

Sol-Gel 법에 의한 BST 강유전 박막의 합성과 유전 특성

장수익 · 최병철 · 장현명

포항공과대학교 재료공학과, 유전재료 물리화학 연구실

Fabrication of $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST) Thin Films by Sol-Gel Method and their Dielectric Properties

Soo-Ik Jang, Byung-Cheul Choi and Hyun M. Jang

Dept. of Materials Science and Engineering, and Laboratory for Physical Chemistry of Dielectric Materials,
Pohang University of Science and Technology (POSTECH)

초 록 BaO , $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ 그리고 $Ti(OPr)_4$ 를 출발 원료로 사용하여 균일한 $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST) 솔을 합성하였고, BST 박막을 회전 코팅 법으로 Si 및 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 제조하였다. 적외선 및 NMR 스펙트럼 분석으로 킬레이션 조제로 사용한 acetylacetone (AcAc)이 엔올 형태로 Ti-알콕사이드와 결합하여 솔 안정화에 기여함을 확인하였다. Xerogel에 대한 DT/TGA 및 적외선 스펙트럼 결과로부터 페로브스카이트 상생성이 600°C 이상에서 이루어짐을 관찰하였다. 700°C에서 열처리한 박막은 ~300(10 KHz)의 상대유전율을 나타내었고, 결정립의 저항 및 입계의 병렬 RC 성분으로 등가회로를 구성할 수 있었다.

Abstract Chemically homogeneous $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST) multicomponent sol was synthesized using BaO , $SrCl_2 \cdot 6H_2O$, and $Ti(OPr)_4$ as starting materials. The BST thin films were fabricated on n-type Si(100) plane or Pt/Ti/SiO₂/Si substrates using the spin-coating method. Acetylacetone (AcAc), which undergoes a rapid keto-enol tautomerism, was used as a chelating agent to reduce a rapid hydrolysis of Ti-alkoxides. Analysis of FT-IR and FT-NMR spectra indicated that the stabilization of BST complex sols was achieved by the chelating reaction of Ti-alkoxide with enolic form of AcAc. From the DT/TGA and FT-IR data of the BST xerogel powder, it was concluded that the formation of perovskite phase occurred above 600°C. The BST thin films fabricated on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate exhibited the relative dielectric permittivity of ~300 and can be represented by an equivalent circuit consisting of a resistive component caused by the bulk perovskite grain and a parallel RC component originated from the grain boundary.

1. 서 론

컴퓨터의 급속한 보급과 전자부품의 소형화 추세에 따라 반도체 소자의 고집적화가 빠르게 이루어지고 있다. 이에 따라 DRAM의 셀 (cell)당 정전 용량(charge density)을 증진시키고 소자의 down sizing 효과를 극대화하기 위하여, SiO_2 , Si_3N_4 , Ta_2O_5 , Y_2O_3 계 유전 박막의 이용과 동시에 trench 및 stack 방법 등이 개발되어 적용되고 있다. 그러나 기존의 방법

으로는 giga bit 용량급의 DRAM을 개발하는데 한계가 있다. 이러한 한계를 극복하고, 특히 DRAM 설계 및 제조공정의 안정화를 위하여 커패시터 재료로 강유전 박막 응용이 적극적으로 검토되고 있다. 높은 유전율을 가진 재료를 사용할 경우, 평면적 구조와 높은 정전용량을 얻을 수 있는 장점 때문에 제조 공정의 복잡성, 설계 공정의 어려움, 신호의 cross-talk 해결에 도움이 된다^{1~3)}.

DRAM 소자에 응용이 가능한 강유전 재료

로는 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (BST)^{4~5)}, SrTiO_3 ⁶⁾, PLT⁷⁾ 등이 있다. 특히 BST 계는 SrTiO_3 계보다 높은 유전율을 가지며 BaTiO_3 와 SrTiO_3 의 조성비 조절을 통하여 강유전 상에서 상유전 상으로의 상전이점의 조절이 용이하다. 또한 400~800 정도의 높은 유전율과 0.001~0.02 정도의 낮은 유전 손실 특성 ($\tan\delta$)을 나타내므로 기존의 커패시터 재료를 대체할 재료로 높이 평가받고 있다^{8~9)}.

지금까지의 BST 계에 관한 연구는 대부분 스퍼터링 방법을 이용하여 박막을 제조하고 DRAM 응용에 필수적인 전기적 특성 평가에 집중되어 왔다. 반면에 솔-겔 (sol-gel) 혹은 CVD 방법 등은 적절한 전구체의 선택과 성분간의 반응성 조절이 용이하지 못한 점들로 인해 아직 연구가 미흡한 실정이다¹⁰⁾. 특히 솔-겔 법을 이용한 BST 박막 합성의 경우에는 체계적인 공정 조건의 확립, 솔의 특성 및 이들이 유전 특성에 미치는 영향에 대해서는 전혀 알려져 있지 않다. 이에따라 본 연구에서는 균일한 미세화학적 특성과 저온에서의 페로브스카이트 상생성을 유도하기 위하여 솔-겔 법으로 BST 박막을 제조하고 전기적 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

균일한 BST 솔의 합성 과정을 Fig. 1에 나타내었다. 솔을 합성하기 위하여 먼저 BaO (99.9%, Strem Chem. Co.)와 MOE (2-methoxyethanol; Aldrich Chem. Co., 99.9%, HPLC급)를 혼합하고 100°C에서 2시간 이상 반응시켜 Ba 알록사이드 용액을 제조하였다. 또한 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%, Aldrich Chem. Co.)를 MOE에 용해시킨 후 100°C 이상에서 증류하여 수분을 제거하고, 80°C에서 1시간 유지하여 Sr 용액을 제조하였다. 그리고 이들 용액 중의 Ba 와 Sr 양을 ICP 분석을 통하여 정량화 하였다. 다음으로 MOE에 4배 희석시킨 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (99.999%, Aldrich Chem. Co.) 용액과 Sr 용액을 상온에서 서서히 혼합하여 $\text{Sr}-\text{Ti}$ 용액을 합성하였다. 한편, Ti 알록사이드의 급격한 가수분해 속도를 제어하고자 keto-enol (케토-엔올) tautomerism 전이를 가지는 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ (2,4-Pentanedione : acetyl-acetone ; 이하 AcAc로 약기)를 킬레이션 조

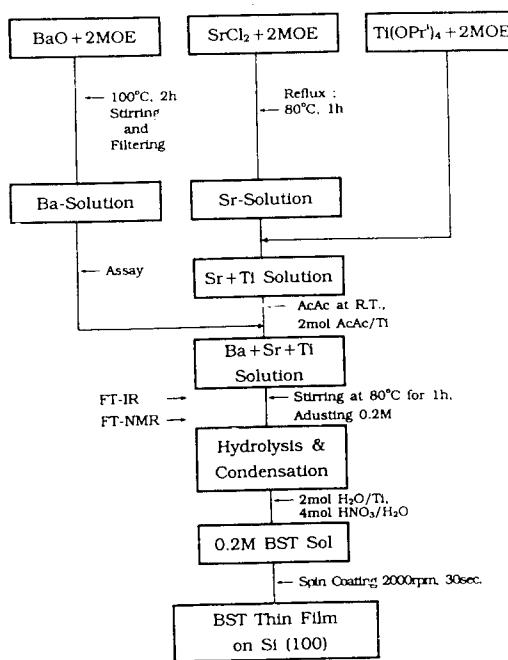


Fig. 1. Flow diagram for the synthesis of BST sol.

제로 사용하였다. 1 몰의 Ti에 대하여 2 몰의 AcAc를 Sr-Ti 용액에 첨가한 후, 미리 준비된 Ba 용액과 혼합하여 Ba-Sr-Ti 용액을 제조하였다. 그리고 이 복합 용액에 1 몰의 Ti에 대하여 2 몰의 물과 4 몰의 질산을 서서히 첨가하여 가수분해를 유도하였다. 최종 BST 복합 솔의 몰농도는 0.2 M로 하였다. 솔 합성의 각 단계에서 화학 반응을 밝히고자 적외선 스펙트럼 (Perkin Elmer 1725X spectrometer : 4000~400cm⁻¹) 및 NMR 스펙트럼 (FT-NMR : BRUKER AM300 MHz) 분석을 행하였다.

박막은 n형 Si (100) 및 Pt/Ti/SiO₂/Si 면 실리콘 기판에 2일간 숙성한 BST 솔을 점액한 다음, 회전 코팅법을 사용하여 제조하였다 (2000rpm, 30초). 이때 사용한 기판은 삼염화에틸렌, 아세톤, 그리고 에탄올을 사용하여 차례로 각각 20분간 초음파로 세정하였다. 매회 코팅된 박막은 100°C, 250°C 그리고 350°C에서 각각 5분간 열처리를 행하여 유기물을 제거하였다. 열처리 조건은 DT/TGA 분석을 통하여 얻은 결과를 토대로 수평관상로에서 650~750°C, 2시간으로 하였다. 한편, 박막의 결정성 및 미세구조는 X-선 회절분석 (Rigaku,

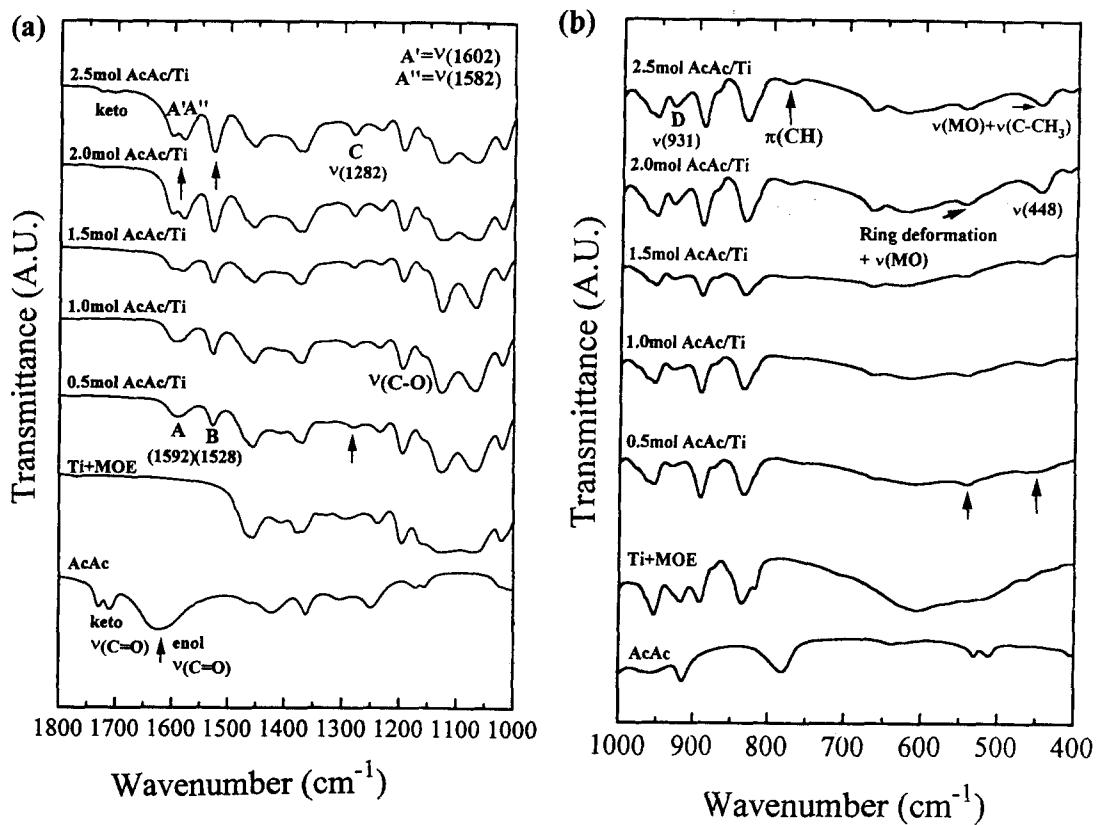


Fig. 2. FT-IR spectra of chelated Ti-isopropoxide solution prepared with various concentrations of acetylacetone: (a) spectra with wavenumbers between 1800 and 1000 cm⁻¹, (b) spectra with wavenumbers between 1000 and 400 cm⁻¹.

D/MAX-3B)과 주사전자 현미경 (Hitachi-570)으로 분석하였다. 박막의 전기적 특성 분석을 위하여 0.4mm² 면적의 상부 전극으로 Pt를 스퍼터링으로 MIM(metal-insulator-metal) 구조를 형성하였다. LCR meter (HP 4284A)와 Impedance Gain-Phase Analyzer (SI 1260: Schlumberger Technologies, Farnborough, England; 10⁻⁵ Hz~32 MHz)를 이용하여 박막의 유전율과 임피던스 스펙트럼을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

BST 솔의 합성

솔을 합성하는 단계에서 적외선 및 NMR 스펙트럼을 이용하여 전이 원소 Ti의 격렬한 반응성을 억제하고자 퀼레이션 조제로 선택한 AcAc를 분석하였다. 상온에서 측정한 AcAc의 적외선 스펙트럼 결과에서 1725cm⁻¹와 1705cm⁻¹의 케토 C=O 이중 피크와 1625cm

⁻¹에서 엔올의 C=O 피크를 함께 관찰하였다¹¹⁾. 이로부터 상온에서 케토-엔올의 두 가지 구조이성질체가 공존하고 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 2는 Ti(OPr)₄와 MOE의 혼합 용액에 첨가한 AcAc의 양에 따른 적외선 스펙트럼의 변화를 나타낸 것이다. 측정한 파수의 구간에 따라 Fig. 2를 (a)와 (b)로 구분하여 나타내었다. 일반적으로 β -diketone 화합물은 케토와 엔올 형태의 구조이성질체를 가진다. 이들은 미량의 산이나 염기의 존재 하에서 쉽게 상호 전환되는데, 이러한 상호전환을 tautomerism이라 한다. 아세톤과 아세트알데히드 같은 간단한 모노 카르보닐 화합물은 평형에서 엔올형태가 매우 적은 양 (0.01~0.1%)으로 존재하는데, 이렇게 엔올형태가 적은 분율로 존재하는 것은 엔올 형태의 탄소-탄소의 이중결합에 참여하는 π 결합에 비해 탄소-산소의 π 결합이 더 강하기 때문이다¹²⁾. 그러나

Table 1. Observed frequencies and band assignments of acetylacetone complex(cm^{-1})^{14).}

$\text{Ti(Pr)}_2(\text{AcAc})_2^*$	$\text{Cu}(\text{AcAc})_2$	$\text{Pd}(\text{AcAc})_2$	$\text{Fe}(\text{AcAc})_3$	Mode
1592(A)	1577	1569	1570	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}) + \nu(\text{C}\equiv\text{O})$
—	1522	1549	—	
1528(B)	1529	1524	1525	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}) + \nu(\text{C}\equiv\text{O})$
1282(C)	1274	1272	1274	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3) + \nu(\text{C}\equiv\text{C})$
931(D)	936	937	930	$\nu(\text{C}\equiv\text{C}) + \nu(\text{C}\equiv\text{O})$

— : Predominant mode

* : This Study

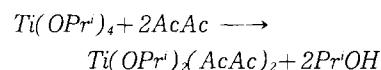
한 개의 포화된 탄화수소를 사이에 두고 떨어져 있는 두 개의 카르보닐기 ($>\text{C}=\text{O}$)를 가진 β -diketone 형 화합물의 경우에는 평형상태에서 엔올의 양이 상대적으로 많이 존재한다. 예를 들면 AcAc의 경우에는 상온에서 엔올성이 86%로 존재함이 알려져 있다¹³⁾. β -diketone 화합물에서 엔올 형태가 안정한 이유는 짹지은 이중결합의 공명안정화와 수소결합을 통하여 얻어진 6각형의 고리 안정화에 기인하는 것으로 알려져 있다.

Fig. 2(a)에 나타난 케토 형태의 $\text{C}=\text{O}$ 결합은 1몰의 Ti에 대하여 0~1.5몰의 AcAc를 첨가한 Ti 알록사이드 용액의 스펙트럼에는 나타나지 않았으며, 2몰의 AcAc를 첨가한 경우에는 관찰할 수 있었다. 이 결과로부터 1몰의 Ti에 대해 2몰 이하의 AcAc는 대부분 엔올 형태로 결합에 참여하는 것으로 생각된다.

엔올 형태의 $\text{C}=\text{O}$ 기는 Ti 알록사이드와 결합될 때 A($\sim 1592\text{cm}^{-1}$)와 B($\sim 1528\text{cm}^{-1}$) 두 가지 진동 모드로 나누어지며, A 모드는 $\text{C}\equiv\text{O}$ 기의 진동과 결합되어 있는 $\text{C}\equiv\text{C}$ 진동에 기인하며 이는 다시 A'($\sim 1602\text{cm}^{-1}$) 및 A($\sim 1582\text{cm}^{-1}$)의 이중 피크로 분리된다. 또 B 모드는 $\text{C}\equiv\text{C}$ 모드와 결합되어 있는 $\text{C}\equiv\text{O}$ 모드의 진동에 기인한다¹⁴⁾. 일반적으로 적외선 스펙트럼에서 고리 (aromatic) 구조의 $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 격자 진동은 2중 흡수 피크를 나타내는 것으로 알려져 있다¹¹⁾. A모드가 A와 A'로 분리된 것은 AcAc와 Ti 원자의 결합으로 생성된 고리 구조내의 ($\text{C}\equiv\text{C}$)의 영향으로 해석된다. 한편, AcAc의 증가에 따른 C 모드($\sim 1280\text{cm}^{-1}$) 흡수 강도의 증가 현상은 $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 모드가 고리 구조 내에 존재¹⁴⁾한다는 또

다른 증거가 된다(Fig. 2(a)). Fig. 2(b)에서는 550cm^{-1} 와 450cm^{-1} 근처에서 각각 ring deformation과 금속-산소 결합과 관련된 $\nu(\text{MO}) + \nu(\text{C}-\text{CH}_3)$ 진동 모드가 AcAc의 증가에 따라 더욱 뚜렷해짐을 관찰할 수 있다¹⁴⁾. 931cm^{-1} 파수에서 관찰되는 D($\nu(\text{C}\equiv\text{C}) + \nu(\text{C}\equiv\text{O})$) 모드의 흡수도 증가는 Ti와 엔올과의 결합으로 인한 고리 구조 형성의 다른 증거가 된다¹⁴⁾. 따라서 AcAc는 엔올 형태로 퀼레이션 역할에 참여하여 Ti 알록사이드의 안정화를 도모하는 것으로 판단된다. Fig. 2에 존재하는 진동 흡수 모드를 $\text{Cu}(\text{AcAc})_2$, $\text{Pd}(\text{AcAc})_2$, $\text{Fe}(\text{AcAc})_3$ 등에 관한 결과¹⁴⁾와 비교하여 정리하고, 이를 Table 1에 나타내었다.

^{13}C NMR 스펙트럼 (C_6D_6 : TMS 0.03 v %)을 이용하여 솔 안정화에 미치는 AcAc의 역할을 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 관찰된 PrOH 스펙트럼은 AcAc와 Ti 알록사이드의 반응으로 생성된 것을 의미한다. 이러한 결과는 퀼레이션 조제로 첨가한 AcAc가 솔의 안정화에 기여한 것으로 판단되며, Ti 1몰에 대해 2몰의 AcAc를 투여한 본 실험의 조건에서 Ti-알록사이드의 퀼레이션 반응식은 다음과 같이 쓸 수 있다 :



BST 박막의 상생성 및 미세구조

페로브스카이트 상의 생성에 필요한 열처리 조건의 수립을 위해 xerogel에 대한 DT/TGA 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. DTA 결과는 100°C 부근의 수분 증발에 의한 흡열 반

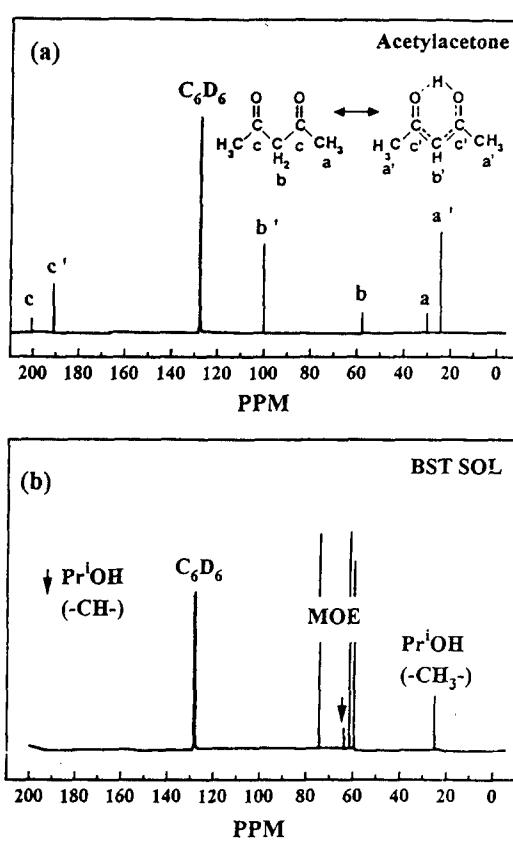


Fig. 3. ^{13}C FT-NMR spectra: (a) acetylacetone, (b) BST complex sol after hydrolysis.

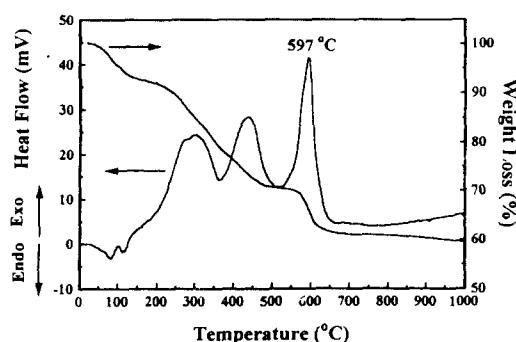


Fig. 4. DTA and TGA curves of BST xerogel heat-treated with a heating rate of 5°C/min.

옹, 유기물 분해에 의한 300°C와 450°C의 발열 반응, 그리고 페로브스카이트 상생성을 의미하는 597°C의 침예한 피크를 나타내었다. TGA 분석에서도 약 600°C 이상에서는 무게 감량이 종료되었음을 보이고 있다.

한편 xerogel 분말을 70~1000°C 범위의 4

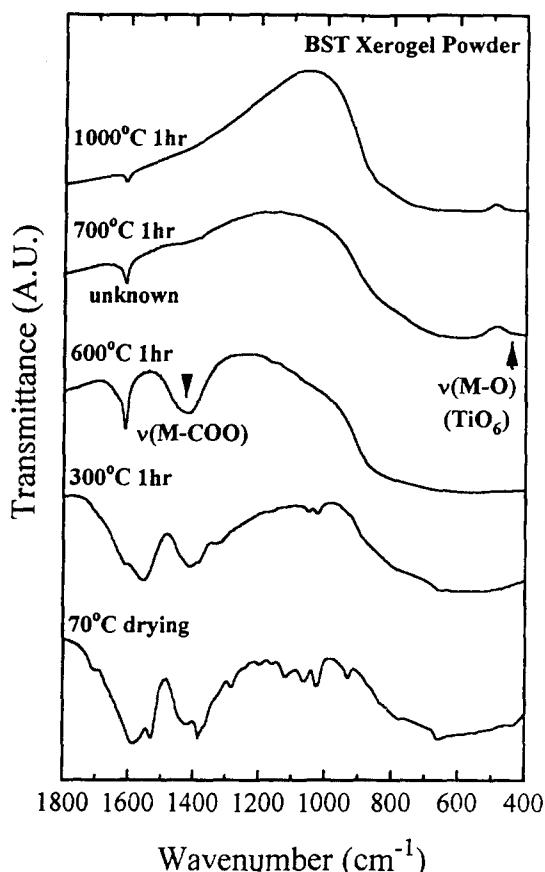


Fig. 5. FT-IR spectra of BST xerogels heat-treated at various indicated temperatures for 1h.

구간의 온도에서 각각 1시간 열처리하여 분석한 적외선 스펙트럼 관찰 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 700°C 이상에서 열처리한 경우에는 450cm⁻¹ 파수 부근에서 페로브스카이트 상생성을 나타내는 TiO_6 격자 진동 흡수 피크가 관찰되었다. 이러한 적외선 스펙트럼의 결과는 상생성 온도에 관한 DT/TGA 결과와 일치하고 있음을 보여준다.

회전 코팅 법으로 제조된 박막은 100°C에서 건조하고, 250°C와 350°C에서 5분간 열처리 공정을 통하여 유기물을 제거하였다. 1회 코팅시 약 40nm의 두께가 얹어졌으며, 원하는 두께의 박막이 얹어지도록 수회 코팅을 반복하였다. 박막의 상생성 및 미세구조의 변화를 관찰하고자 650~750°C의 온도 범위에서 50°C 간격으로 2시간 동안 열처리를 하였다. 본 연구에서 제시한 솔 합성 공정에 따라 박막을 제조할 경우 DCCA (drying control

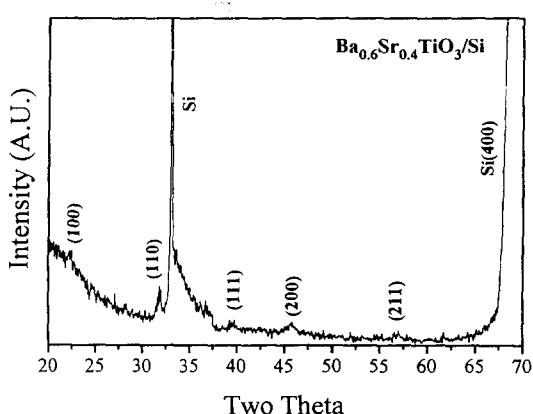


Fig. 6. XRD patterns of sol-gel-derived BST thin film fired at 750°C for 2h. The BST film was prepared by spin coating on Si(100) substrate.

chemical additives)¹⁵⁾의 추가적인 첨가없이 치밀하고 균열이 없는 박막을 얻을 수 있었으며, 이 경우에는 박막에 존재하는 유기물의 감소로 인하여 전기적 특성에 유리할 것으로 생각된다.

Fig. 6은 750°C에서 열처리한 시편에 대한 X선 회절 분석 결과를 나타낸 것으로 강도는 낮지만 페로보스카이트 상의 생성을 보여준다. 관찰된 주 피크는 (110)면으로 JCPDS의 회절결과와 동일한 양태를 보인다. 그리고 열처리 온도 증가에 따른 표면 미세구조에서 결정립의 치밀화와 조밀화가 함께 진행됨이 확인되었다(Fig. 7). 열처리 온도 증가에 따라 국부적으로 하부에서 핵생성 site들이 발달하여 상생성이 전 영역으로 확대됨을 관찰하였다.

다. 박막내에 잔류하는 유기물의 분해로 인한 박막의 수축 및 응력 집중이 이러한 계면 유기 핵생성 거동의 한 요인으로 작용하리라 판단된다. 750°C에서 열처리된 박막에서 대략 50 nm 정도로 일정한 결정립의 크기가 관찰되었다.

박막의 전기적 특성

Fig. 8은 700°C에서 열처리한 BST 박막에서 온도에 따른 상대유전율의 변화를 나타낸 것으로, 상전이점에서의 측정된 최대 상대유전율은 ~300 정도이다. 이러한 결과는 liquid source CVD 방법을 사용한 Kawahara 등¹⁶⁾이 보고한 상대유전율 ~230과 MOD 법을 이용한 Catalan 등¹⁷⁾의 결과인 상대유전율 ~43보다는 높고, 스팍터링 법으로 제조한 박막에서 상대유전율 ~560을 보고한 Peng 등¹⁸⁾의 결과보다는 낮은 값을 나타내었다. 이러한 결과들은 화학적 전구체를 사용하여 제조된 박막은 높은 후열처리 온도 (~700°C)로 인하여 하부 전극의 불안정성을 야기시켜 낮은 유전율을 나타내는 것으로 판단된다.

700°C에서 열처리한 박막의 결정립, 입계 및 전극 등이 전기적 성질에 미치는 영향을 전체적으로 관찰하고자 측정한 임피던스의 결과 (oscillation voltage 0.5V, 0.01~5 MHz)를 Fig. 9에 나타내었다. 결정립의 저항과 입계의 RC 성분으로 등가회로 도식이 가능하며, 입계를 나타내는 낮은 주파수의 반원이 Z' 축과 만나는 점은 결정립과 입계의 저항을 합친 ($R_g + R_{gb}$) 것을 나타낸다. 그러므로 관찰된

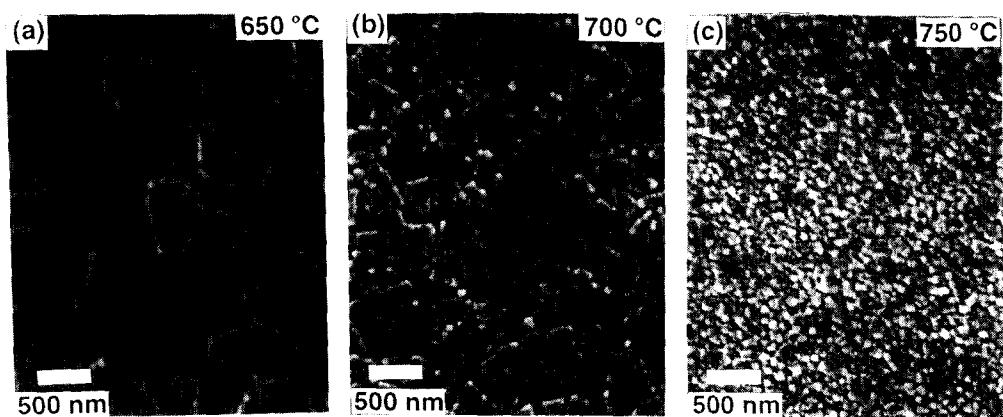


Fig. 7. Scanning electron micrographs of the spin-coated BST thin films fabricated on Si(100) substrate and heat-treated at various temperatures for 2h : (a) 650°C, (b) 700°C, and (c) 750°C.

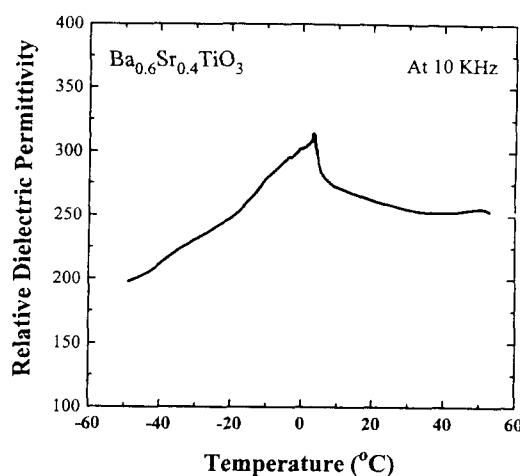


Fig. 8. Temperature-dependent relative dielectric permittivity of sol-gel-derived BST thin film fired at 700°C for 2h.

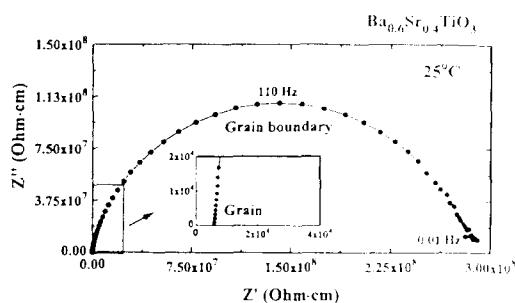


Fig. 9. Complex-plane impedance of sol-gel-derived BST thin film fired at 700°C for 2h.

박막의 비저항은 $\sim 3 \times 10^5$ ohm·cm 정도가 되며, 따라서 박막은 낮은 누수전류 값을 가질 것으로 예상된다. 한편, 앞에서 살펴본 열처리 온도에 따른 미세구조의 변화 양상과 전기적 특성과의 관련성을 확립하기 위해서는 고온에서도 안정한 전극의 선택과 공정 개발이 선행되어야 할 것으로 판단된다.

4. 결 론

복잡한 조성을 가진 박막의 제조에 유리한 솔-겔 법을 이용하여 BST 솔의 합성을 체계적으로 시도하였다. 또한 회전 코팅 법을 사용하여 BST 박막을 n형 실리콘 기판에 제조하여 상생성 거동과 전기적 특성을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

1) BaO, SrCl₂ · 6H₂O 그리고 Ti(OPr)₄를

출발 원료로 사용하여 BST 3성분의 균일한 솔을 합성하였고, 특히 acetylacetone (AcAc) 을 퀼레이션 조제로 사용하여 솔의 안정성을 도모하였다. 합성 과정에서의 적외선 및 NMR 스펙트럼의 분석 결과는 AcAc가 엔올 형태로 Ti-알록사이드와 결합하여 솔의 안정화에 기여하는 것으로 나타났다.

2) 열처리한 박막은 submicron 크기의 결정립과 국부적으로 상생성된 구역이 발달하여 전 지역으로 성장하는 미세구조의 변화를 보였다. 그리고 700°C에서 열처리한 박막은 ~ 300 (10KHz)의 상대유전율을 나타내었고, 임피던스 스펙트럼의 결과로부터 결정립의 저항 성분과 입체의 병렬 RC 성분으로 전기적 등가회로를 구성할 수 있었다.

REFERENCES

1. J. Carrano, C. Sudhama, J. C. Lee, A. F. Tasch, and W. Miller, IEDM Tech. Dig., **1989**, 255 (1989)
2. L. M. Sheppard, Ceram. Bull., **71**, 85 (1992)
3. C. S. Hwang, 요업재료의 과학과 기술, Vol **9**, 605 (1994)
4. A. K. Abe and S. Komatsu, Jpn. J. Appl. Phys., Vol **33**, 5297 (1994)
5. K. Roy and S. B. Krupanidhi, Appl. Phys. Lett, **62**(10), 1056 (1993)
6. S. Yamamichi, T. Sakuma, K. Takamura and Y. Miyasaka, Jpn. J. Appl. Phys., **30**, 2193 (1991)
7. S. K. Dey and J. J. Lee, IEEE Trans. on Electronic Devices **ED-39**, 1607 (1992)
8. J. F. Scott, M. Azuma, E. Jujii, and T. Otsuki, ISAF Proc., **356** (1992)
9. T. Kuroiwa, Y. Tsunemine, T. Horikawa, T. Makita, J. Tanimura, N. Mikami and K. Sato, Jpn. J. Appl. Phys., Vol **33**, 5187 (1994)
10. A. S. Sigov and K. A. Vorotilov, J. Sol-Gel Sci. Tech., **2**, 256 (1994)
11. D. L. Pavia, G. M. Lampman, and G. S. Kriz, "Introduction to Spectroscopy : A guide for students of organic chemistry"

12. T. W. Graham Solomons, "Organic Chemistry", 5th Edition, Wiley, New York, (1992)
13. M. Hesse, H. Meier and B. Zeeh, "Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie", 2nd Edition, Thieme, (1984)
14. Kauso Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 4th Edition, Wiley, New York, (1986)
15. L. L. Hench, "Science of Ceramic Chemical Processing", edited by L. L. Hench and D. R. Ulrich, John Wiley and Sons, Inc., New York, 52 (1986)
16. T. Kawahara, M. Yamamura, T. Makita, J. Naka, A. Yuuki, N. Mikami and K. Ono, Jpn. J. Appl. Phys., Vol **33**, 5129 (1994)
17. A. B. Catalan, J. V. Mantese, A. L. Michel, N. W. Schubring and R. J. Poisson, J. Appl. Phys., **76**(4), 2541 (1994)
18. C-J Peng and S. B. Krupanidhi, J. Mater. Res., Vol **10**, 708 (1995)