C, Rigaku, Japan)을 이용하여 조사하였고 P-E 이력

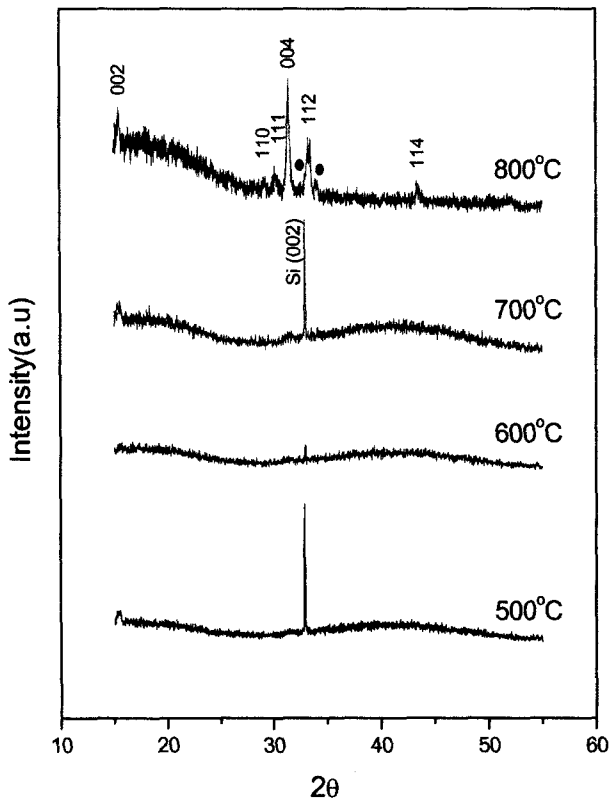


Fig. 2. XRD patterns of  $\text{YMnO}_3$  thin films with  $R_w=1$  on  $\text{Si}(100)$  heated at various temperatures. (● : orthorhombic phase).

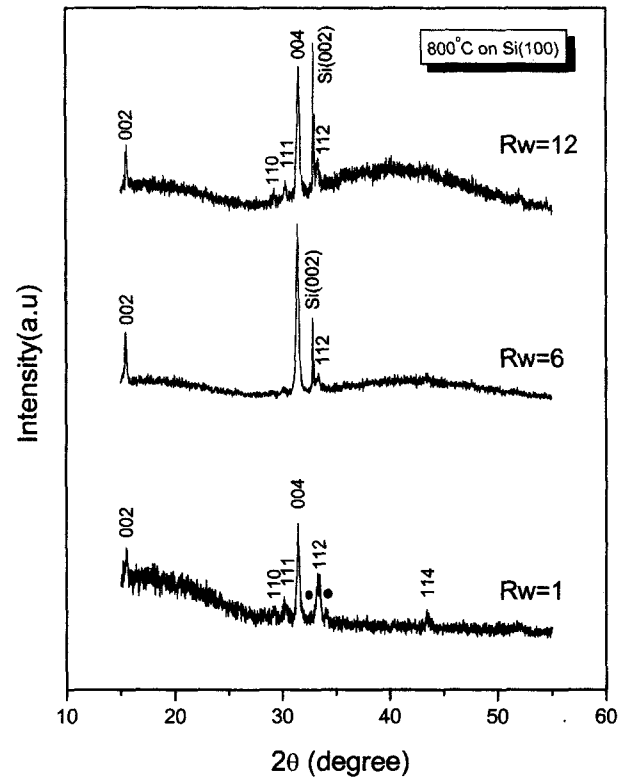


Fig. 3. XRD patterns of  $\text{YMnO}_3$  thin films with various  $R_w$  on  $\text{Si}(100)$  heated at  $800^\circ\text{C}$  for 1 h. (● : orthorhombic phase).

곡선(hysteresis) 특성은 RT66A(Radiant tech., USA)을 이용하여 측정하였으며 누설 전류 밀도 측정은 electrometer (617, Keithley, U.S.A)를 이용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는  $R_w=1$ 인 경우  $\text{Si}(100)$  기판 위에 증착한  $\text{YMnO}_3$  박막의 열처리 온도 변화에 대한 X-ray 회절 분석 결과이다. 그림에서 확인할 수 있듯이 열처리 온도  $700^\circ\text{C}$ 에서 결정화되기 시작하여  $800^\circ\text{C}$ 에서 육방정계(hexagonal)와 사방정계(orthorhombic)  $\text{YMnO}_3$  상이 혼재 되어 형성됨을 알 수 있다. 그러나  $R_w=6$ 과  $R_w=12$ 인 경우는 열처리 온도변화에 대하여서는  $R_w=1$ 인 경우와 유사한 결과를 나타내었지만  $800^\circ\text{C}$ -1시간 열처리한 박막에서 단일상의 육방정계(hexagonal)  $\text{YMnO}_3$  상이 형성되었다.  $R_w$  변화에 따라 증착한  $\text{YMnO}_3$  박막을  $800^\circ\text{C}$ -1 h 열처리한 시편의 X-ray 회절 분석 결과를 Fig. 3에 나타낸 바와 같이  $R_w=6$ 인 경우, 다른 조건( $R_w=1, 12$ )에서 보다 c-축 우선 배향성이 증가 되었다. Song 등<sup>15)</sup>의 보고에 의하면 졸-겔 공정에서  $R_w$  변화에 의해 입자의 형상과 분산성 및 입경의 변화를 가져오며  $R_w$  첨가량과 알콕사이드(alkoxide)와의 몰

비가 1 보다 작을 때 전형적인 액상반응으로 미립자가 응집된 상태로 존재하고 몰 비가 1 보다 클 때 입자는 구형에 가까우며 단분산 입자가 얻어진다고 하였으며 몰 비가 5일 때 균일한 입경의 구형 입자를 형성한다고 보고 하였다. 따라서 본 실험에서  $R_w$  변화에 따라 졸의 입자의 형상과 입경의 변화로 인해  $\text{Si}(100)$  기판 위에서 박막 형성시 stress를 최소화하려는 경향으로 배향될 것이며 입자 분산성이 우수하고 구형의 입자 형태를 가질 수 있는  $R_w=6$ 인 경우에 우수한 c-축 배향성을 나타내었다. 또한, Brinker<sup>16)</sup>는  $R_w$  첨가량과 알콕사이드와의 비가 클수록 많은 가지를 친 cross-linked cluster 구조를 하여 열린 구조를 가진다고 보고하였다. 따라서 본 실험에서  $R_w=12$ 인 경우 cross-linked cluster 구조로서 3차원 망목구조를 형성한 겔로 인하여 분자들의 재배치가 방해받게되어 입자의 불균일성이 발생으로 c-축 배향성이  $R_w=6$ 인 경우보다 c-축 배향성이 감소하고 다결정의 박막을 형성되는 것으로 판단된다. 졸-겔 법에서는 최종산화물 박막의 정확한 화학적 당량비를 위한 가수분해(hydrolysis)는 필수적인데 졸에서의 물의 첨가는 중·축합(condensation) 반응을 수반하여 균질한 박막을 만드는데 중요한 역할을 한다.  $R_w=1, 6, 12$ 인 경우 pH는 각각 6.15, 6.05, 5.95으로

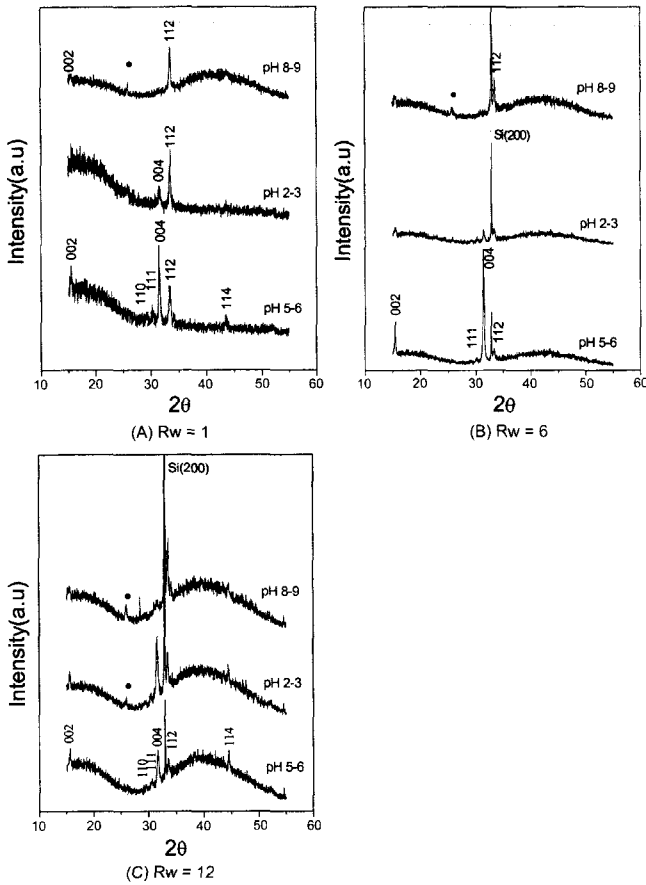


Fig. 4. XRD patterns of  $YMnO_3$  thin films on Si(100) with various  $R_w$  and catalysts (● : orthorhombic phase).

나타나  $R_w$ 가 증가함에 따라 pH의 값은 감소하였다. 가수 분해시 촉매제 첨가가 졸의 안정성 및  $YMnO_3$  박막의 결정화 거동에 미치는 영향성을 조사하기 위해 각각의  $R_w$  변화( $R_w=1, 6, 12$ )에 산, 염기 촉매제로 질산( $HNO_3$ )와 암모니아수( $NH_4OH$ )를 첨가하여 Si(100) 기판에 증착한  $YMnO_3$  박막의 X-ray 회절 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다.  $R_w=1$ 인 경우(Fig. 4(A)) 촉매제가 첨가되지 않은 pH 5~6에서 c-축 우선 배향성의 결과를 보였고 산성이나 염기성 촉매제를 사용할수록 c-축 우선 배향성은 감소하였다. 특히 염기성 촉매제를 사용한 pH 8~9인 경우는 사방정계(orthorhombic) 상이 형성하였다.  $R_w=6$  (Fig. 4(B))에서도 이와 유사한 결과를 확인할 수 있었으며  $R_w=12$ (Fig. 4(C))에서는 산성이나 염기성 촉매제를 사용한 시편 모두 사방정계(orthorhombic) 상이 존재하였다. 따라서  $YMnO_3$  박막의 결정성 및 배향성이 촉매제에 첨가에 따라 영향을 받으며 이러한 원인은 산이나 염기 첨가제는 가수분해, 중합의 속도 및 최종 산화물의 구조에 영향을 주기 때문이다.

가수분해시 첨가되는 촉매제의 영향으로 산의 첨가는

음으로 하전된 알콕사이드(alkoxide) 그룹의 양성화에 도움을 주므로 상대적으로 염기성 촉매제보다 졸의 안정성에 효과적<sup>17)</sup>이라 할 수 있다. 또한, 중합 결함을 중간보다는 끝쪽으로 향하게 하기 때문에 졸의 중합결합을 확장시키기는 하지만 가지(chain)의 수가 적은 중합체를 형성한다.<sup>17)</sup> 염기성 촉매제의 경우는 중간부분의 중합결합이 더 많기 때문에 많은 가지의 중합체를 형성<sup>17)</sup>하여 졸 내부에서 단위체를 크게 하기 때문에 최종산화물의 우선 배양성이 없고, 제2상인 사방정계를 형성하였다. 이러한 결과는 같은 양의 산성 촉매제를 사용했을 때 보다 염기성 촉매제를 사용하였을 경우 졸에서의 급격한 침전이 발생하는 것으로도 확인할 수 있었다. 그러므로 Fig. 4에서 확인할 수 있듯이  $R_w$ 에 관계없이 염기성 촉매제를 첨가한 경우에는 우선 배양성이 없고, 제2상인 사방정계  $YMnO_3$ 상을 형성하였으며,  $R_w=1, 6$ 인 경우에 비하여  $R_w$ 가 증가된  $R_w=12$ (Fig. 4(C))에서는 충분히 중합된 졸에서 단위체의 중합도를 산성 촉매제가 더 확장시키므로 산성 촉매제 역시 최종  $YMnO_3$  박막에서 사방정계 상을 형성시키는 결과를 가져왔다.

Fig. 5는  $R_w$  변화에 따른 Si(100) 기판 위에서 증착한 박막의 누설 전류 밀도(leakage current density) 특성을 나타낸 것이다.  $R_w=1$ 에서 박막의 누설 전류 밀도는 인가전압 0.2 V에서  $1.2 \times 10^{-8} A/cm^2$ 을 나타내었다. 반면  $R_w=6, 12$ 에서는 각각  $1.7 \times 10^{-8} A/cm^2, 2.3 \times 10^{-8} A/cm^2$ 의 누설 전류 밀도를 나타내었다.  $R_w$ 가 증가할수록 누설 전류 밀도는 큰 값을 보였다. 그러나  $R_w$ 가 클수록 가해진 전압

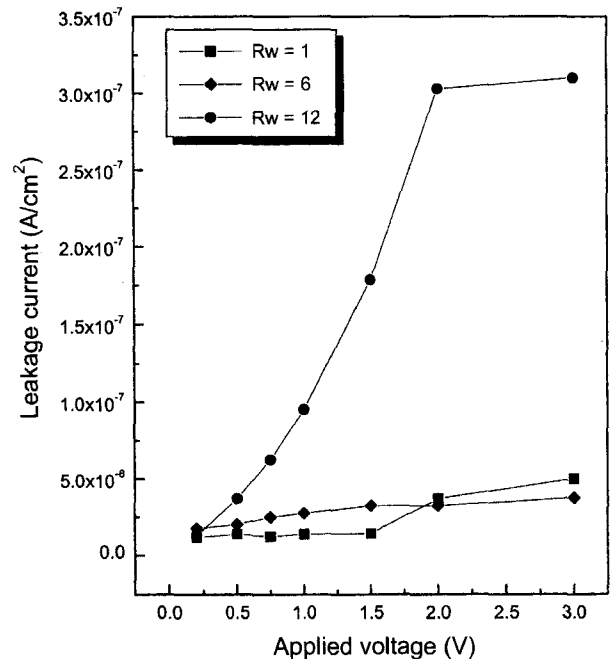


Fig. 5. I-V characteristics of  $YMnO_3$  thin film on Si(100) with different  $R_w$  values.

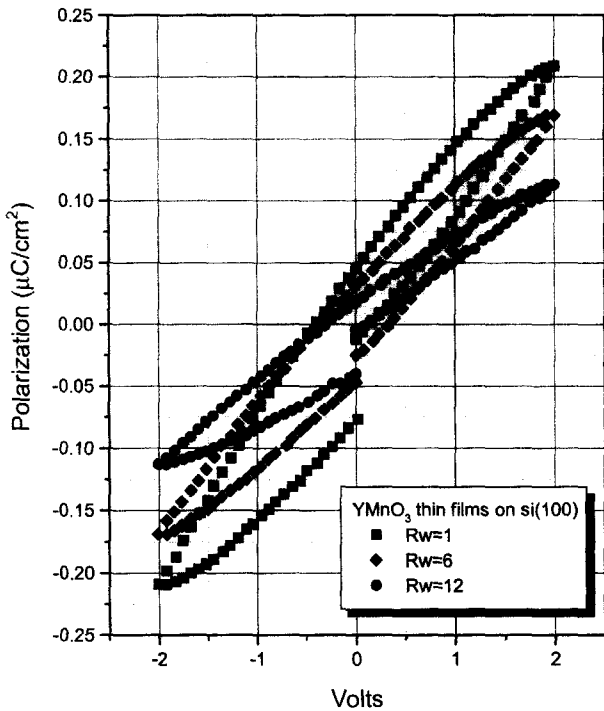


Fig. 6. P-E hysteresis loops of YMnO<sub>3</sub> thin films on Si(100) with different Rw values.

이 커지면서 급격히 누설 전류 밀도 값이 증가하였다. 이러한 원인은 물의 첨가량이 많아짐에 따라 졸에서 충분한 축, 중합 반응으로 인한 단위체들의 크기가 커짐과 동시에 가수분해 후 잉여의 물의 첨가로 인한 박막의 열처리 시 잔류유기물의 소화로 인한 미세결함(micropores)의 표면 전하(space charge)때문이다. Si(100) 기판 위에 증착된 박막의 P-E 이력곡선(hysteresis loop) 특성을 RT66A를 이용하여 측정하였고 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 졸-겔법으로 증착한 YMnO<sub>3</sub> 박막의 P-E 이력곡선 특성은 완전히 포화되지 않는 이력 특성을 나타냈다. 따라서 졸-겔법으로 제조된 YMnO<sub>3</sub> 박막의 우수한 P-E 이력 특성 및 전기적 특성을 나타내기 위해서 박막 제조시 박막내의 기공 및 막의 결함 등을 제거하여 치밀하고 균일한 YMnO<sub>3</sub> 박막 제조가 필수적이라 하겠다.

#### 4. 결 론

1. 출발물질로 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O와 Mn(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O를 사용하였고 용매로는 CH<sub>3</sub>OH를 사용하여 안정한 졸을 제조하였으며 Si(100) 기판 위에 박막을 증착시켜 800°C-1시간 열처리하여 c-축으로 우선 배향된 육방정계 단일상의 YMnO<sub>3</sub> 박막을 제조하였다.

2. Rw의 변화에 의해 제조된 YMnO<sub>3</sub> 박막은 가수분해 정도와 중·축합 반응에 영향을 주어 YMnO<sub>3</sub> 박막의 배

향성에 영향을 주었다. Rw=6일 때 가장 높은 c-축 우선 배향성을 보였으며 Rw가 작거나 클수록 c-축 배향성이 작아짐을 확인 할 수 있었다.

3. 가수분해시 산성과 염기성 촉매제로 질산(HNO<sub>3</sub>)와 암모니아수(NH<sub>4</sub>OH)를 각각 첨가한 결과 촉매제로의 영향으로 최종 YMnO<sub>3</sub> 산화막에서 우선 배향성이 없는 사방정계상이 형성되었으며 산성 촉매제가 염기성 촉매제 보다는 졸의 안정화에 더 효과적이었다.

4. Rw가 작을수록 누설 전류 특성은 우수하였으며 Rw가 클수록 누설 전류 밀도 값은 크게 증가하였다. 졸-겔(sol-gel)법으로 제조된 YMnO<sub>3</sub> 박막에서 결정성 및 배향성 그리고 전기적 특성은 졸에서의 가수분해 시 첨가되는 물의 양(Rw)에 의해 조절될 수 있음을 확인 할 수 있었다.

#### 감사의 글

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

#### REFERENCES

1. N. Fujimura, T. Ishida, T. Yoshimura and T. Ito, "Epitaxially Grown YMnO<sub>3</sub> Film: New Candidate for Nonvolatile Memory Devices," *Appl. Phys. Lett.*, **69** [7] 1011-13 (1996).
2. N. Fujimura, S. I. Azuma, N. Aoki, T. Yoshimura and T. Ito, "Growth Mechanism of YMnO<sub>3</sub> Film as a New Candidate for Nonvolatile Memory Devices," *J. Appl. Phys.*, **80** [12] 7084-87 (1996).
3. N. Fujimura, T. Ishida, T. Yoshimura and T. Ito, "Fabrication of YMnO<sub>3</sub> Films: New Candidate for Non-volatile Memory Devices," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **433** 119-24 (1996).
4. G. A. Smolenskii and V. A. Bokov, "Coexistence of Magnetic and Electric Ordering in Crystals," *J. Appl. Phys.*, **35** [3] 915-18 (1964).
5. E. S. Kim, S. H. Noh, Y. T. Kim, S. G. Kang and K. B. Shim, "Preparation and Electrical Properties of YMnO<sub>3</sub> Thin Film by MOCVD Method(in Kor.)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [5] 474-78 (2001).
6. W. C. Yi, J. S. Choe, C. R. Moon and S. L. Kwun, "Ferroelectric Characterization of Highly (0001)-oriented YMnO<sub>3</sub> Thin Films Grown by Chemical Solution Deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **73** [7] 903-05 (1998).
7. H. Kitahata, K. Tadanaga, T. Minami, N. Fujimura and T. Ito, "Microstructure and Dielectric Properties of YMnO<sub>3</sub> Thin Films Prepared by Dip-coating," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [5] 1357-60 (1998).
8. M. N. Iliev and H. G. Lee, "Raman- and Infrared-active Phonons in Hexagonal YMnO<sub>3</sub>: Experiment and Lattice-dynamical Calculations," *Phys. Rev. B.*, **56** [5] 2488-94 (1997).

9. M. N. Ilive, M. V. Abrashev, H. G. Lee, V. N. Popov, Y. Y. Sun, C. Thomsen, R. L. Meng and C. W. Chu, "Raman Spectroscopy of Orthorhombic Perovskitelike  $\text{YMnO}_3$  and  $\text{LaMnO}_3$ ," *Phys. Rev. B.*, **57** [5] 2872-77 (1998).
10. V. E. Wood, A. E. Austin, E. W. Collings and K. C. Brog, "Magnetic Properties of Heavy Rare earth Orthomangnites," *J. Phys. Chem. Solids.*, **34** 859-68 (1973).
11. G. V. S. Rao C. N. R. Rao and J. R. Ferraro, "Infrared and Electronic Spectra rare Earth Perovskite: Ortho-Chromites, -manganites and -Ferrites," *Appl. Spectro.*, **24** [4] 436-40 (1970).
12. Y. Takeshi, F. Norifumi and I. Taichiro, "Ferroelectrics Properties of C-oriented  $\text{YMnO}_3$  Films Deposited On Si Substrates," *Appl. Phys. Lett.*, **73** [7] 414-16 (1998).
13. T. Yoshimura, N. Fujimura, N. Aoki, K. Hokayama, S. Tsukui, K. Kawabata and T. Ito, "Fabrication of  $\text{YMnO}_3$  Thin Films on Si Substrates by a Pulsed Laser Deposition Method," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** [9B] 5921-24 (1997).
14. J. H. Kim, S. G. Kang, E. S. Kim, Y. T. Kim and K. B. Shim, "Preparation of Ferroelectric  $\text{YMnO}_3$  Thin Films by Metal-organic Decomposition Process and their Characterization(in Kor.)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [7] 665-72 (2000).
15. J. H. Song, J. S. Lee, I. S. Park and D. Y. Lim, "Preparation and Sinterability of Nano-size  $\text{TiO}_2$  Powders Using Supercritical Fluids(in Kor.)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [7] 626-31 (2000).
16. C. J. Brinker, K. D. Keefer, D. W. Schaefer and C. S. Ashley, "Sol-gel Transition in Simple Silicates," *J. Non-Cryst Solids.*, **48** 47-64 (1982).
17. C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-gel Science," Academic Press (1990).