

졸-겔 방법에 의한 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 강유전 박막의 제조

천재일 · 김정석

호서대학교 재료화학공학과

(1996년 6월 29일 접수)

Preparation of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Ferroelectric Thin Films by Sol-Gel Method

Chae Il Cheon and Jeong Seog Kim

Div. of Mater. and Chem. Eng., Hoseo Univ.

(Received June 29, 1996)

요 약

졸-겔 스펀코팅방법으로 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) 박막을 제조하였으며, 출발원료의 조성비와 열처리 온도 변화에 따른 박막의 결정화거동, 미세구조, 전기적 특성을 조사하였다. 열처리온도가 700°C 이상일 때 우선방향성이 없이 무질서한 방향으로 결정화된 SBT 박막을 얻을 수 있었으며, 기공이 많은 다결정체(polycrystalline) 구조를 가지고 있었다. SBT(1.0/2.0/2.0) 박막과 SBT(0.8/2.4/2.0) 박막의 결정화 거동 및 미세구조는 매우 유사하였으나 SBT(1.0/2.0/2.0) 박막에서는 강유전성이 관찰되지 않았으며, SBT(0.8/2.4/2.0) 박막의 경우 열처리온도가 770°C 이상일 때 잘 발달된 강유전특성을 보였다. 800°C 에서 열처리된 SBT(0.8/2.4/2.0) 박막이 가장 우수한 전기적 특성을 가졌으며, 그 값은 유전상수=242, 유전손실($\tan\delta$)=0.057(at 100 kHz), $2P_r = 16.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $E_c = 39.8 \text{ kV}/\text{cm}$ 이었다.

ABSTRACT

$\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) thin films were prepared by sol-gel coating. Crystallization, microstructure, and electrical properties were investigated as a function of composition and annealing temperature. Above 700°C the SBT thin films were crystallized without a preferred orientation and had porous and equi-axed polycrystalline microstructure. Although crystallization and microstructure of the SBT (1.0/2.0/2.0) and SBT (0.8/2.4/2.0) films were very similar, their electrical properties were quite different. Ferroelectric properties were measured only in SBT (0.8/2.4/2.0) thin films annealed at above 770°C . The SBT (0.8/2.4/2.0) thin films annealed at 800°C had the electrical properties which were dielectric constant=242, $\tan\delta=0.057$ (at 100 kHz), $2P_r = 16.9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, and $E_c = 39.8 \text{ kV}/\text{cm}$.

Key words: $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, Ferroelectric thin film, Sol-gel

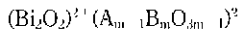
1. 서 론

강유전체 재료는 전기장(Electric Field)과 분극(Polarization)의 관계에 이력(Hysteresis)이 존재하며, 자발분극(Spontaneous Polarization)의 방향이 인가전계의 방향에 따라 박전되고 자발분극의 방향과 크기가 전압을 인가하지 않은 상태에서도 그대로 보존된다. 따라서 이러한 성질을 이용하여 강유전체 박막을 비휘발성 기억소자(Non-volatile Memory Device)로 응용할 수 있다. 강유전체 메모리(FRAM, Ferroelectric Random Access Memory)는 EEPROM, FLASH EEPROM 등과 같은 기타의 비휘발성 메모리와 비교하여, 데이터 전달속도, Fatigue

특성, 동작전압등에서 훨씬 우수한 특성을 지니고 있다¹⁾. FRAM용 강유전체 박막재료로 가장 널리 열구된 재료는 PZT계 재료이며, PZT 박막은 유전율이 높고 힘전력이 작으면서 잔류분극량이 크기 때문에 비휘발성 재료로 적합한 특성을 지니고 있으나 동시에 누설전류가 크고 절연파괴전압이 낮으며 잔류분극이 방치시간 및 스윕 횟수에 따라 감소하는 aging과 fatigue 현상이 발생하는 취약점을 가지고 있다²⁾. 최근에 이러한 단점들, 특히 실제 응용시 최대의 문제가 되는 fatigue 현상을 크게 개선한 비스무스계 층상 페로브스카이트(Bi-layered perovskite) 개료가 발견되어 많은 연구자의 관심이 집중되고 있다. 비스무스계 층상 페로브스카이트(Bi-layered per-

vskite) 재료중 하나인 SrBi₂Ta₂O₉(이하 SBT라 함) 박막과 PZT 박막의 전기적 특성을 비교하면, SBT 박막이 fatigue, imprint, retention, leakage current 등의 특성에서 PZT 박막보다 훨씬 우수한 재료라고 보고되고 있다¹⁾.

Bi계 층상 페로브스카이트 화합물은 1950년대에 Aurivillius에 의하여 체계적으로 연구되었으며, 일반적으로 다음과 같은 식으로 표현된다⁶⁾.



여기서 A는 Bi³⁺, Ba²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, Pb²⁺, K⁺ 또는 Na⁺이고, B는 Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺, Mo⁶⁺, W⁶⁺, 또는 Fe³⁺이며 m은 1과 8 사이의 자연수이다. 그후 Smolenski 등에 의하여 이 화합물의 강유전성이 보고되었으며⁷⁻¹⁰⁾, Ikegami 등은 압전성에 관하여 보고하였다. 그리고 최근 Rae에 의하여 SBT의 상세한 결정구조 해석에 대한 보고가 있었다¹¹⁾. 이러한 결정구조 및 강유전성에 대한 상세한 연구결과들은 모두 벌크 세라믹스(bulk ceramics)에 관한 것이며, 박막에 대한 보고는 아직 매우 미약하다. SBT 상유전체 박막에 대하여 현재까지 발표되고 있는 연구결과들은 대부분이 Sol-Gel법 등을 이용하여 SBT 박막을 제조하고 이의 특성을 측정하여 보고한 것들이며¹²⁻¹⁵⁾ 상세한 제조조건에 대한 연구보고는 미미하다. 본 연구에서는 졸-겔법으로 SBT 박막제조하였으며, 출발조성비와 열처리조건에 따른 결정화 거동 및 전기적 특성의 변화를 조사하였다.

2. 실험방법

출발물질로 Strontium 2-ethylhexanoate, Bismuth 2-ethylhexanoate, Tantalum ethoxide를 사용하였다. 먼저 Tantalum ethoxide를 2-methoxyethanol에 녹여 이를 Strontium 2-ethylhexanoate, Bismuth 2-ethylhexanoate와 함께 Xylene에 용해시킨 후 120~130°C에서 Stock solution의 농도가 0.1 mol/l가 될 때까지 가열하여 용매를 증발시켰다. SrBi₂Ta₂O₉ Stock solution의 양이온 몰비(Sr : Bi : Ta)는 1 : 2 : 2(SBT(1.0/2.0/2.))와 0.8 : 2.4 : 2.0(SBT(0.8/2.4/2.0))이 되도록 하였다. 이렇게 제조된 stock solution을 가수분해등의 과정을 거치지 않고 곧바로 기판에 수방울 떨어뜨린 후 1500 rpm으로 30초 동안 스핀코팅하고 400°C에서 5~10분 동안 건조하였다. 사용된 기판은 Si(100)과 Pt(1000 Å)/Ti(200 Å)/SiO₂(1000 Å)Si이었다. 원하는 박막의 두께를 얻기 위하여 이 과정을 수회 반복하였다. 건조된 박막을 산소기체를 흘려

주면서 600~850°C의 온도로 1시간 동안 열처리하여 결정화시켰다. 최종박막의 두께는 Si 기판위에 성장시킨 SBT 박막을 이용하여 ellipsometer로 측정하였으며 박막의 단면을 주사전자현미경으로 관찰하여 확인하였다. 1회 코팅한 박막의 두께는 약 85 nm, 3회 코팅한 박막의 두께는 약 260 nm였다. SBT 박막의 결정구조는 X-ray Diffractometer(Schmadzu, Cu target)을 이용하여 일반적인 θ -2 θ 주사방법으로 측정하였으며 미세구조는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 관찰하였다. 또한 열처리 후의 박막의 화학조성을 PIXE (Proton Induced X-ray Emission)법으로 분석하였다. SBT 박막의 전기적 특성을 측정하기 위하여 직경이 0.22 mm인 dot mask를 이용하여 SBT 박막위에 상온에서 Pt를 DC Sputtering 하여 상부전극으로 사용하였다. 강유전특성인 P-E(Polarization-Electric Field) 이력곡선은 Radiant사의 RT-66A ferroelectric tester를 이용하여 측정하였다. C-V(Capacitance-Voltage) 특성곡선은 HP 4192A Impedance Analyzer를 이용하여 측정하였으며 V_{max}은 100 mV, 측정주파수는 100 kHz였다. 박막의 누설 전류밀도(leakage current density)의 측정에는 Keithley 617 Programable Electrometer를 이용하였으며 전압(top electrode-high)을 인가 후 유지시간 없이 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Si(100) 기판위에 코팅된 SBT 박막의 결정화 거동

Fig. 1은 SBT(1.0/2.0/2.0) Stock solution을 Si(100) 기판위에 3회 스핀코팅과 건조(400°C)한 후 산소분위기에서 600~850°C 온도로 1시간 동안 열처리한 시편의 X선 회절모양이다 (a)는 사용한 Si 기판이며 (b)는 열처리온도가 600°C, (c)는 700°C, (d)는 800°C, (e)는 850°C인 시편의 X선 회절모양이다. 그림으로부터 600°C에서 열처리하여 얻은 박막은 결정화가 완전하지 않아 X선 회절 피크가 broad 하며, 700°C 이상의 온도에서는 결정화가 잘 일어났음을 알 수 있다. Fig. 2는 SBT(0.8/2.4/2.0) 박막의 X선 회절모양이다. SBT(1.0/2.0/2.0) 시편과 거의 동일한 경향을 보이고 있다. 즉 SBT(1.0/2.0/2.0) 박막과 SBT(0.8/2.4/2.0) 박막의 결정화 거동은 매우 유사함을 알 수 있다 또한 코팅횟수에 따른 SBT 박막의 X선 회절모양의 변화는 Fig. 3과 같다. Fig. 3은 SBT(1.0/2.0/2.0) 시편의 X선 회절모양이다. (a)는 사용한 Si 기판에 대한 것이며 (b)는 1회 (c)는 2회 (d)는 3회 (e)는 4회 (f)는 5회 코팅한 시편이고 (g)는 합성한 SBT 분말의 X

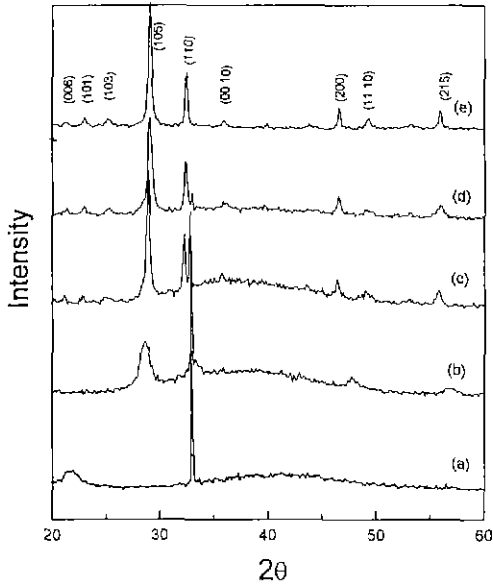


Fig. 1. XRD patterns of SBT (1.0/2.0/2.0) thin films on Si substrate as a function of annealing temperature. (a) Si substrate, (b) 600°C, (c) 700°C, (d) 800°C, (e) 850°C

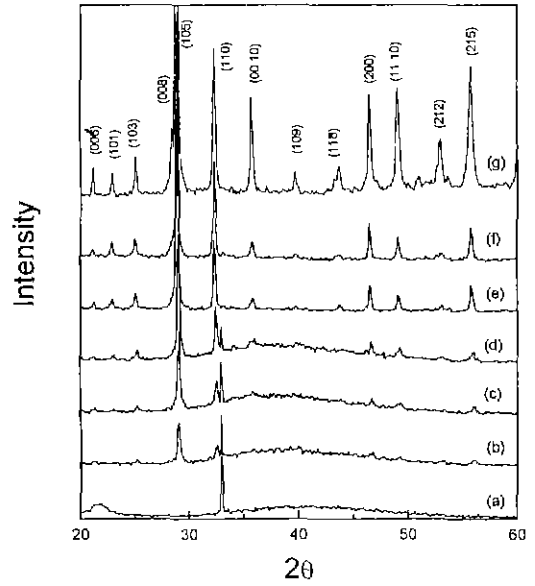


Fig. 3. XRD patterns of SBT (1.0/2.0/2.0) thin films on Si substrate as a function of coating temperature. (a) Si substrate, (b) 1 time, (c) 2 time, (d) 3 time, (e) 4 time, (f) 5 time, (g) calcined powder

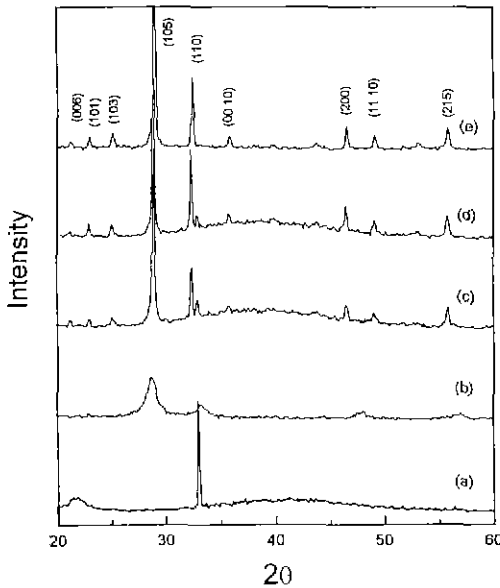


Fig. 2. XRD patterns of SBT (0.8/2.4/2.0) thin films on Si substrate as a function of annealing temperature. (a) Si substrate, (b) 600°C, (c) 700°C, (d) 800°C, (e) 850°C

선 회절모양이다. 박막의 열처리조건은 산소분위기에서 800°C, 1시간 유지로 모두 일정하였다. 코팅 횟수가 증가할수록 SBT 박막의 피크 크기가 증가하고 분말에 있는 거의 모든 XRD peak가 관찰되며 이는 SBT 박막이 기판위에서 우선방향성이 없이 random한 방향의 다결정으로 성장하고 있음을 나타내는 것이다. SBT(0.8/2.4/2.0) 시편의 X선회절모양은 SBT(1.0/2.0/2.0) 시편과 동일한 경향을 보였다.

3.2. Pt 기판위에 코팅된 SBT 박막의 상형성 및 미세구조

Fig. 4는 Pt 기판위에 형성시킨 SBT(1.0/2.0/2.0) 박막의 X선 회절모양이다. (a)는 사용한 기판의 X선 회절모양이며 (b)는 740°C, (c)는 770°C, (d)는 800°C에서 열처리한 시편의 X선 회절모양이고 코팅 횟수는 모두 3회이다. Si 기판에 대한 실험에서와 같이 (b), (c), (d) 모두 SBT상이 잘 결정화되었음을 알 수 있으나 Si 기판을 사용하였을 때는 관찰되지 않았던 Bi₂Pt peak이 관찰되었다. 그리고 Bi₂Pt peak는 열처리온도가 증가함에 따라 intensity가 증가하였다. 이러한 Bi₂Pt 상의 형성은 T. At-

suki 등에 의해서도 보고된 바가 있으며⁷⁾ SBT조성, 기판의 열처리조건 등에 따라 영향을 받고 전기적 특성의 열화를 일으키지는 않았다. SBT(0.8/2.4/2.0) 박막의 X선 회절모양은 Fig. 4의 SBT(1.0/2.0/2.0) 박막의 경우와 유사한 경향을 보였다. SBT박막의 미세구조는 Fig. 5, 6에 나타내었으며, 모두 800°C에서 1시간 열처리한 시편의 미세구조이다. SBT(1.0/2.0/2.0) 박막과 SBT(0.8/2.4/2.0) 박막의 미세구조는 거의 차이가 없으며, 모두 입자크기가

100 nm 내외인 다결정체(polycrystalline)이고 기공이 많은 치밀하지 못한 미세구조를 보이고 있다.

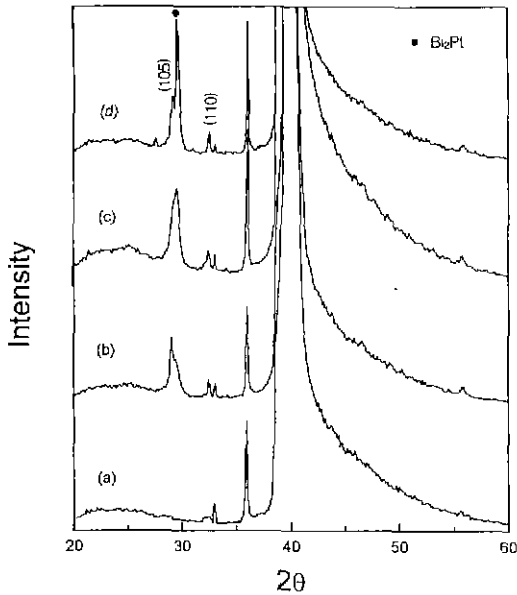
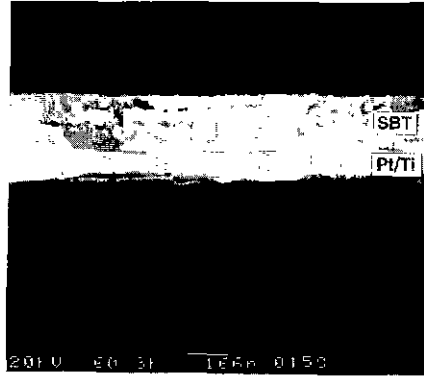
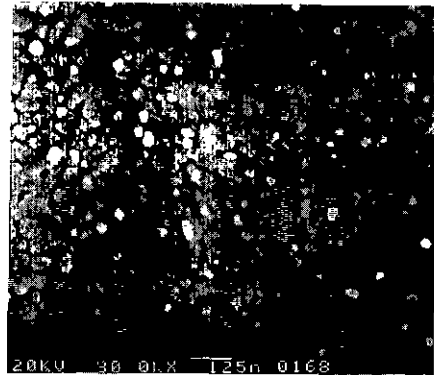


Fig. 4. XRD patterns of SBT (1.0/2.0/2.0) thin films on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate as a function of annealing temperature.
(a) substrate, (b) 740°C, (c) 700°C, (d) 800°C

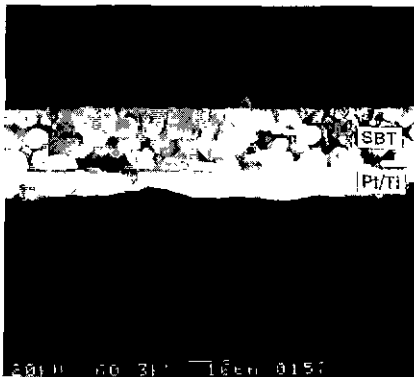


(a) Cross section

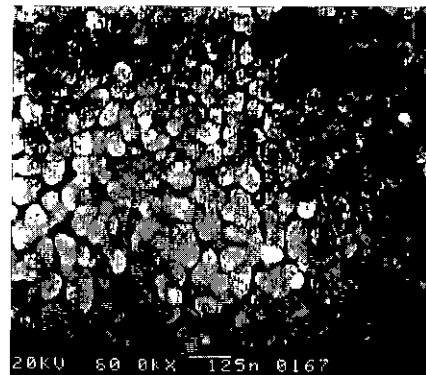


(b) Surface

Fig. 6. SEM micrographs of SBT (0.8/2.4/2.0) thin films annealed at 800°C.



(a) Cross section



(b) Surface

Fig. 5. SEM micrographs of SBT (1.0/2.0/2.0) thin films annealed at 800°C.

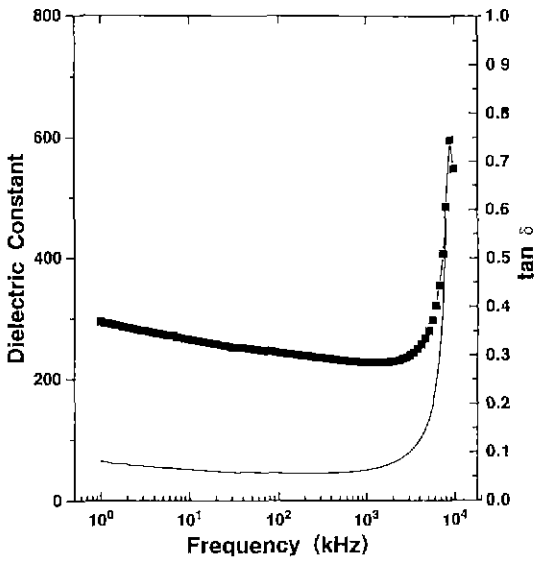


Fig. 7. Dielectric constant-Frequency (ϵ' -F) characteristics of SBT (0.8/2.4/2.0) thin film.

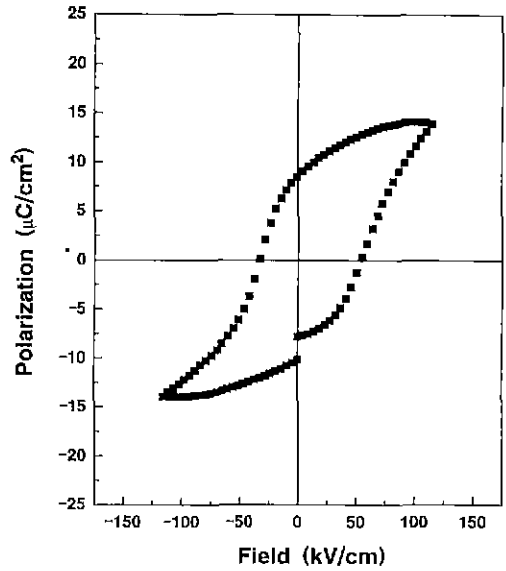


Fig. 9. Polarization-Electric field (P-E) characteristics of SBT (0.8/2.4/2.0) thin film.

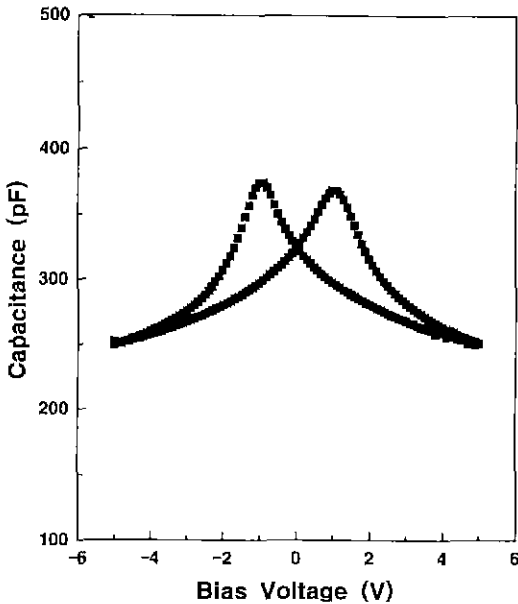


Fig. 8. Capacitance-Voltage (C-V) characteristics of SBT (0.8/2.4/2.0) thin film.

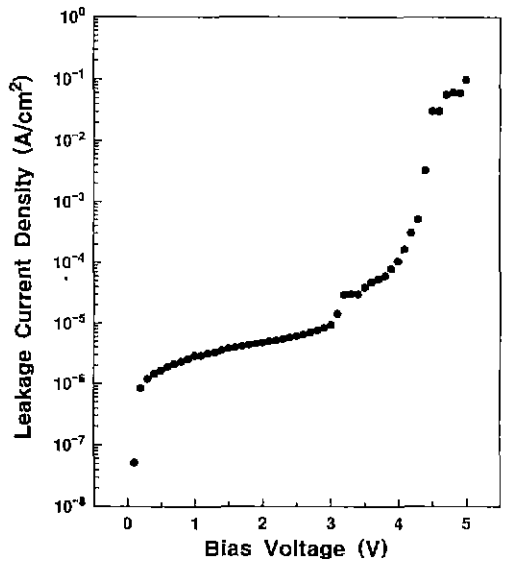


Fig. 10. Leakage current density-Voltage (I-V) characteristics of SBT (0.8/2.4/2.0) thin film.

3.3. SBT 박막의 전기적 특성

Fig. 7~10에 800°C에서 열처리한 SBT(0.8/2.4/2.0) 박막의 전기적 특성을 나타내었다. Fig. 7로부터 주파수가 증가함에 따라 유전상수와 유전손실이 약간 감소하는 일반적인 특성을 보이고 있음을 알 수 있으며, 측정주

파수가 3 MHz 근처일 때의 급격한 변화는 측정 line의 공진 현상에 의한 것이다. 측정주파수가 100 kHz일 때의 유전상수는 242, 유전손실($\tan\delta$)은 0.057이었다. 그리고 C-V(capacitance-voltage) 특성은 Fig. 8과 같으며 잘 발달된 전형적인 이력곡선을 나타내고 있다. 또한 대표적인 강유전 특성인 P-E(polarization-electric field) 이력곡선

Table 1. Electrical Properties of SBT (0.8/2.4/2.0) Thin Films Annealed at Different Temperature.

Temperature	770°C	800°C
ε _r	222	242
tanδ	0.063	0.057
2P _r	12.1 μC/cm ²	16.9 μC/cm ²
E _c	38.1 kV/cm	39.8 kV/cm
J _{leak,0.5V} *	5.19×10 ⁻⁶ A/cm ²	6.19×10 ⁻⁶ A/cm ²

*J_{leak,0.5V} was measured at 2.5 V.

을 측정하여 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9도 역시 강유전체의 전형적인 이력곡선을 보이고 있으며, 이 P-E 곡선에서 잔류분극(remanent polarization, P_r)과 항전계(coercive field)(E_c)를 구하였다. P-E 이력곡선이 좌우 비대칭이므로 E_c 값은 (E_c - E_c)를 2로 나눈 값으로 정하였으며, 2P_r은 16.9 μC/cm², E_c=39.8 kV/cm이었다. 한편, 누설전류특성은 Fig. 10에 나타내었다. 측정전압은 0.1 V씩 증가시켰으며 지연시간은 주지 않았다. 누설전류밀도는 10⁻⁶ A/cm² 대의 값을 보이고 있으며 약 3 V 이상에서 급격한 증가를 보이고 있다. T. Atsuki 등은 이러한 누설전류밀도의 급격한 증가가 SBT 막의 구조가 직립하지 못하기 때문이라고 보고하였으며⁷ 본 연구에서 제조한 시편도 Fig. 5, 6에서 볼 수 있는 것처럼 치밀하지 못한 미세구조를 가지고 있었다. 770°C에서 열처리한 SBT(0.8/2.4/2.0) 박막의 C-F(capacitance-frequency), C-V(capacitance-voltage), P-E(polarization-electric field), I-V(leakage current-voltage) 특성은 800°C에서 열처리한 시편과 유사하였으나 유전상수와 잔류분극이 약간 작았으며, 주요 특성을 Table 1에 비교하여 나타내었다. 한편 740°C에서 열처리한 SBT(0.8/2.4/2.0) 박막과 모든 SBT(1.0/2.0/2.0) 박막의 경우 P-E 이력곡선의 포화(saturation)가 일어나지 않았거나 누설전류밀도가 매우 큰 값을 보여 강유전체의 P-E 이력곡선이 얻어지지 않았다. 한편 열처리 후의 박막의 조성을 PIXE(proton induced X-ray Emission) 방법으로 분석한 결과는 Table 2와 같다. 열처리과정에서 Bi의 일부가 휘발되어 출발조성보다 Bi의 양이 크게 감소하였으며 화학양론값보다 많은 Bi를 첨가한 SBT(0.8/2.4/2.0) 박막의 Bi 휘발량이 더욱 많았다. 또한 Sr의 불비가 화학양론값에서 크게 부족한 SBT(0.8/2.4/2.0) 박막이 진순한 바와 같이 우수한 강유전특성을 가지고 있었다. SBT(1.0/2.0/2.0) 박막과 SBT(0.8/2.4/2.0)

Table 2. Chemical Compositions of the SBT Thin Films Annealed at 800°C.

Samples	Mole ratio of Sr:Bi:Ta
SBT(1.0/2.0/2.0)	0.95:1.85:2.0
SBT(0.8/2.4/2.0)	0.72:2.08:2.0

박막은 결정화 거동 및 미세구조는 매우 유사하지만 강유전 특성은 큰 차이를 보였으며, 이러한 결과는 T. Atsuki 등의 보고와 일치한다⁷. T. Atsuki 등은 이러한 원인을 Bi의 일부가 Sr을 치환하였기 때문이라고 추측하였으나 정확한 원인은 아직 밝혀지지 않고 있어 지속적인 연구가 필요하다고 생각된다.

4. 결 론

졸-겔 스펀코팅방법으로 SBT 박막을 제조하였으며, 출발원료의 조성비와 열처리온도에 따른 박막의 결정화, 미세구조, 전기적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. SBT 박막은 우선방향성이 없이 무질서한 방향으로 결정화되었으며, 기공이 많은 다결정체(polycrystalline)로 성장되었다.
2. SBT(1.0/2.0/2.0) 박막과 SBT(0.8/2.4/2.0) 박막의 결정화 거동 및 미세구조는 매우 유사하였으나, SBT(1.0/2.0/2.0) 박막에서는 강유전성이 관찰되지 않았다.
3. 800°C에서 열처리된 SBT(0.8/2.4/2.0) 박막이 가장 우수한 전기적 특성을 가졌으며, 그 값은 유전상수=242, 유전손실(tanδ)=0.057(at 100 kHz), 2P_r=16.9 μC/cm², E_c=39.8 kV/cm이었다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 과학재단의 특정기초연구비 지원(과제번호: 95-0300-05-01-3)에 의하여 행하여졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. T. Sumi, N. Moriwaki, G. Nakane, T. Nakakuma, Y. Judai, Y. Uemoto, Y. Nagano, S. Hayashi, M. Azuma, T. Otsuki, G. Kano, J.D. Cuchiaro, M.C. Scott, L.D. McMillan, and C.A. Paz De Araujo, "256 kb Ferroelectric Nonvolatile Memory Technology for 1T/1C cell with 100 ns Read/Write Time at 3 V," *Integrated Fe-*

- roelectric*, **6**, 1-13 (1995).
2. T. Mihara, H. Watanabe, C.A. Paz de Araujo, and J. Cuchiaro, "Feasibility for Memory Devices and Electrical Characterization of Newly developed Fatigue Free Capacitors," *Proc. 4th International Symp on Integrated Ferroelectric*, **March 9-11**, 137-157 (1992).
 3. T. Mihara, H. Yoshimori, H. Watanabe, T. Itoh, C. Paz de Araujo, and McMillian, "Superior Electrical Characteristics of Bi-layered Perovskite Thin Films and Comparison with PZT," *Abst of 7th International Symp on Integrated Ferroelectrics*, **March 20-22**, 108c (1995).
 4. T. Mihara, H. Yoshimori, H. Watanabe, and C. Paz de Araujo, "Characteristics of Bismuth Layered $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Thin Film Capacitors and Comparison with $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$," *Jpn J. Appl Phys*, **34**(9b), 5233-5239 (1995).
 5. J.J. Lee, C.L. Thio, and S.B. Desu, "Retention and Imprint Properties of Ferroelectric Thin Films," *Phys. Stat. Sol.(a)*, **151**, 171-182 (1995).
 6. H. Watanabe, T. Mihara, H. Yoshimori and C. Paz de Araujo, "Preparation of Ferroelectric Thin Films of Bismuth Layer Structured Compounds," *Jpn. J. Appl Phys*, **34**(9b), 5240-5244 (1995).
 7. G.A. Smolenski, V.A. Isupov, and A.I. Agranovskaya, "Ferroelectrics of the Oxygen-Octahedral Type with Layered Structure." *Sov Phys-Solid State*, **3**(3), 651-653 (1961).
 8. B. Aurivillius and P.H. Fang, "Ferroelectricity in the Compound $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{18}$," *Phys. Rev.*, **126**(3), 893-896 (1962)
 9. P.H. Fang, C.R. Robbins, and B. Aurivillius, "Ferroelectricity in the Compound $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{13}$," *Phys. Rev.*, **126**(3), 892 (1962)
 10. E.C. Subbarao, "Crystal Chemistry of Mixed Bismuth Oxides with Layer-Type Structure," *J Am Ceram Soc.*, **45**(4), 166-169 (1962).
 11. S. Ikegami and I. Ueda, "Piezoelectricity Ceramics of Ferroelectric Bismuth Compound with Layer Structure," *Jpn J Appl Phys.*, **13**(10), 1572-1577 (1974).
 12. A.D. Rae, "Structure Refinement of Commensulately Modulated Bismuth Strontium Tantalate, $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$," *Acta Cryst.*, **B48**, 418-428 (1992)
 13. K. Amanuma, T. Hase, and Y. Miyasaka, "Preparation and Ferroelectric Properties of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Thin Film," *Appl Phys Lett*, **66**(2), 221-223 (1995).
 14. T. Atsuki, N. Soyama, T. Yonezawa, and K. Ogi, "Preparation of Bi-Based Ferroelectric Thin Films by Sol-Gel Method," *Jpn J Appl Phys.*, **34**(9B), 5096-5099 (1995).
 15. H. Tabata, H. Tanaka and T. Kawai, "Formation of Bi-based Layered Perovskite Oxide Films by a Laser Ablation Technique," *Jpn J Appl. Phys.*, **34**(9B), 5146-5149 (1995).