

Sol-gel 법으로 제작된 BST 박막의 Bi 첨가에 따른 구조적, 유전적 특성

Fabrication of BST Thin Films with Bi Addition by Sol-gel Method and their Structural and Dielectric Properties

김경태¹, 김창일^{1,a}
(Kyoung-Tae Kim¹ and Chang-Il Kim^{1,a})

Abstract

An alkoxide-based sol-gel method was used to fabricate $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ thin films doped by Bi from 5 to 20 mol% on a Pt/Ti/SiO₂/Si substrate. The structural and dielectric properties of BST thin films were investigated as a function of Bi dopant concentration. The dielectric properties of the Bi doped BST films were strongly dependent on the Bi contents. The dielectric constant and dielectric loss of the films decreased with increasing Bi content. However, the leakage current density of the 10 mol% Bi doped $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ thin film showed the lowest value of 5.13×10^{-7} A/cm² at 5 V. The figure of merit (FOM) reached a maximum value of 32.42 at a 10 mol% Bi doped $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ thin films. The dielectric constant, loss factor, and tunability of the 10 mol% Bi doped $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ thin films were 333, 0.0095, and 31.1%, respectively

Key Words : BST, Sol-gel, Thin Film, Dielectric, Phase shifter

1. 서론

최근 페로브스카이트계 박막은 DRAM용 박막 커패시터, IR detector, electro-optic device, SAW filter, phase shifter, piezoelectric transducer 등의 다양한 응용분야를 가진 재료로서 현재까지 널리 연구되어오고 있는 재료중의 하나이며[1-4], 페로브스카이트 구조의 재료로는 Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT), SrBi₂Ti₂O₉ (SBT)등의 강유전성 재료, SrTiO₃ 등의 상유전성 재료 및 (Ba,Sr)TiO₃ (BST) 와 같이 조성에 따라 강유전성과 상유전성의 조절이 가능

한 재료등이 연구되고 있다[5,6]. 특히 최근 BST 박막의 전계 인가에 따른 유전상수의 변화 특성을 이용하여 위상배열 안테나의 위상변위기로의 응용을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[7].

위상 변위기(phase shifter)는 위상배열 안테나(phased array antenna)의 각 복사소자에 급전되는 전파의 위상을 변화시켜 송수신시에 전자적으로 전파 빔을 원하는 방향으로 순간 조향 할 수 있도록 하는 핵심부품이다. 기계적으로 제어하는 방식에 비해 속도, 정확도 그리고 재현성의 측면에서 장점을 가지며, 복잡한 위상 추迹에 있어 빠르고 정확하게 그 기능을 수행한다. 현재까지 일반적으로 이용되고 있는 위상 배열 안테나는 ferrite 변위기이다. 그러나 ferrite 변위기는 구동회로의 복잡성, 느린 응답속도, 전력 소비가 문제시되고 있으며, 가격이 매우 고가이며, 부피가 크고, 무게가 무거운 단점이 있어 주로 군사용으로만 제한적으로

1. 중앙대학교 전자전기공학부
(서울시 동작구 흑석동 221)

a. Corresponding Author : cikim@cau.ac.kr

접수일자 : 2004. 3. 26

1차 심사 : 2004. 4. 20

2차 심사 : 2004. 6. 16

심사완료 : 2004. 7. 1

사용되고 있다. 이와 같이 기존 변위기가 갖는 단점을 보완하고 우수한 위상 변위 특성을 구현할 수 있을 것으로 기대되고 있는 것이 강유전체를 이용한 변위기이다. 강유전체를 위상변위기로서 응용하기 위해서는 약 300-500정도의 유전상수, 낮은 유전손실, DC 인가전압에 따른 유전상수의 최대 변화, 낮은 누설전류밀도를 나타내어야 한다[8,9].

BST 박막은 증착방법, Ba/Sr의 조성비, 불순물 첨가, 버퍼층의 영향, 박막의 두께등의 다양한 공정 변수에 따라 유전상수, 유전손실, 누설전류 등의 전기적 특성이 민감하게 변화된다고 보고 되고 있다 [10,11]. 불순물이 첨가되지 않은 BST 박막은 10V 이하의 인가전압에서의 tunability는 약 50 % 이상의 양호한 특성을 보여준다. 그러나 높은 tunability를 가지는 BST 박막은 0.02이상의 높은 유전손실값을 가진다고 보고 되고 있다. 이러한 점을 고려할 때 BST 박막이 가지고 있는 유전특성을 유지하면서 낮은 유전 손실을 갖는 재료가 필요하게 되었다. 그래서 ABO₃ 페로브스카이트 구조에서 B-site에 다른 불순물(La, Mn, Al등)을 첨가하여 낮은 유전 손실을 낮추기 위한 연구가 진행되고 있다[12,13]. 본 연구에서는 ABO₃ 구조의 A-site 불순물인 Bi을 BST 박막에 첨가하여 시편을 제작하고, Bi 불순물 첨가에 따른 구조적, 유전적 특성을 연구하였다.

2. 실험

균일한 Bi 가 첨가된 BST 용액의 합성과정을 그림 1에 나타내었다. 용액을 합성하기위해 출발원료로 Ba acetate trihydrate [(CH₃CO₂)₂Ba·3H₂O], Sr acetate [(CH₃CO₂)₂Sr], Bi acetate [(CH₃CO₂)₂Bi], Titanium iso-propoxide [Ti[OCH(CH₃)₂]₄]을 사용하였다. Ba acetate, Sr acetate 및 Bi acetate의 용매로는 acetic acid을, titanium iso-propoxide의 용매로는 ethylene glychol의 일종인 2-methoxyethanol을 사용하였다. 먼저 (Ba_{0.6},Sr_{0.4})TiO₃ 조성식에 따라 평량하였으며, Bi은 5~20 mol %을 첨가하여 각각의 용액을 제조하여 사용하였다. Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 제조된 용액을 스핀 코팅법을 이용하여 3000 rpm의 회전속도로 30초 동안 코팅한 후, 박막 내에 존재하는 유기물을 제거하기 위해 핫 플레이트를 이용하여 400 °C에서 10 분간 건조하였으며, 이 과정을 수회 반복하였다. 열처리 조건은

DTA (열중량분석) 및 DSC (시차 주사 열량계)를 통하여 얻은 결과를 토대로 건조된 Bi-BST 박막은 700 °C의 온도에서 1시간 동안 열처리하여 200 nm의 Bi-BST 박막을 최종적으로 제작하였다.

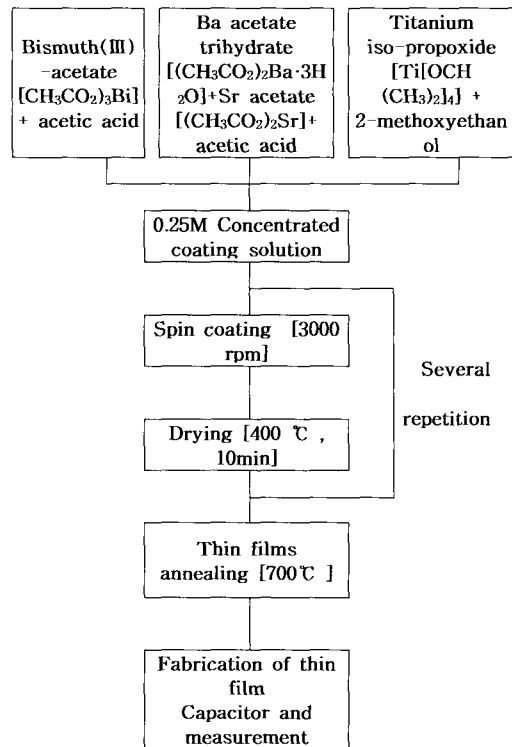


그림 1. Bi-BST 박막의 제조과정.

Fig. 1. Fabrication process for the Bi-BST thin film.

제조된 BST 용액의 온도변화에 따른 물리적, 화학적 변화를 관찰하기 위해 시차주사 열량계와 열중량 분석을 수행을 위하여 Bi(10 mol%)-BST용액을 80 °C로 유지된 오븐에서 건조 분말화하여 측정하였다. 박막의 결정구조를 확인하기 위하여 XRD를 사용하였으며, 원자력 현미경(AFM)을 통해 박막의 미세표면 및 단면형상을 관찰하였다. 박막깊이에 따른 성분원소의 분포와 계면에서의 각 원소의 확산 상태를 알아보기 위해서 AES (Auger electron spectroscopy) depth profile을 수행하였다. 전기적 특성분석을 위하여 열처리 공정을 거친 Bi-BST 박막을 직경이 0.3 mm인 새도우 마스크를

이용하여 DC 스퍼터링 방법으로 백금을 증착하여 상부전극으로 사용하였다. Bi-BST 박막의 유전상수, 유전손실 및 C-V측정은 Impedance Analyzer (HP4192)를 사용하여 측정하였다. 누설전류 특성은 Semiconductor Parameter Analyzer (HP4145B)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 Bi 함량이 10 % 첨가하여 제조된 분말의 온도변화에 따른 물리, 화학적 변화와 고용체 형성과정을 관찰하고자 14~800 °C의 온도범위에서 행한 열중량 분석 및 시차 주사 열량계 분석의 결과를 나타낸 것이다. 그림 2의 열중량 곡선에서 나타낸 바와 같이, Bi 함량이 10 mol% 첨가된 BST 분말의 상온에서 800 °C 까지의 총 중량 손실은 약 32.6 % 였다. 100 °C 부근의 흡열피크는 수분증발에 의한 흡열반응이며, 중량손실을 동반한 290 °C, 400°C 및 500 °C 부근의 발열피크는 Sol-gel 법으로 분말 제작 시 형성된 유기용매 및 잔류 유기물 등의 연소에 기인한 것으로 사료된다. 약 605 °C 부근의 발열피크는 비정질상에서 페로브스카이트상으로의 상변환에 기인한 것으로 사료된다[12]. TGA 분석에서도 약 605 °C 이상에서는 무게 감량이 종료되었음을 나타내고 있다.

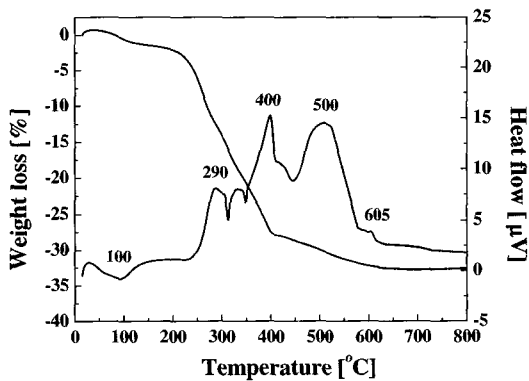


그림 2. BST 박막의 DSC/TGA 곡선.
Fig. 2. DSC/TGA curves of BST thin film.

그림 3은 700 °C에 열처리한 Bi 첨가량에 따른 BST 박막의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 모든 박막에서 (110)를 비롯한 (100), (111), (211)을 나타

내는 전형적인 BST 피크가 나타나고 있으며, 이차상이 없는 다결정성의 전형적인 X-선 회절모양을 나타내었다. Bi 첨가량이 증가함에 따라 peak의 회절 강도가 감소하였으며, FWHM(full widths at half maximum)의 증가하였다. 이는 Bi 첨가량이 증가함에 따라 결정립 크기가 감소함을 예측 할 수 있다[2].

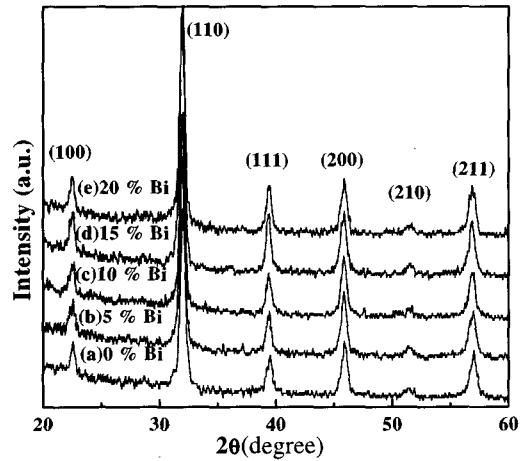


그림 3. Bi 첨가량에 따른 BST 박막의 X 선 회절 패턴.
Fig. 3. X-ray diffraction patterns of undoped and Bi doped BST thin films.

그림 4는 Bi 첨가량에 따른 BST 박막의 표면 거칠기 및 결정립의 크기를 관찰하기 위해 원자력 현미경으로 관찰한 2D 및 3D 사진이다. 박막의 미세구조는 Bi 첨가량에 따라 미세구조에 영향을 나타내었다. 불순물이 첨가하지 않은 BST 박막은 크랙 및 기공이 없는 치밀한 결정구조를 나타내었으며, Bi 첨가량이 10 mol% 이상 첨가된 박막은 첨가량이 증가함에 따라 거친 구조를 가지는 결정립과 편층등을 가지는 구조를 나타내었다. 이러한 거친 구조를 가지는 불균일한 결정립구조는 불완전한 결정화 상태를 나타내는 것으로 판단된다. 본문에서 실험한 열처리 온도가 Bi 첨가량이 10 mol% 이상 첨가된 박막의 열처리 온도 및 시간이 충분하지 못한 것으로 판단된다. 그림2에서의 XRD 예측한 것 같이 Bi 첨가량이 증가함에 따라 결정립 크기는 감소하는 경향을 나타내었다. 평균 결정립 크기는 불순물이 없는 BST 박막과 Bi 함

량이 10 mol% 첨가된 박막은 각각 150, 100 nm을 나타내었다. 박막의 표면 거칠기는 DRAM 공정 및 위상변위기로의 제작 공정 중에 배선공정을 위해서는 표면 결함이 없는 평탄성이 요구되어 진다 [13]. AFM으로 측정한 평균 거칠기(RMS)는 모든 박막에서 1.65 nm 이하의 우수한 특성을 나타내었다.

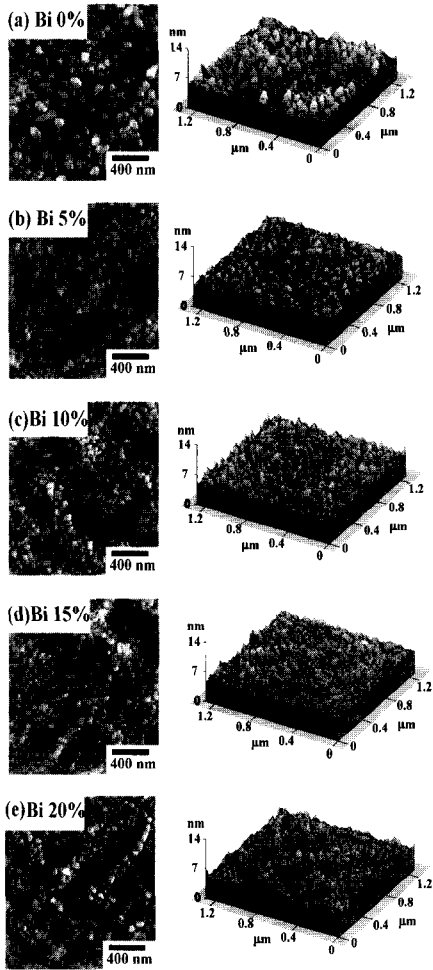


그림 4. 700 °C에서 열처리한 (a) undoped, (b) 5 mol%, (c) 10 mol%, (d) 15 mol%, and (e) 20 mol% Bi 첨가량에 따른 AFM 표면사진.

Fig. 4. AFM micrographs of the 700 °C annealed (a) undoped, (b) 5 mol%, (c) 10 mol%, (d) 15 mol%, and (e) 20 mol% Bi doped BST thin film.

그림 5는 BST 박막의 박막깊이에 따른 성분원소분포와 계면에서의 각 원소의 확산 상태를 알아보기 위해서 AES depth profile을 수행한 결과이다. 전반적으로 불순물이 첨가 되지 않은 BST와 Bi 함량이 20 mol% 첨가된 BST 박막은 두께 방향으로 각 원소 성분이 유지하였으나, BST 박막과 Pt 하부전극 사이에 계면층이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 Bi 함량이 20 mol% 첨가된 BST 박막의 경우 BST 박막과 Pt 하부전극 사이에 Pt-Bi 계면층이 형성되었음을 알 수 있다. 이러한 계면층은 유전율 감소 및 누설전류 등에 영향을 미칠 것으로 사료된다.

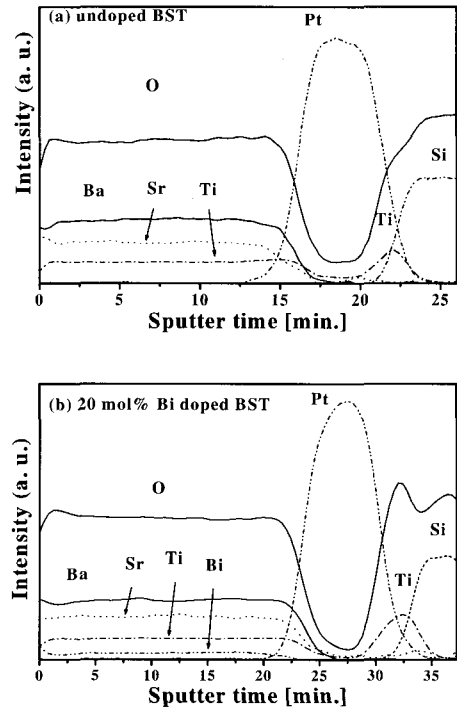


그림 5. 700 °C에서 열처리한 Bi 첨가량 (a) 0 mol% 및 (b) 20 mol% 의 BST의 AES depth profile.

Fig. 5. AES elemental depth profiles of the 700 °C annealed (a) undoped and (b) 20 mol% Bi doped BST thin film.

그림 6은 Bi 첨가량에 따른 BST 박막의 100 kHz에서 측정된 유전상수 및 유전손실을 나타내었다. Bi 첨가에 따라 유전상수 및 유전손실은 감

소하는 경향을 나타내었다. 유전상수의 감소는 표면구조 사진에서 관찰하였듯이 Bi 첨가에 따른 결정립의 감소와 결합의 증가, 또한 저유전율을 가지는 입계층의 증가 및 불완전한 결정화에 따른 영향이라 판단된다[14]. 유전손실의 감소특성은 유전체의 유전손실은 진성(intrinsic) 유전손실과 전도(conduction) 손실의 합으로 나타내어지는데 전도손실은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\tan\delta = \frac{1}{\omega RC_o} \quad (1)$$

ω 는 측정주파수, R 는 저항, C_o 는 기하학적 유전율이다[15]. 즉, 불순물인 Bi 첨가량이 10 mol% 이상인 경우에는 불순물이 결정립에 존재에 의해 저항이 증가하게 되어 유전손실은 감소하는 것으로 판단되며, 유전 손실의 포화되는 것은 불순물이 증가에 따른 유전율의 감소와 저항의 증가의 관계에 의해 유전손실이 포화되는 것으로 판단된다. Bi 함량이 10 mol% 첨가된 BST 박막의 유전상수 및 유전손실은 333, 0.0095의 우수한 특성을 나타내었다.

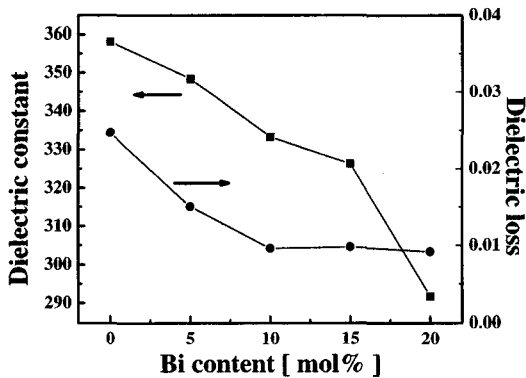


그림 6. 100 kHz에서 측정된 Bi 첨가량에 따른 유전상수 및 유전손실.

Fig. 6. Dielectric constant and the dielectric loss of the BST thin films as a function of the Bi content at a frequency of 100 kHz.

그림 7은 Bi 첨가량에 따른 BST 박막의 tunability 및 FOM을 나타내었다. tunability는 10V

(500kV/cm)를 인가하여 측정하였다. tunability는 식 (1)와 같이 정의 되어진다. 여기서, ϵ_{min} 는 DC 전계를 인가한 상태에서의 유전상수, ϵ_{max} 는 DC 전계를 인가하지 않은 상태에서의 유전상수를 나타낸다. tunability와 유전손실의 상관관계를 나타내는 지표로는 FOM(Figure of merit)이 자주 사용된다. FOM은 유전손실이 높으면 마이크로 소자로의 사용이 불가능을 반영하는 지표이다. FOM은 식 (2)와 같이 정의 되어진다[16]. 여기서 유전손실은 %로 표시한다. Bi 첨가량이 증가함에 따라 tunability는 감소하였으나, FOM은 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 그림 6의 유전특성에서 고찰한 바와 같이 결정립 감소에 따른 저유전율층을 가지는 입계층의 증가와 계면에서 발생하는 Bi-Pt 층의 형성에 따른 저유전율층을 가지는 상유전상 형성으로 인한 것으로 저유전율층의 증가는 쌍극자 분극의 감소를 하므로써 tunability특성이 감소한 것으로 판단된다. 그리고 FOM은 증가는 Bi 첨가함에 따라 유전손실이 감소하여 FOM이 향상된 것이라 판단된다. Bi 함량이 10mol%첨가된 BST 박막의 tunability 및 FOM은 각각 31.1%, 25.5의 우수한 특성을 나타내었다.

$$\text{tunability}(\%) = (\epsilon_{max} - \epsilon_{min}) / \epsilon_{max} \quad (2)$$

$$\text{FOM} = (\%) \text{ tunability} / \tan\delta (\%) \quad (3)$$

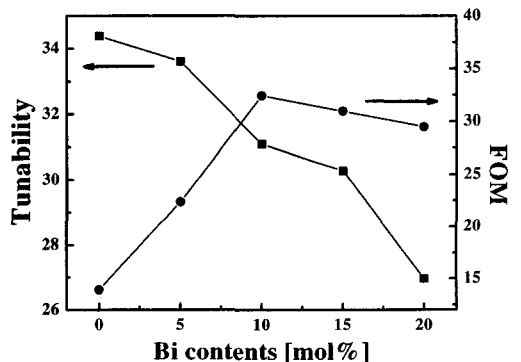
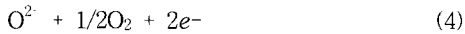


그림 7. Bi 첨가량에 따른 BST 박막의 Tunability 와 FOM.

Fig. 7. Tunability and the FOM of the undoped and Bi doped BST thin films as a function of the Bi content.

그림 8은 Bi 첨가량에 따른 BST 박막의 누설-전류 특성곡선을 나타낸 것이다. 누설전류 밀도는 Bi 첨가량이 증가함에 따라 감소하였으며, Bi 첨가량이 10% 첨가된 BST 박막에서 최소값을 나타내었다. 불순물이 첨가되지 않은 BaTiO₃ 세라믹스는 절연체의 특성을 나타내며, BaTiO₃ 세라믹스의 A site 에 La, Ce, 및 Bi 등과 같은 불순물을 첨가하면 n-type 반도체특성을 나타나는 것으로 [17] Ba이 Bi으로 치환될 때 전하평형보상은 다음과 같다.



일반적으로 산소공공의 형성은 박막내부의 결합에 의해 형성되거나 낮은 산소 부분 압력의 높은 열처리온도에서 BST 박막이 성장하는 동안 불충분한 산소주입으로 인해 산소공공을 형성하는 것으로 알려져 왔다. Ba이 Bi으로 치환될 때 전하평형보상의 결과는 BST 박막에 생성되는 산소 공공을 Bi 첨가에 따라 보상하게 되어 누설전류 특성을 향상시키는 것으로 사료된다. Bi 첨가량이 BST 박막에 15 % 이상 첨가하면 누설전류밀도는 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 일반적으로 박막의 누설전류는 박막과 전극사이의 계면에 민감하고, 파괴전장은 박막의 질에 의존한다고 알려져 있는데, AES 분석에서 관찰한 바와 같이 Bi-Pt의 계면형성에 의한 것으로 높은 누설전류를 나타낸 것으로 사료된다. 상대적으로 Bi 첨가한 BST 박막보다 undoped-BST 박막은 높은 누설전류를 나타내었는데, 이는 그림 4에서 관찰한 바와 같이 상대적으로 큰 결정립이 성장되어 결정립 계면에는 높은 전장이 인가되어 높은 누설전류 특성을 나타내었다. Bi 함량이 10 % 첨가된 BST 박막의 누설전류 밀도는 5V에서 $5.13 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 의 우수한 특성을 나타내었다.

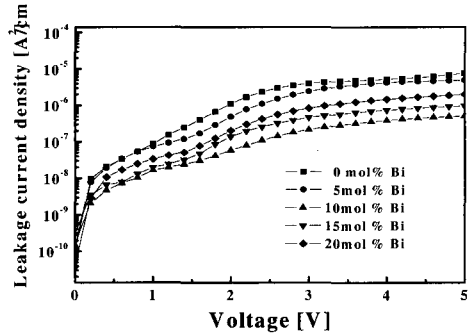


그림 8. Bi 첨가량에 따른 BST 박막의 누설전류 밀도 특성.

Fig. 8. Leakage current-voltage characteristics of the undoped and doped BST film as a function of the Bi content.

4. 결론

본 연구에서는 ABO₃ 구조의 A-site 불순물인 Bi을 BST 박막에 첨가하여 sol-gel법으로 제작하고, Bi 불순물 첨가에 따른 구조적, 유전적 특성을 고찰하였다. XRD 분석결과, 모든 시편에서 이차상이 없는 다결정성의 전형적인 X-선 회절모양을 나타내었다. AFM 표면구조분석결과 Bi 첨가에 따라 결정립이 감소하였다. Bi 첨가량이 증가함에 따라 tunability는 감소하였으나, FOM은 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 결정립 감소에 따른 자유전율층을 가지는 입계층의 증가와 계면에서 발생하는 Bi-Pt층의 형성에 따른 자유전율층을 가지는 상유전상 형성으로 인한 것으로 자유전율층의 증가는 쌍극자 분극의 감소를 하므로써 tunability특성이 감소한 것으로 판단된다. 누설전류 특성은 Ba이 Bi으로 치환될 때 전하평형보상의 결과는 BST 박막에 생성되는 산소 공공을 Bi 첨가에 따라 보상하게 되어 누설전류 특성을 향상시키는 것으로 사료된다. Bi 함량이 10 % 첨가된 BST 박막의 유전상수, 유전손실, tunability, FOM은 각각 333, 0.0095, 31.1 %, 25.5의 우수한 유전특성을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 산학 협동재단의 2003년도 학술연구비 지원에 의해 수행되었음.

참고 문헌

- [1] L. A. Knauss, J. M. Pond, S. J. Horwitz, and D. B. Chrisey, "The effect of annealing on the structure and dielectric properties of $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ferroelectric", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 69, p. 25, 1996.
- [2] M. W. Cole, P. C. Joshi, M. H. Ervin, M. C. Wood, and R. L. Pfeffer, "The influence of Mg doping on the materials properties of $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ thin films for tunable device applications", *Thin Solid Films*, Vol. 34, p. 374, 2000.
- [3] 홍경진, 조재철, "Sol - Gel 방법에 의한 BST 박막의 표면 및 전기적 특성", *전기전자재료학회논문지*, 15권, 6호, p. 504, 2002.
- [4] 김태훈, 김병호, 송석표, "MOD 법으로 제조한 강유전성 SBT 박막에서 하부전극이 유전 및 전기적 특성에 미치는 영향", *전기전자재료학회 논문지*, 13권, 8호, p. 694, 2000.
- [5] W. Pan, C. L. Thio, and S. B. Desu, "Reactive ion etching damage to the electrical properties of ferroelectric thin films", *J. Mater. Res.*, Vol. 13, No 2, p. 362, 1998.
- [6] J. F. Scott and C. A. Paz de Araujo, "Ferroelectric memories", *Science*, Vol. 246, p. 1400, 1989.
- [7] P. Padmini, T. R. Taylor, M. J. Lefevre, A. S. Nagra, R. A. York, and J. S. Speck, "Realization of high tunability barium strontium titanate thin films by rf magnetron sputtering", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 75, p. 3186, 1999.
- [8] D. L. Rascoe, A. L. Riley, J. Huang, V. Lubecke, and L. Duffy, "Ka-band MMIC beam steered transmitter array", *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, Vol. 37, p. 2165, 1989.
- [9] A. Kozyrev, "Nonlinear behavior of thin film $SrTiO_3$ capacitors at microwave frequencies", *J. Appl. Phys.*, Vol. 84, p. 3326, 1998.
- [10] 류정선, 강성준, 윤영섭, "ULSI DRAM의 Capacitor 절연막용 BST(Barium Strontium Titanate) 박막의 제작과 특성에 관한 연구", *전기전자재료학회논문지*, 9권, 4호, p. 336, 1996.
- [11] A. I. Kingon, S. K. Streiffer, C. Basceri, and S. R. Summerfelt, "High-permittivity perovskite thin films for dynamic random-access memories", *MRS Bull.*, Vol. 21, p. 46, 1996.
- [12] S. B. majumder, M. Jain, A. Martinez, and R. S. Katiyar, "Sol - gel derived grain oriented barium strontium titanate thin films for phase shifter applications", *J. Appl. Phys.*, Vol. 90, p. 896, 2001.
- [13] M. W. Cole, P. C. Joshi, and M. H. Ervin, "La doped $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ thin films for tunable device application", *J. Appl. Phys.*, Vol. 89, p. 6336, 2001.
- [14] S. Saha and S. B. Krupanidhi, "La doped $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ thin films for tunable device applications", *J. Appl. Phys.*, Vol. 88, p. 3506, 2000.
- [15] Z. Jiwei, Y. Xi, C. Xiaogang, Z. Liangying, and H. Chen, "Dielectric properties under dc-bias field of $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ with various grain sizes", *Mater. Sci. and Eng. B*, Vol. 94, p. 164, 2002.
- [16] D. Dimos, M. V. Raymond, R. W. Schwartz, H. N. Al-Shareef, and C. H. Mueller, "Tunability and calculation of the dielectric constant of capacitor structures with interdigital electrodes", *J. Electroceram.* Vol. 2, p. 145, 1997.
- [17] M. Copel, P. R. Duncombe, D. A. Neumayer, T. M. Shaw, and R. M. Tromp, "Metallization induced band bending of $SrTiO_3$ (100) and $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ ", *Appl. Phys., Lett.*, Vol. 70, p. 3227, 1997.