

전기화학법을 이용한 BaTiO₃ 박막의 제조

공필구 · 유영성 · 이종국* · 김 환 · 박순자

서울대학교 무기재료공학과

*조선대학교 재료공학과

Preparation of BaTiO₃ Thin Films by Electrochemical Method

Pil-Gu Gong, Young-Sung Yoo, Jong-Kook Lee*, Hwan Kim and Soon-Ja Park

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Seoul National Univ., Seoul, 151-742.

*Dept. of Mater. Eng., Chosun Univ., Kwang-Ju, 501-759.

(1996년 9월 11일 받음, 1996년 12월 27일 최종수정본 받음)

초 록 Ba(NO₃)₂와 TiCl₄의 혼합 수용액으로부터 전기화학법 중 음극환원법(cathodic reduction method)을 이용하여 stainless steel기판 위에 BaTiO₃박막을 제조하였다. BaTiO₃전구체 박막은 혼합 수용액으로부터 반응초기에 TiO₂·nH₂O 형태로 우선적으로 형성되었으며, 일정 시간이 경과한 후에는 일정한 Ba/Ti몰비를 갖는 박막이 제조되었다. BaTiO₃박막 내 Ba/Ti 조성비는 혼합 수용액 내에 존재하는 이온 조성비 Ba²⁺/Ti⁴⁺에 변화하였는데, 0.3M Ba(NO₃)₂와 0.1M TiCl₄의 혼합 수용액과 10mA/cm²의 전류를 흘려주는 조건에서 Ba/Ti의 조성비가 1에 가까운 박막을 얻을 수 있었다. 이러한 전구체 박막을 500°C 이상에서 열처리한 결과 페로브스카이트 상의 BaTiO₃박막이 제조되었다.

Abstract Perovskite BaTiO₃ thin films on stainless steel substrate were prepared by using electrochemical reduction method in solution of TiCl₄ and Ba(NO₃)₂. According to current density and electrolysis time, the morphology and thickness of film were varied. Ba/Ti atomic ratio in BaTiO₃ film was controlled by Ba/Ti atomic ratio in solution. Although the excess TiO₂·nH₂O film was coated in initial stage of electrolysis, Ba/Ti atomic ratio in film was nearly constant in later stage. BaTiO₃ film precursor was obtained under the condition of 10mA/cm² current density and 5min electrolysis time. BaTiO₃ thin films with perovskite phase were formed by the heat treatment above 500°C

1. 서 론

전기화학반응에 의한 산화물 박막 제조법은 무기염 수용액으로부터 음극의 산화, 환원 반응에 의해서 산화물이나 수화물 형태로 박막의 전구체를 얻는 방법이다. 수화물로 전구체 박막이 얻어지는 경우 건조와 열처리 등의 추가공정이 필요한 단점이 있지만, 기존에 알려진 졸-겔법¹⁾, 화학증착법^{2~4)}, 스퍼터링법^{5~7)} 등과 같은 박막 제조법보다는 반응장치가 간단하며, 한 번에 넓은 면적의 박막 제조가 가능하고, 제조가격이 싸다는 장점이 있다. 또한, 반응시간이 짧고, 간단한 전기화학 변수들에 의해서 막의 두께와 막의 미세구조를 조절할 수 있다는 잇점도 가지고 있다^{8~11)}.

전기화학반응법은 막을 양극에 코팅하는 양극산화법(anodic oxidation method)과 음극에 증착시키는 음극환원법(cathodic reduction method)이 있는데⁹⁾, 이 중 양극산화법에 의한 박막제조는 금속의 산화 상태가 안정하도록 용액의 pH를 조절하면서 전류를 흘려주면, 금속이온 혹은 금속이온 착물이 더 높은 산화상태에 도달되고 이러한 금속이온이 수화되어 양극기판에 수화물(또는 산화물)로 코팅되는 원리를 이용한 방법이다. 반면에 음극환원법은 수용액 중에

존재하는 이온 또는 분자들이 환원되면서 OH⁻ 이온을 발생시키고, 이 OH⁻ 이온과 금속이온이 반응하여 수화물 또는 산화물 형태로 음극 표면에 코팅되어 박막을 제조하는 방법이다.

지금까지 전기화학법에 의한 박막 제조는 내열 및 경질 코팅재로서 ZrO₂¹⁰⁾, Cr₂O₃¹¹⁾ 및 TiO₂¹²⁾ 등에서 연구되었으며, 다성분계로서는 BaTiO₃나^{13,14)} Pb(Zr,Ti)O₃와¹⁵⁾ 같은 페로브스카이트 강유전체 재료에서 많은 연구가 시도되었다. 이 중 BaTiO₃는 Yoshimura 등에^{13,14)} 의해 양극산화법의 형태인 수열 전기화학법(hydrothermal electrochemical method)으로 시도되었는데, 이들은 Ti기판을 양극(anode)으로 이용하였다. 이들은 Ti기판을 전기화학적으로 산화시켜 Ti이온을 형성시킨 다음, 여기에 Ba수용액과 반응시켜서 수용액 상에서 BaTiO₃를 직접 제조하였다. 이 경우 기판과 막의 결합력은 우수하였으나, 수용액의 온도와 압력이 막의 합성에 매우 직접적인 영향을 주기 때문에 55~200°C 이상의 고온이 필요하였다. 이에 반해 음극환원법에서는 수용액 속에 필요한 금속이온들(Ba, Ti)을 모두 용해시킨 후, 박막의 전구체(precursor)를 제조하는 방법으로써, 막의 구성 성분으로 기판을 선택할 필요가 없는 반면

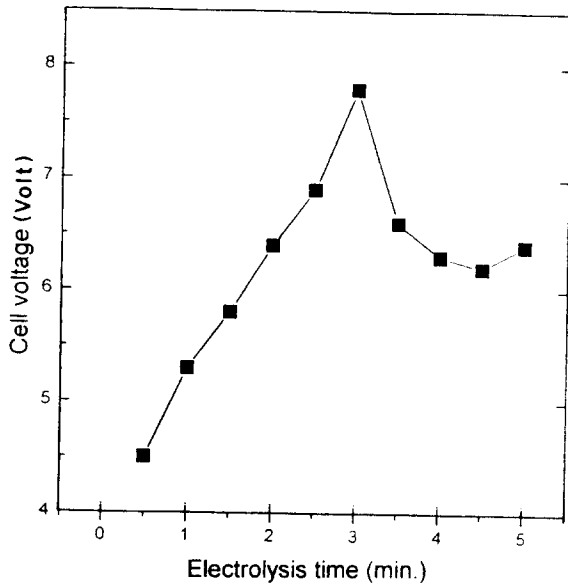


Fig. 1. Cell voltage change during the electrochemical synthesis of TiO₂ films on the mixed solution of 0.005M TiCl₄ and ethanol. Current density was fixed with 10 mA/cm².

에 수열 전기화학법에 비해서 기판과 막과의 결합력이 약하고, 양이온 사이에 반응 차이가 있어 조성 조절이 어려운 단점이 있다. 특히 음극환원법에서는 PZT(Pb(Zr,Ti)O₃)의 박막제조와 같이¹⁷⁾ 최종 막의 조성이 수용액 속의 양이온 농도비에 직선적으로 비례하는 경우도 있지만, 다성분계 산화물 박막의 최종적인 조성이 수용액 속의 농도비에 직접적으로 비례하지 않는 것으로 알려져 있다¹⁸⁾.

본 연구에서는 강유전체로 널리 이용되는 BaTiO₃ 박막을 전기화학법에 의해 제조함에 있어, 출발 금속 무기염 수용액의 농도비를 조절함으로써 Ba와 Ti의 두 양이온 간의 반응 차이가 전기화학법으로 얻어지는 박막 내 산화물 조성과의 연계성을 알아보았다.

2. 실험 방법

반응 장치 및 기판

전기화학법에는 전류를 흘려주는 방식에 따라 정전류법(galvanostatic method)과 정전압법(potentiostatic method)의 두 가지 방식이 있는데, 이 중 정전류법은 전류를 반응 동안 일정하게 유지하는 방법이며, 정전압법은 반응 중 반응전극에 걸어주는 전압을 일정하게 유지하는 방법으로, 이 때의 표준전극으로는 NHE(normal hydrogen electrode)나 SCE(saturated calomel electrode)를 사용한다. 정전류법은 반응속도를 일정하게 유지할 수 있는 장점이 있으며, 정전압법은 반응 전극에 일정한 전압을 걸어서 원하는 반응만 일어나게 할 수 있다는 장점이 있다. 본 실험에서 사용한 전기화학반응 장치는 전고에서와¹²⁾ 마찬가지로 정전류법에 의한 음극환원법을 이용하였다. 양극은 1cm의 Pt 기판을 사용하였고, 음극(본 실험에서의 반응전극)은

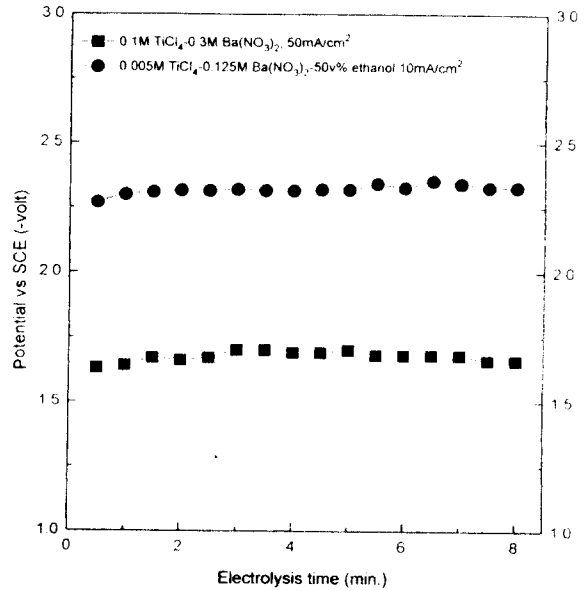


Fig. 2. Potential variation with electrolysis time during the electrochemical synthesis of BaTiO₃ films

stainless steel(25.7wt% Cr, 19.7wt% Ni) 기판을 사용하였다. 기판 사이의 거리는 3cm로 고정하였으며, 반응용기는 100cc마이거를 사용하였다. 이와 실험 방법은 전고에서 이미 보고된 바와 같다¹²⁾.

각 기판을 1cm의 정사각형 크기로 절단한 후, 기판의 표면상태를 일정하게 유지하기 위해서 3μm까지 미세 연마하였다. 그리고 실험 전에 초음파세척기를 이용하여 에탄올 용액으로 세척하고 다시 증류수로 세척하였다.

박막의 제조 및 분석

용액은 TiCl₄(Junsei Chemical Co., Ltd.; chemical pure) 수용액과 Ba(NO₃)₂(Junsei Chemical Co., Ltd.; extra pure) 수용액을 사용하였다. 예비실험에서 Ba 원료로 BaCl₂와 Ba(NO₃)₂를 사용하여 비교하여 본 결과 BaCl₂의 경우보다 Ba(NO₃)₂를 원료를 사용하였을 때 Ba/Ti비의 화학량론적 조성을 얻기가 용이하여 본 실험에서는 Ba 원료로 Ba(NO₃)₂를 사용하였다. 에탄올을 첨가할 시에 막과 기판과의 접착성이 증가하고 막의 집합도와 코팅량이 증가하므로¹⁹⁾ 에탄올과 증류수를 혼합한 용액을 용매로 사용하였다. 0.005M에서부터 0.3M의 TiCl₄수용액에 ethanol을 50vol% 첨가하여 용액의 전체량을 50cc로 고정하였으며, Ba(NO₃)₂의 경우에는 농도가 높아질수록 에탄올에 대한 용해도가 적어져 첨가와 동시에 Ba(NO₃)₂가 석출되기 때문에 0.005M 부터 0.1M의 용액 까지는 에탄올을 첨가하고 그 이상의 Ba(NO₃)₂에 대해서는 에탄올을 첨가하지 않았다.

음극환원법을 이용하여 음극에 5~50mA/cm²의 직류 전류를 흘려주었는데, 음극에 일정한 전류를 흘려주기 위하여 current source(YEW TYPE 2553 DC Voltage Current Standards)를 사용하였으며, 전기화학 반응시간은 1분

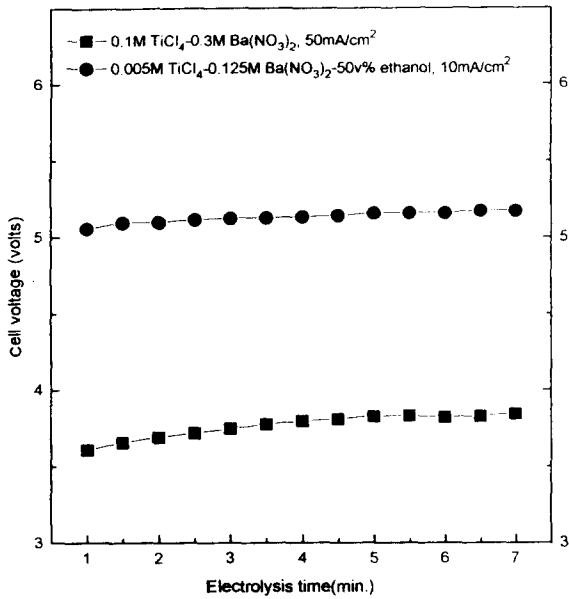
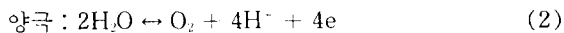
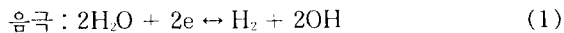


Fig. 3. Cell voltage variation with electrolysis time during the electrochemical synthesis of BaTiO₃ films.

에서 최대 10분 까지로 하였다. 기관 사이의 전압과 음극에 걸리는 반응전위를 측정하기 위해서 SCE(saturated calomel electrode)를 음극 주위에 설치하였으며, 각각의 전위를 측정하기 위해서 전위계(Keithly 617 program-able electrometer)를 설치하였다. 기관 위에 형성된 막의 성분을 고찰하기 위하여 FT-IR분석(Perkin Elmer 1725X/8700)을 행하였으며, 상온에서 건조한 막과 열처리를 행한 막의 미세구조를 SEM(JEOL; JSM-35)을 이용하여 관찰하였다. 또한 건조한 막의 조성을 알아보기 위해 1M HCl용액에 24시간 동안 녹여내어서 ICP(inductively coupled plasma spectroscopy; Shimadzu ICPQ-1000)분석을 하였다. 결정화를 위해 공기중 500~800℃에서 열처리를 행한 후, 이를 XRD(Rigaku D/MAX II)를 이용하여 상분석하였다.

3. 결과 및 고찰

음극환원법으로 단일성분계 산화막 혹은 수화물 형태의 막을 제조할 때, 음극과 양극에서는 다음과 같은 반응이 일어나는 것으로 알려져 있다⁹⁾.



이때 음극에서는 OH⁻기의 생성과 이 OH⁻기와 양이온과의 결합으로 수화물 혹은 산화물이 형성되고, 이에 따라 반응초기 용액의 pH는 음극 계면에서는 국부적으로 증가하고 양극 계면에서의 pH는 국부적으로 감소하게 된다. 이후 반응이 진행되면서 음극에서 생성된 일정량의 OH⁻이온이 양이온(Ba 혹은 Ti)과 결합하여 수화물 또는 산화물을 만드는데 소모되면서 수용액의 pH는 점차 감소하면서 일정한 값에 이르게 된다.

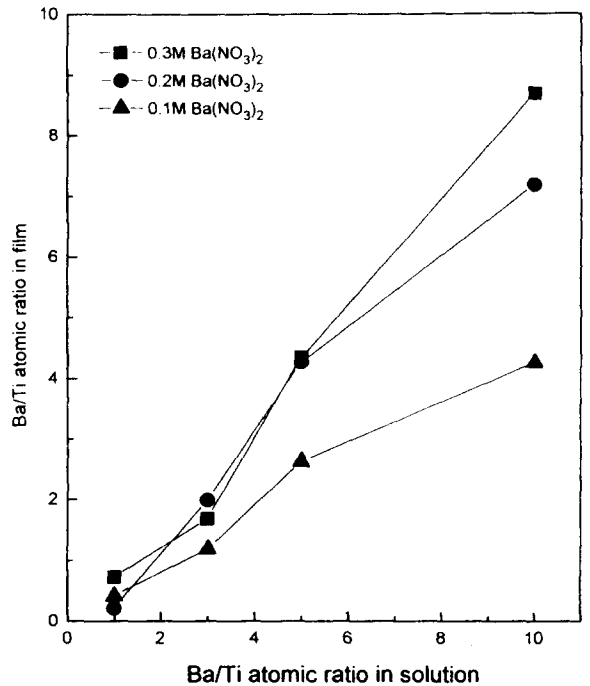


Fig. 4. Ba/Ti atomic ratio in as-deposited films. Current density and electrolysis time were fixed with 50 mA/cm² and 5 min.

한편 이 때의 셀 전위차는 다음 식으로 표현된다¹¹⁾.

$E_{cell} = E_a - E_c + IR,$

E_a, E_c: 표준전극에 대한 양극, 음극의 전위차,

IR (R = R_{sol n} + R_{film} + ... + ...): 용액, 전선, 막 등의 전압강하.

정전류법의 경우, 반응이 진행됨에 따라 용액속의 이온이 수화물(또는 산화물이나 석출물)로 석출하며, 반응이 진행될 수록 용액저항 및 막의 저항 증가로 셀 전위차는 증가하게 된다. 특히, 코팅된 막이 수화물과 같은 비전도체인 경우에 셀전위에 가장 많이 영향을 주는 인자는 막의 코팅으로 인한 저항 증가라고 볼 수 있다. 따라서 반응이 일어남에 따라 기관의 저항과 수용액의 저항이 일정하다고 하면, 기관사이 전위차의 직선적인 증가는 막 두께의 직선적인 증가에 의한 전압강하와 같다고 가정할 수 있다. Fig. 1은 0.005M TiCl₄수용액에서 시간에 따라 측정된 기관사이의 전압 변화곡선으로 10mA/cm²조건에서 초기에 5V이상의 셀 전위차가 생긴 후, 약 8V 최대값을 갖을 때까지 급격히 증가하다가 다시 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 셀 전위차의 감소는 반응시 수반되는 수소기체의 발생에 의해 일어나는데, 기포가 발생하면 기관에서의 균질한 막성장장이 저해되고, 이미 성장한 막도 갈라지거나 떨어지는데, 결과적으로 그 부위로 전류가 쉽게 흐르게 되므로 셀 전위차가 감소하게 된다.

Fig. 2와 Fig. 3은 BaTiO₃박막제조 시 반응 시간에 따른 SCE에 대한 stainless steel기관의 전위와 두 기관 간 셀 전위차의 시간에 따른 변화 경향을 보여주고 있다. 일반적인

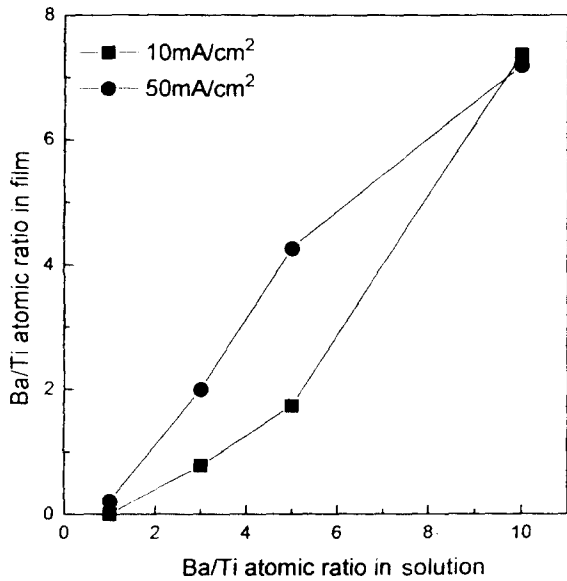


Fig. 5. Ba/Ti atomic ratio in as-deposited films. The compositions of solutions were 0.2M Ba(NO₃)₂ and 0.02~0.2M TiCl₄.

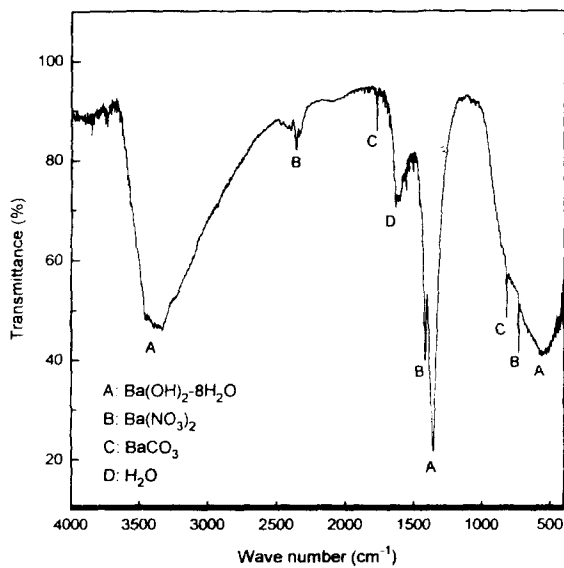


Fig. 6. IR spectrum of as-deposited films prepared on the mixed solution of 0.3M Ba(NO₃)₂ and 0.1M TiCl₄.

로 비전도성의 치밀한 구조로 막이 형성되는 경우에는 TiO₂의 박막 제조시와 같이 (Fig. 1) 셀 전위차가 시간에 따라서 직선적으로 급격히 증가하지만, 막이 전도체나 반도체 물질 혹은 비전도체의 다공질 젤상일 경우에는 셀 전위차가 반응 중에 완만히 증가하게 된다. Fig. 2 (또는 Fig. 3)에서와 같이 BaTiO₃막의 제조 경우, 수용액 상에서 수분이 다량 포함되고 치밀하지 못한 젤상의 막이 형성되었는데, 이 경우에는 치밀한 TiO₂박막 제조의 경우에 비해 셀 전위차와 기관 전위가 대체로 일정하게 유지되었다. 따라서 TiO₂ 제조시와 같이 셀 전위차의 증가로 막의 두께 증가를 예측하기는 어려우나 SCE에 대한 stainless steel기관의 전기화학 반응시 전위가 -1.5 V(vs SCE)이상이므로 다음의 (3), (4)반응이 쉽게 음극에서 일어나는 것으로 예측할 수 있다⁹⁾.

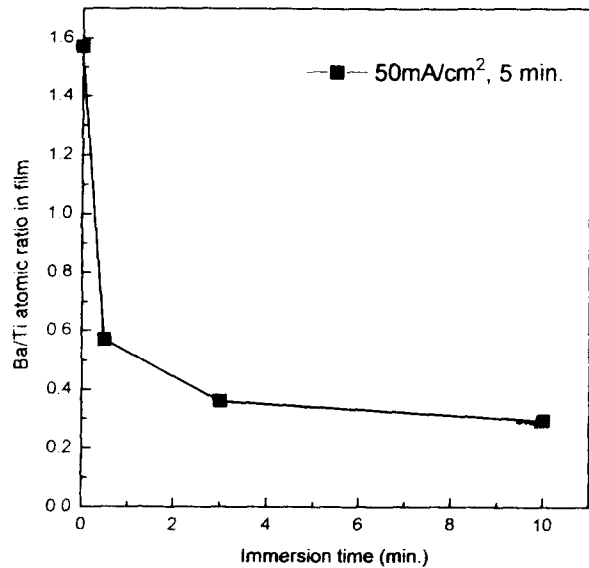


Fig. 7. Variation of Ba/Ti atomic ratio of as-deposited films prepared on the mixed solution of 0.3M Ba(NO₃)₂ and 0.1M TiCl₄ with immersion time in distilled water.

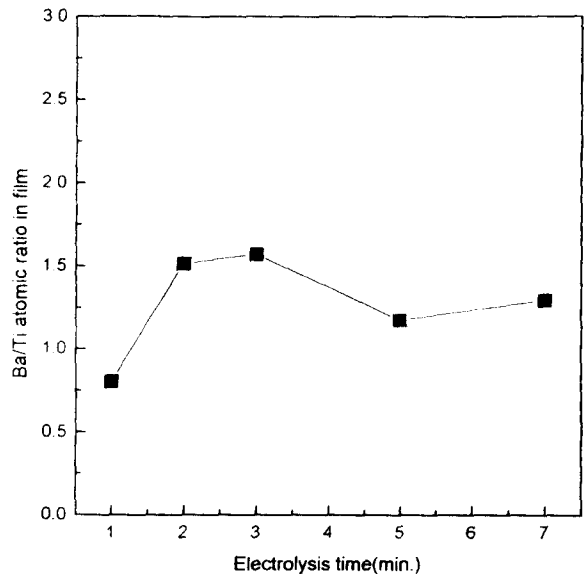


Fig. 8. Variation of Ba/Ti atomic ratio of as-deposited films prepared on the mixed solution of 0.3M Ba(NO₃)₂ and 0.1M TiCl₄ with electrolysis time.

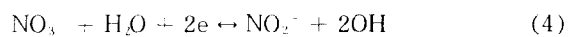
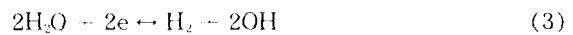


Fig. 4에는 Ba(NO₃)₂의 농도가 0.1M, 0.2M, 0.3M인 각각의 경우에서 TiCl₄의 농도를 조절하여 수용액 속의 Ba/Ti의 농도비를 1배부터 10배까지 변화시킨 수용액을 제조하고, 여기에 전류밀도를 50mA/cm²로 인가하여 제조된 막 속의 Ba/Ti 비를 ICP로 분석한 결과를 나타내었다. 그림에서 보듯이 두 조성비 간에 직선적인 비례관계는 Ba/Ti 농도비가 2~3인 수용액에서 BaTiO₃ 박막의 전구체(precursor)를 제조할 수 있음을 보여준다.

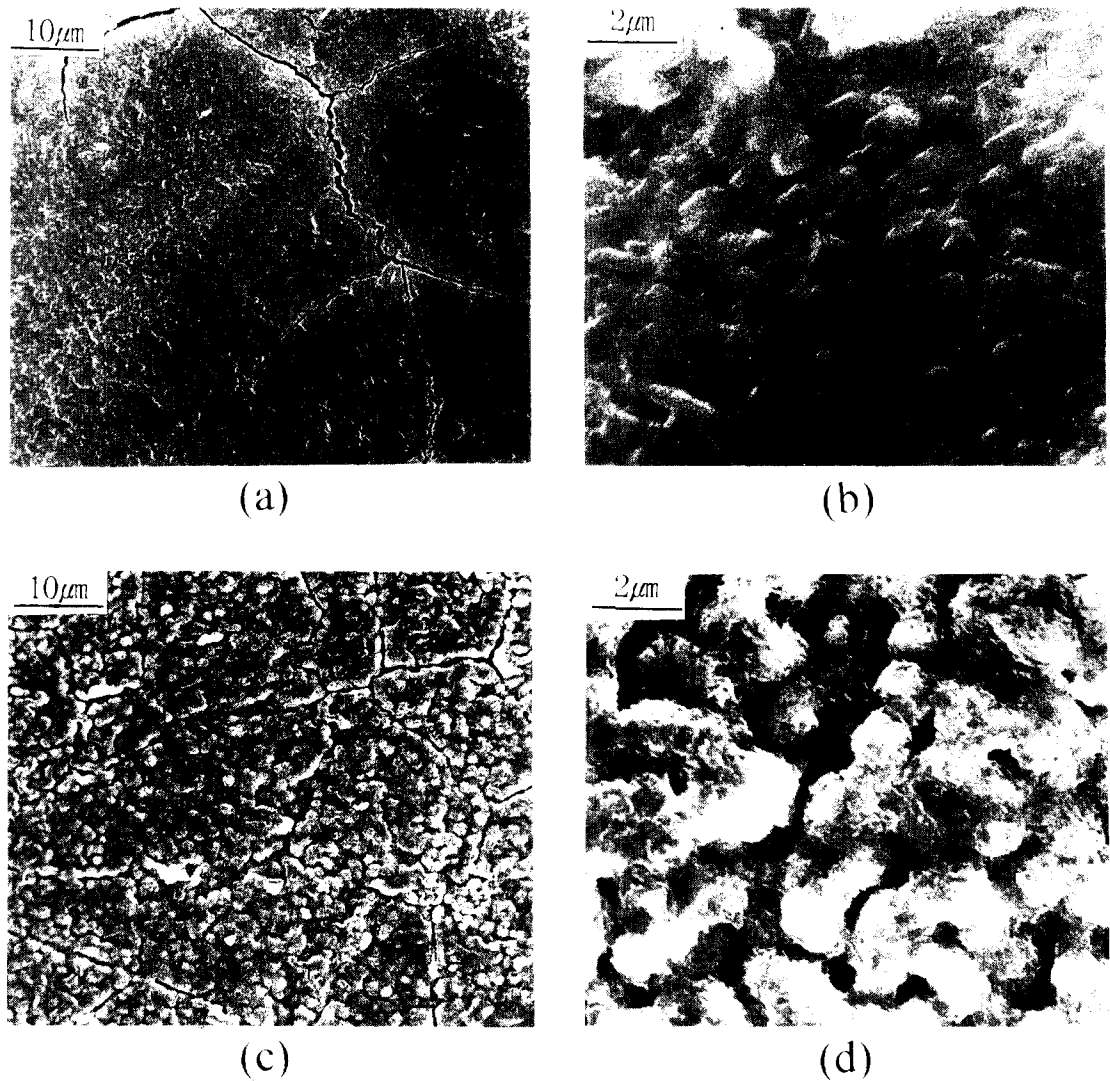
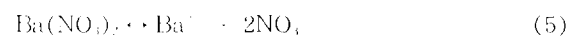


Fig. 9. SEM micrographs of BaTiO_3 thin films grown on the stainless steel substrate: (a) and (b) dried at room temperature, (c) and (d) calcined at 700°C for 3h. The condition of electrochemical synthesis was 10 mA/cm^2 current density and 5 min electrolysis time using the mixed solution of $0.3\text{M Ba(NO}_3)_2$ and 0.1M TiCl_4 .

Fig. 5는 0.2M 인 $\text{Ba(NO}_3)_2$ 용액에서 Ti 이온의 농도를 조절하면서 10 mA/cm^2 와 50 mA/cm^2 의 전류를 흘려주었을 때, 수용액의 조성에 따라 형성된 막에서의 Ba/Ti 조성비를 분석한 결과를 보여주고 있다. 수용액내 Ba/Ti 조성비가 증가할수록 저전류(10 mA/cm^2)에서보다 고전류(50 mA/cm^2)를 인가한 경우에 Ba/Ti 비가 대체로 증가하였는데, 이는 큰 전류값을 흘려주는 경우, 기관 사이의 셀 전위차가 증가하면서 높은 반응전위를 갖는 Ba 의 석출반응이 용이해지기 때문인 것으로 보인다. 특히 수용액 속의 Ba/Ti 농도비가 증가할수록 이러한 석출반응은 급격히 일어나면서 gelatin 상의 막으로 성장하였다.

Fig. 6은 제조된 박막을 가지고 행한 IR spectrum 분석 결과로서 Ba (또는 Ti) 수화물의 흡수피크 외에도 $\text{Ba(NO}_3)_2$ 및 BaCO_3 피크가 존재함을 보여주고 있다. 좀더 자세히 관찰하기 위해 제조된 박막을 증류수에 녹여내면서 ICP로 Ba/Ti 원자비를 분석하였는데(Fig. 7), 그 결과 Fig. 7에서 알

수 있듯이 막막의 Ba/Ti 조성비는 용해 초기인 30초 이내에 급격히 감소하였으며, 반면에 3분 이후부터는 일정한 값을 유지하였다. 이러한 결과는 막 속에 존재하던 Ba 의 석출물 중 많은 양이 수용액 중에서 용해되었음을 의미하는데, 이는 전기화학법으로 제조된 BaTiO_3 막막의 전구체 내에 Ba(OH)_2 형태의 수화물 외에도 Ba 이온이나 $\text{Ba(NO}_3)_2$, 또는 BaCO_3 로 존재하기 때문인 것으로 보인다. 여기서 BaCO_3 의 존재는 추측하건대 $\text{Ba(NO}_3)_2$ 가 공기 중에서 CO_2 와 반응하여 생성되어 나타난 것으로 판단된다. 따라서 고농도의 $\text{Ba(NO}_3)_2$ 염이 수용액에 존재할 때에 계면에서는 Ba(OH)_2 가 생성됨과 동시에 $\text{Ba(NO}_3)_2$ 가 포화농도에 도달되어 다음의 (5)반응에 의한 역반응이 진행되고 이에 따라 $\text{Ba(NO}_3)_2$ 염이 석출되는 것으로 여겨진다.



수용액 속의 $\text{Ba(NO}_3)_2$ 의 농도가 0.1M 로부터 0.3M 로

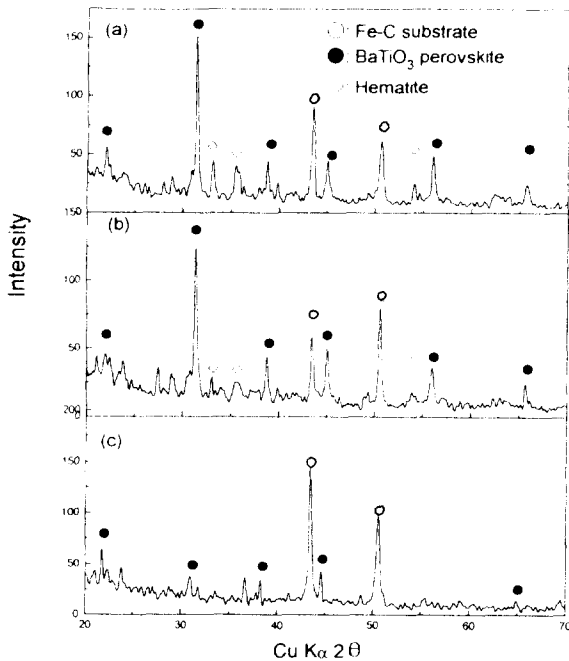


Fig. 10. X-ray diffraction patterns on the surface of BaTiO₃ thin films grown on the stainless steel substrate after the calcination at (a) 700°C (b) 650°C (c) 500°C for 3h. The condition of electrochemical synthesis was 10 mA/cm² current density and 5 min electrolysis time using the mixed solution of 0.3M Ba(NO₃)₂ and 0.1M TiCl₄.

증가할수록 막속의 Ba/Ti비가 증가하는 경향(Fig. 4)은 수용액 중의 Ba의 농도가 증가할수록 Ba(NO₃)₂가 포화농도(상온에서 0.38M)에 더 쉽게 도달하기 때문인 것으로 판단된다. 또한 Fig. 5에서와 같이 지진류를 흘려줄 때보다 고전류를 흘려줄 경우에 제조된 막 내부의 Ba/Ti비가 크게 나타나는 것은 고전류일 경우에 기판에 걸리는 반응전위가 커져 (3), (4)의 정반응이 급격하게 일어나기 때문인 것으로 보인다.

Fig. 8에는 0.3M Ba(NO₃)₂와 0.1M TiCl₄혼합용액을 출발물질로 10mA/cm²의 전류를 흘려주면서 얻어진 박막에 있어서 반응시간에 따라 ICP로 분석한 조성을 나타내었다. 초기에는 박막 내에 Ti가 과량으로 존재하지만 반응시간이 흐르면서 Ba양이 상대적으로 증가하였다. 그러나 3분이 지나면 대체적으로 Ba/Ti조성비가 일정하게 유지되었는데, ICP분석 결과로부터 0.3M Ba(NO₃)₂와 0.1M TiCl₄ 용액에서 10mA/cm²의 전류밀도로 제조된 막의 Ba/Ti비는 약 1.2로 고찰되었다. 일정시간이 지난 후 조성비가 일정하게 유지되는 것은 Ti성분에 의해 우선적으로 형성된 막에 의해 기판 사이의 전압 증가하고, 이와 동시에 포화농도에 도달한 용액에서 Ba이온이 Ba(OH)₂ 및 Ba(NO₃)₂로 용이하게 식출되기 때문인 것으로 추측된다. 따라서 본 실험에서 같은 조건으로 BaTiO₃박막을 제조할 경우, 균일한 Ba/Ti조성비를 얻기 위해서는 반응시간을 5분 이상 유지하여야만 가능할 것으로 고찰되었다.

0.3M Ba(NO₃)₂와 0.1M TiCl₄혼합용액으로부터 제조된 BaTiO₃박막의 미세구조를 Fig. 9에 나타내었다. 건조된 막에서 균열이 관찰되었으나(Fig. 9(a)), 국부적으로는 비교적 치밀한 조직을 보여주었다(Fig. 9(b)). 700°C에서 3시간 동안 열처리할 경우, 균열의 폭은 감소하였으나 그 수는 증가하였으며, 아울러 열분해시 생성된 것으로 보이는 기공이 다수 관찰되었다. 이와같이 균열이 건조시 다수 발생하고 미세조직이 치밀하지 못한 것은 BaTiO₃막의 전구체가 켈상으로 형성되며, 건조시간도 매우 길어 건조과정에서 균열이 생성되기 때문으로 보인다.

Fig. 10은 하소온도에 따른 BaTiO₃박막의 XRD분석 결과인데, 이 방법으로 제조된 BaTiO₃박막의 경우 500°C에서 결정화가 시작되고 하소 온도가 증가할수록 생성되는 페로브스카이트 양이 점차 증가하였으며, 아울러 기판의 산화로 인한 hematite 피크도 증가하였다.

4. 결 론

Ba(NO₃)₂와 TiCl₄혼합 수용액 중에서 정전류 환원법을 이용하여 stainless steel기판 위에 BaTiO₃전구체 박막을 제조할 수 있었다. 얻어진 BaTiO₃박막은 수용액 상에서 켈의 형태였으며, 반응 수용액의 Ba/Ti농도비에 따라 전구체 내 Ba/Ti조성비가 변화하였다. BaTiO₃박막은 반응조기에 TiO₂nH₂O성분이 우선적으로 형성되고, 일정시간 반응이 진행된 후 Ba/Ti조성비가 일정하게 유지되었다. BaTiO₃박막 내 Ba/Ti조성비는 혼합 수용액 내에 존재하는 이온 조성비 Ba²⁺/Ti⁴⁺에 변화하였는데, 전류밀도를 10mA/cm², 반응용액의 Ba/Ti비를 3으로 조절하여 5분이상 반응시킬 경우 Ba/Ti조성비가 1.2인 박막이 얻어졌으며, 이러한 박막을 500°C이상의 온도에서 열처리한 결과 페로브스카이트상의 BaTiO₃박막을 얻을 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 1994년도 교육부(국제협력과제) 학술 연구 조성비에 의하여 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. P. Li and T.-M. Lu, Appl. Phys. Lett., **59**[9] 1064 (1991)
2. K.L. Chopra, R.C. Kainthla, D.K. Pandya and A.P. Thakoor, Physics of Thin Films, Vol. 12 edited by G. Hass, Academic Press, New York (1982)
3. J.L. Vossen and W. Kern, op. cit., pp. 285 (1991)
4. L.A. Wills, B.W. Wessels, D.S. Richson and T.J. Marks, Appl. Phys. Lett., **60**[1] 41 (1992)
5. J.L. Vossen and W. Kern, Thin Film Process, pp. 177 (1991)
6. K.L. Chopra, Thin Film Phenomena, pp. 40 (1969)
7. J.A. Switzer, Am. Ceram. Bull., **66**[10] 1521

- (1987)
8. D. Xiao, Z. Xiao, J. Zhu, D. Wan, H. Guo, B. Xie and H. Yuan, *Appl. Phys. Lett.*, **58**[1] 36 (1991)
 9. L. Gal-Or, I. Siberman, and R. Chaim, *J. Electrochem. Soc.* **138**[7] 1942 (1991)
 10. Y. Matsumoto, H. Adachi, and J. Hombo, *Mater. Res. Bull.*, **27**, 1319 (1992)
 11. R. Chaim, S.A. Rockman, and L. Gal-or, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**[12] 3202 (1994)
 12. P.G. Gong, J.K. Lee, H.S. Kwak. S.J. Park, and H. Kim, *Kor. J. Mater. Res.*, **6**, 991 (1996)
 13. K. Kajiyoshi, N. Ishizawa, and M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**[8] 2561 (1990)
 14. S.E. Yoo, M. Hayashi, N. Ishizawa, and M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**[8] 2561 (1990)
 15. Y. Matsumoto, H. Adachi, and J. Hombo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**[3] 769 (1993)
 16. Y. Matsumoto, T. Sasaki, and J. Hombo, *Inorg. Chem.* **31** 738 (1992)
 17. H. Konno, M. Takita, and R. Furuichi, *J. Electrochem. Soc.*, **137**[4] 361 (1990)