

## 졸겔법으로 제조한 $\text{ErMnO}_3$ 박막의 강유전 특성

김유택<sup>†</sup> · 김응수 · 채정훈 · 류재호

경기대학교 재료공학과

(2002년 4월 19일 접수; 2002년 5월 29일 승인)

### Ferroelectric Properties of $\text{ErMnO}_3$ Thin Film Prepared by Sol-gel Method

Yootaek Kim<sup>†</sup>, Eung Soo Kim, Jung Hoon Chae and Jae Ho Ryu

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

(Received April 19, 2002; Accepted May 29, 2002)

#### 초 록

$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 출발원료로 사용하여 졸-겔 법으로 Si(100) 기판 위에 코팅된  $\text{ErMnO}_3$  박막의 강유전 특성에 관하여 연구하였다.  $\text{ErMnO}_3$  박막은  $800^\circ\text{C}$ 에서 결정화가 시작되었으며, (001)로 우선 배향된  $\text{ErMnO}_3$  박막을 얻을 수 있었다. 본 실험에서  $800^\circ\text{C}$ 에서 1h 열처리하여 얻은  $\text{ErMnO}_3$  박막은 1~100 KHz의 주파수 범위에서 유전 상수(k)는 26, 유전 손실( $\tan \delta$ )은 0.032의 값을 나타내었으며, 이때  $\text{ErMnO}_3$  박막의 입자 크기는 10~30 nm이었다. 강유전 특성은 (001) 배향성이 증가할수록 잔류 분극 값이 증가하였으며,  $800^\circ\text{C}$ 에서 1시간 열처리하여  $\text{ErMnO}_3$  박막의 잔류 분극 값( $P_r$ )은  $400 \text{ nC/cm}^2$ 를 나타내었다. 또한 열처리 시간이 증가할수록 치밀하고 균일한 박막을 얻어 낮은 항전 계( $E_c$ ) 값을 가졌다.

#### ABSTRACT

Ferroelectric properties of  $\text{ErMnO}_3$  thin films deposited on Si(100) substrate using Sol-gel process with metal salts were investigated.  $\text{ErMnO}_3$  thin films with a (001) preferred orientation were crystallized at  $800^\circ\text{C}$ . The  $\text{ErMnO}_3$  thin film post-annealed at  $800^\circ\text{C}$  for 1 h showed the dielectric constant(k) of 26 and the dielectric loss( $\tan \delta$ ) of 0.032 at the frequency range from 1 to 100 KHz. The grain size of  $\text{ErMnO}_3$  thin film post-annealed at 800 for 1 h was 10~30 nm. The remanent polarization( $P_r$ ) of the  $\text{ErMnO}_3$  thin films increased with increasing (001) preferred orientation. The  $\text{ErMnO}_3$  thin films post-annealed at  $800^\circ\text{C}$  for 1 h showed the remanent polarization( $P_r$ ) of  $400 \text{ nC/cm}^2$ , with the increase of post-annealing time at  $800^\circ\text{C}$ , the coercive field( $E_c$ ) of thin films was lowered because the dense and homogeneous thin films were obtained.

**Key words :**  $\text{ErMnO}_3$ , Remanent polarization, Dielectric constant, Dielectric loss, Coercive field

#### 1. 서 론

$\text{ReMnO}_3$ (Re: rare-earth element)는 육방정계 구조(hexagonal structure)를 이루는 강유전성 물질이며 일축 분극 방향을 가지고 있고, Si 기판 위에 직접 증착할 수 있다는 장점을 가지고 있어, MFS-FET(Metal/Ferroelectrics/Substrate-Field Effect Transistor) 소자 구현 가능성이 있어 활발히 연구 중에 있다.  $\text{ReMnO}_3$  세라믹스에 대해서는 1963년에 Bertaut *et al.*<sup>1)</sup>이 최초로 연구하여 결정 구조, 강유전 특성, 그리고 반강자성 특성에 대해 보고하였고, 1997년 H. W. Brinks *et al.*<sup>2)</sup>에 의해  $\text{YMnO}_3$ 와  $\text{HoMnO}_3$ 의 준안정상인 사방정계(orthorhombic)상의 존재와 자성 특성에

관해, 1997년 Shimura *et al.*<sup>3)</sup>에 의해  $\text{YMnO}_3$ 의 A-site 치환에 따른 전기적 특성과 stoichiometry 효과에 대하여, 2000년 Alonso *et al.*에 의해  $\text{ReMnO}_3$  화합물의  $\text{MnO}_6$ 의 Jahn-Teller Distortion에 관해 보고하였다.<sup>4)</sup> 또한 국내에서도  $\text{YMnO}_3$  박막에 대한 전기적 특성 연구 결과도 다수 보고 되었다.<sup>5-9)</sup>

졸-겔 공정은 금속 무기염을 출발 원료로 용액으로부터 코팅-건조-축합-소결의 과정을 통해 고상의 무기 재료를 제작하는 방법으로 상온에서 액상의 시료를 다루기 때문에 공정이 간편하고, 성분비를 정확하게 제어할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 이러한 이유로 최근 산화물계 초전도 박막, 강유전성 박막, 압전 박막 등의 제작에 많이 이용되고 있다. 특히 졸-겔 공정은 실험실 수준에서 비교적 손쉽게 원하는 물질을 제조할 수 있기 때문에 본 연구에서는 졸-겔 스피ن 코팅 공정을 박막 제조 공정으로 선정하였다.

<sup>†</sup>Corresponding author : Yootaek Kim  
E-mail : ytkim@kuic.kyonggi.ac.kr  
Tel : +82-31-249-9765 Fax : +82-31-249-9775

본 실험에서는 졸-겔 공정을 이용하여 Si(100) 기판 위에  $\text{ErMnO}_3$  박막을 형성하여 후열처리 온도와 열처리 시간 변화에 따른 강유전 특성을 고찰하였으며, 조건별  $\text{ErMnO}_3$  박막의 유전 상수(k)와 유전 손실( $\tan \delta$ )을 측정하여  $\text{ErMnO}_3$  박막의 유전 특성 변화를 관찰하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서의 졸 제조는 Fujimura가  $\text{YMnO}_3$  박막의 제조를 위하여 제안한 방법<sup>10)</sup>을 수정하여 본 실험에 응용한 것으로 공정의 순서도는 Fig. 1에 나타내었으며, 실험에 사용된 시약들은 Table 1에 나타내었다. 출발 원료로서는 Erbium nitrate pentahydrate( $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), Manganese acetate tetrahydrate( $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), 용매로서는 2-MOE(2-methoxyethanol,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{OH}$ ), 그리고

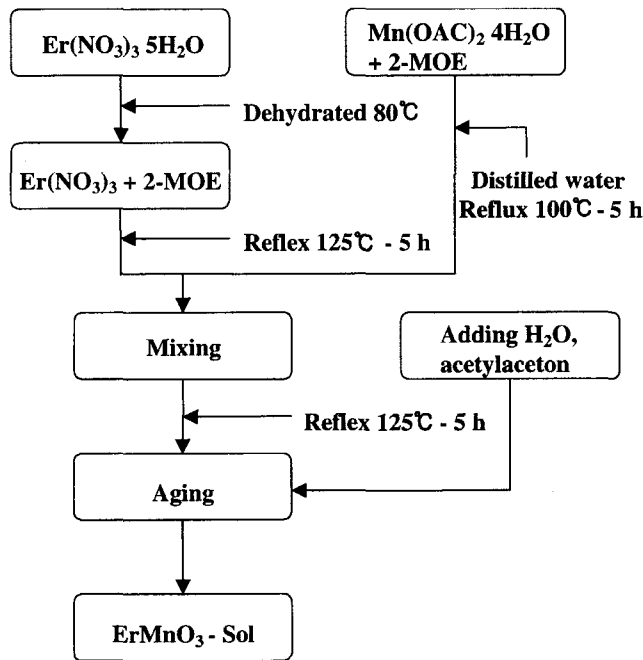


Fig. 1. Schematic diagram for the synthesis of  $\text{ErMnO}_3$  thin films by sol-gel process.

Table 1. Starting Materials for the Preparation of Modified Chemical Solution

Chemical name	Chemical formula	Company(purity(%))
Erbium nitrate pentahydrate	$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Aldrichi (99.9%)
Manganese acetate tetrahydrate	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Aldrichi (99%)
2-Methoxyethanol	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Aldrichi (99.8%)
Acetylacetone	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	Junsei (GR, 98%)
Distilled Water	$\text{H}_2\text{O}$	

첨가제로서 아세틸아세톤을 금속 무기염과의 적절한 물 비로 혼합하여 사용하였다.

우선 Erbium nitrate pentahydrate에서 결정수를 제거하기 위해서  $80^\circ\text{C}$ 에서 3시간 dehydrated하고 2-MOE를 첨가한 후, 상온에서 1시간 교반하였다. Manganese acetate tetrahydrate는 2-MOE를 첨가하여 용해한 후,  $100^\circ\text{C}$ 에 5 h 동안 distillation 과정을 거쳐용액 내에 존재하는 수분을 제거하였다. 그리고 나서 Erbium nitrate와 Manganese acetate를 혼합하여  $125^\circ\text{C}$ 에서 5시간 reflux하였다. 이러한 과정을 거친 용액에 2-MOE로 희석한 가수분해수( $R_w=6$ ,  $R_w$ : 가수분해수와 금속 무기염과의 물 비)와 아세틸아세톤( $R_a=10$ ,  $R_a$ : 아세틸아세톤과 금속 무기염과의 물 비)을 첨가하고, 상온에서 24 h 동안 교반하여 졸을 제조하였다.

기판으로는 p형 Si(100)을 사용하였으며, 코팅 전에 미리 기판에 묻어 있는 유기물과 작은 입자들을 제거하기 위하여 TCE(Trichloroethylene,  $\text{ClCH}=\text{CCl}_2$ )를 끓여 기판을 세척한 다음, 아세톤, 에탄올, 증류수에서 각각 20분 동안 초음파 세척을 한 다음, 질소 건(gun)으로 용액을 제거하고, 약  $120^\circ\text{C}$ 의 열판(hot plate)에서 잔류 수분을 제거하였다. 코팅 용액을 기판 위에 적하 시킨 다음, 코팅 용액이 기판에 완전히 wetting될 수 있도록 2초 유지시킨 후, 3000 rpm으로 30초 회전시켰다. 스핀 코팅된 박막을 공기 중에서  $300^\circ\text{C}$ 에서 3분 동안 유지시켰다. 원하는 박막 두께인  $2500 \text{ \AA}$ 를 얻을 때까지 위의 공정을 반복적으로 수행하였다. 마지막으로 코팅된 박막에 잔존하는 유기물을 제거하기 위해서  $400^\circ\text{C}$ 에서 3분 동안 유지시킨 다음, 이를  $750\sim 900^\circ\text{C}$  범위에서 1시간 동안 유지시켜 열처리하였고, 열처리 시간은 0.5, 1, 2 h으로 변화시켰다.

열처리한 박막의 결정상은 X-ray 회절분석(Model D/Max-3C, Rigaku, Japan)으로 확인하였고, 강유전 특성을 측정하기 위한 상부 전극 형성을 위하여 Au를 sputtering 방식으로 상온 증착한 후, Impedance analyzer(4192A, Hewlett Packard, USA)를 이용하여 C-F 특성을 측정하였고, Sawyer-Tower Circuit를 이용하여 P-E 특성<sup>11)</sup>을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. XRD 분석

X-선 회절 분석을 통해서  $\text{ErMnO}_3$  박막의 결정상 형성 여부와 배향성을 확인하였다. Fig. 2는 Si(100) 기판 위에 코팅한 졸의 후열처리 온도에 따른 X-선 회절 분석 결과이다.  $750^\circ\text{C}$ 에서 1 h 동안 열처리한 경우에는 비정질상만이 존재함을 알 수 있었고,  $800^\circ\text{C}$ 에서 결정화가 시작함을 X-선 회절 분석 결과로서 알 수 있었다.  $800^\circ\text{C}$ 에서 1 h 동안 후열처리한 경우에는 (001)로 우선 배향된 육방정계(hexagonal) 구조의  $\text{ErMnO}_3$  박막을 얻을 수 있었고,  $900^\circ\text{C}$ 에서 후열처리한 경우에는 (112)면 성장으로 인해 (001)

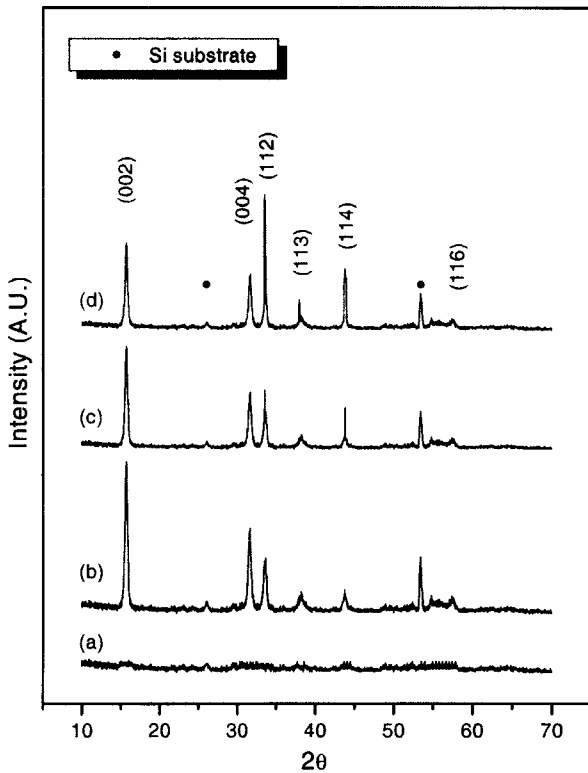


Fig. 2. The XRD patterns of ErMnO<sub>3</sub> thin films deposited on Si(100) substrates at various annealing temperature for 1 h; (a) 750°C, (b) 800°C, (c) 850°C, (d) 900°C.

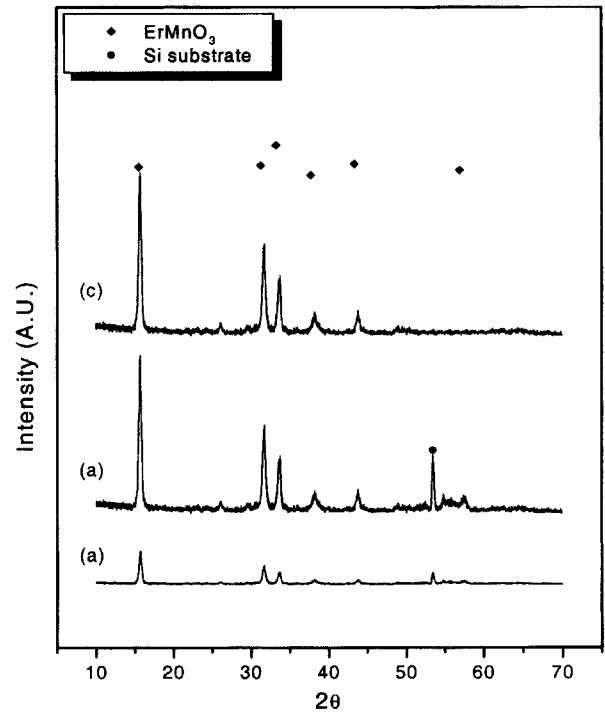


Fig. 3. The XRD patterns of ErMnO<sub>3</sub> thin films deposited on Si(100) substrates post-annealed at 800°C for various annealing time; (a) 0.5 h, (b) 1 h, (c) 2 h.

배향성이 감소함을 알 수 있었다. 이렇게 서로 다른 우선 배향성을 갖는 결정립의 성장 원인은 전기로에 직접 삽입하여 후열처리하는 온도의 차이, 즉 확산 속도와 승온 속도 차이에 기인된 것으로 생각할 수 있다. 전기로에서 발생하는 thermal radiation의 파장은 수  $\mu\text{m}$  정도인 반면, 박막의 두께는 2500 Å 정도로 파장보다 훨씬 작기 때문에 박막에서의 thermal radiation의 흡수특성은 매우 작은 것으로 알려져 있다.<sup>12)</sup> 따라서 ErMnO<sub>3</sub> 박막보다 흡수 특성이 우수한 Si 기판 표면의 온도가 상승하면서 Si 기판과 ErMnO<sub>3</sub> 박막과의 계면에서부터 결정화가 시작된 것으로 생각된다. 따라서 ErMnO<sub>3</sub> 박막의 핵생성과 성장은 Si(100) 표면과의 관계를 고려해야만 할 것이다. 그러므로 기판위에 박막은 surface energy를 최소화하기 위해 박막의 strain energy가 가장 적은 Si(100) 기판과 격자일치(lattice matching)가 잘 되는 우선 방위로 핵생성과 성장이 이루어진다. 이를 확인하기 위해 ErMnO<sub>3</sub> 박막과 Si(100) 기판과의 격자 불일치를 계산해 본 결과, (001), (112), (110) 순으로 격자 불일치에 의한 strain이 작은 것으로 계산되었다. 따라서 승온 속도가 큰 경우, 즉 결정화 속도가 큰 경우에는 strain energy를 최소화하려는 방향으로 결정화가 부분적으로 일어난다는 가능성을 보여준다. 그러므로 850°C 이상의 온도에서 (112)면의 intensity 또한 증가

함을 알 수 있으며, 후열처리 온도가 증가할수록 (001) 배향성이 감소함을 X-선 회절 분석을 통해 확인 할 수 있었다.

후열처리를 온도를 800°C로 고정하고, 열처리 시간 변화에 대한 ErMnO<sub>3</sub> 박막의 배향성과 결정립 성장을 관찰하였다. Fig. 3은 열처리 시간에 따른 X-선 회절 분석 결과이다. 열처리 시간 변화에 따른 ErMnO<sub>3</sub> 박막의 배향성은 큰 변화를 보이지 않았으나, 열처리 시간이 증가할수록 ErMnO<sub>3</sub> 박막은 결정립 크기 증가하고, 더욱 치밀하여 짐을 Fig. 4의 미세구조에서 알 수 있었다.

### 3.2. 유전 특성

Shimura *et al.*<sup>3)</sup>에 의해 보고된 ErMnO<sub>3</sub> 소결시편의 유전 상수(k)는 135, 유전 손실(tan  $\delta$ )은 0.33이었다. 본 실험에서 얻은 ErMnO<sub>3</sub> 박막과 소결시편의 유전 상수와 유전 손실을 비교한 결과는 다음과 같다.

Fig. 5는 800°C에서 1 h 동안 후열처리한 ErMnO<sub>3</sub> 박막의 유전 특성인 유전 상수(k)와 유전 손실(tan  $\delta$ )을 나타낸 것이다. 이때 유전 상수(k)와 유전 손실(tan  $\delta$ )은 상온 1~100 KHz의 범위에서 측정되었으며, 박막 두께는 약 2500 Å 정도였다. 800°C에서 후열처리한 ErMnO<sub>3</sub> 박막의 유전 상수는 26으로 소결시편에서의 유전 상수인 135 보다 작았다. ErMnO<sub>3</sub> 소결 시편의 경우 입자의 크기가 수  $\mu\text{m}$ 에서

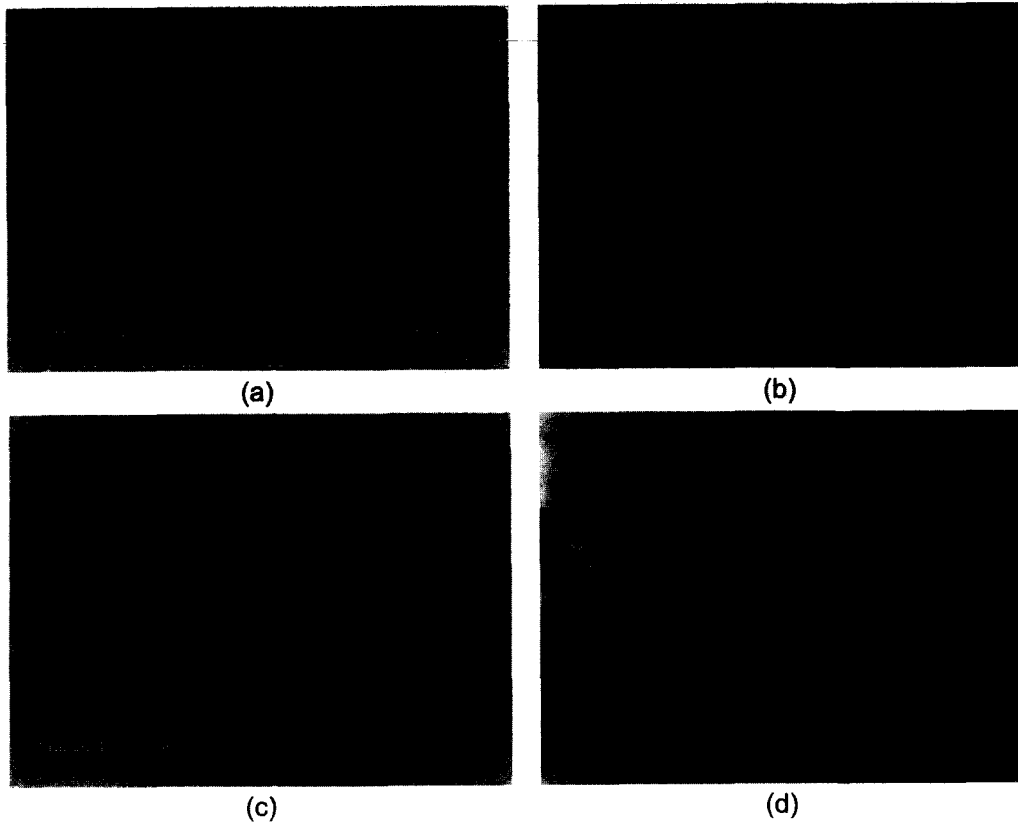


Fig. 4. SEM micrographs of  $\text{ErMnO}_3$  thin films deposited on  $\text{Si}(100)$  substrates post-annealed at  $800^\circ\text{C}$  for various time; (a) 0.5 h, (b) 1 h, (c) 2 h, (d) cross-sectional view of 1 h.

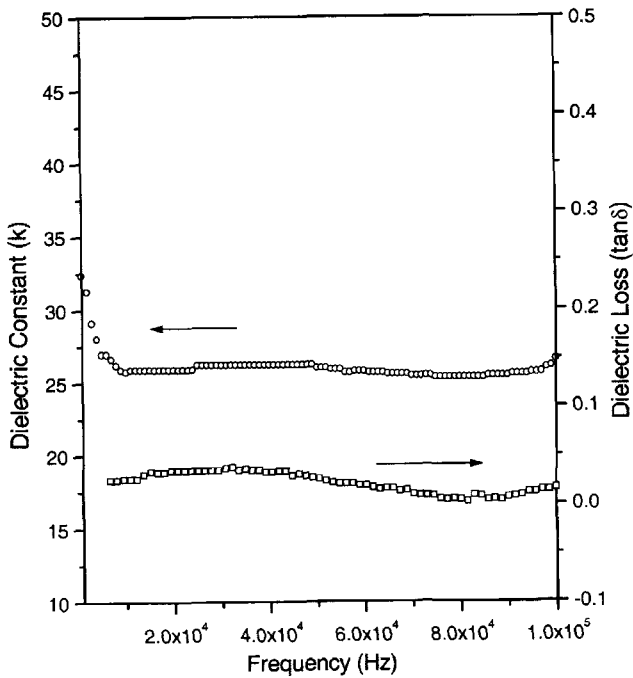


Fig. 5. The dielectric constant( $k$ ) and loss( $\tan \delta$ ) of  $\text{ErMnO}_3$  thin films deposited on  $\text{Si}(100)$  substrates post-annealed at  $800^\circ\text{C}$  for 1 h.

sub- $\mu\text{m}$ 로 작아지면서 유전 상수가 급격히 증가한다.<sup>13)</sup> 이것은 입자 내에 존재하는 90 domain wall에 의한 증가로, 입자의 크기가 감소함에 따라 domain의 크기는 감소하는데 반해, domain wall의 두께는 일정하기 때문에 입자 내에 domain wall의 밀도가 증가하여 유전 상수가 증가한다. 그러나 입자 크기가 더 작아지면서 입자 내에 존재하는 응력의 영향으로 90 domain이 생성되지 않아 유전 상수는 다시 감소하게 된다. Fig. 4의 미세구조를 보면 grain size는 약 10~30 nm로 매우 작은 입자 크기를 가지므로 입자 내에 존재하는 응력에 의해 90 domain이 생성되지 않으므로 유전 상수가 감소하였다.

### 3.3. 강유전 특성

강유전 특성에서 잔류 분극( $P_r$ )은 박막의 배향성, 막 두께, 결정립 크기, 그리고 stress의 영향을 받는다고 보고되고 있다.<sup>14)</sup> 본 실험에서 결정립 크기와 박막의 배향성에 따른 강유전 특성과 잔류 분극의 변화를 고찰하기 위해 동일한 코팅 횟수로  $\text{Si}(100)$  기판 위에  $\text{ErMnO}_3$  박막을 증착하였다. 우선 배향성이 강유전 특성에 미치는 영향을 관찰하기 위해 후열처리 온도 변화에 따른 우선 배향성 차이를 관찰한 후, 강유전 특성을 측정하였다. Fig. 6은

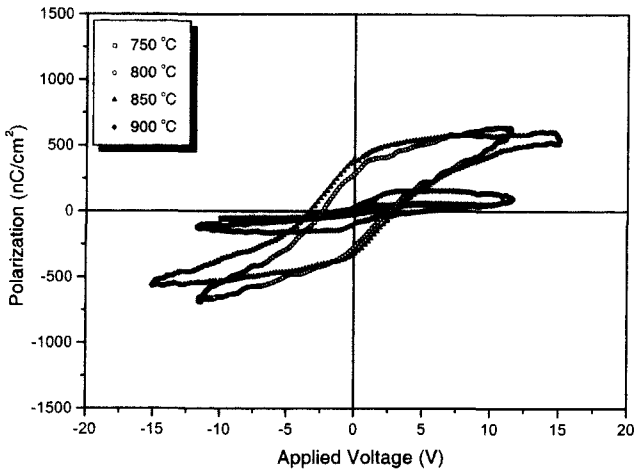


Fig. 6. The P-E hysteresis loops of ErMnO<sub>3</sub> thin films deposited on Si(100) substrates at various annealing temperatures for 1 h.

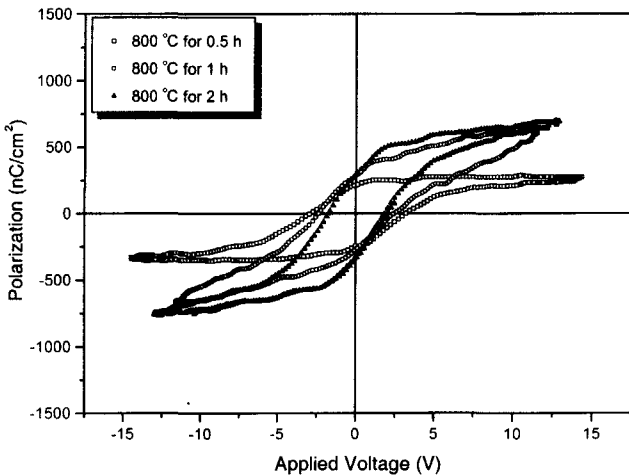


Fig. 7. The P-E hysteresis loops of ErMnO<sub>3</sub> thin films deposited on Si(100) substrates post-annealing at 800 °C for various annealing time.

ErMnO<sub>3</sub> 박막에서 후열처리 온도 변화에 따른 강유전 특성으로써 15 V 인가전압에서 측정된 결과이다. 후열처리 온도 변화에 따른 강유전 특성을 관찰해 보면, 750 °C와 900 °C에서 포화되지 않은 강유전 특성을 나타냄을 알 수 있다. 750 °C인 경우에는 Fig. 2의 X-선 회절 분석 결과에서 알 수 있듯이 비정질로 존재함으로 강유전 특성을 나타내지 않았으며, 900 °C인 경우에는 분극 방향이 아닌 (112) 면의 우선 성장에 의해 강유전 특성이 저하됨을 확인할 수 있다. 800 °C에서의 잔류 분극은 400 nC/cm<sup>2</sup> 정도의 값을 가졌다.

Fig. 7은 ErMnO<sub>3</sub> 박막에서 열처리 시간 변화에 따른 강유전 특성으로써 15 V 인가전압에서 측정된 결과이다. 열처리 시간 변화에 따른 ErMnO<sub>3</sub> 박막의 배향성은 큰 변

화가 없음을 Fig. 3의 X-선 회절 분석을 통해 확인할 수 있으나, 열처리 시간 변화에 따른 강유전 특성은 Fig. 7에서 볼 수 있듯이 잔류 분극(P<sub>r</sub>)과 항전계(E<sub>c</sub>)에서 큰 차이를 보이고 있다. 이러한 결과는 열처리 시간이 증가할수록 결정 배향성은 변화하지 않으나, Fig. 4에서 확인할 수 있듯이 열처리 시간변화에 의해 결정립 성장이 활발히 진행되어 더욱 치밀한 ErMnO<sub>3</sub> 박막이 형성된 것으로 설명할 수 있다.

#### 4. 결 론

Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O, Mn(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O를 출발원료로 사용하여 졸-겔 공정으로 Si(100) 기판 위에 육방정계 상의 ErMnO<sub>3</sub> 박막을 형성할 수 있었다. 주파수 50 KHz에서 얻은 ErMnO<sub>3</sub> 박막의 유전 상수(k)는 26, 유전 손실(tan δ)은 0.032의 값을 나타내었다. 강유전 특성은 열처리 온도가 증가할수록 잔류 분극 값이 증가하였으며, 800 °C에서의 잔류 분극 값은 400 nC/cm<sup>2</sup>의 값을 나타내었다. 후열처리 시간이 증가할수록 잔류 분극값은 증가하였고, 항전계는 작아짐을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

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

#### REFERENCES

1. H. L. Yakel, W. C. Koehler, E. F. Bertaut and E. F. Frorrat, "On the Crystal Structure of The Manganese(III) Trioxides of the Heavy Lanthanides and Yttrium," *Acta. Cryst.*, **16** 957-62 (1963).
2. H. W. Brinks, H. Fjellvag and A. Kjekshus, "Synthesis of Metastables Perovskite-type YMnO<sub>3</sub> and HoMnO<sub>3</sub>," *J. Solid State Chem.*, **129** 334-40 (1997).
3. T. Shimura, N. Fujimura, S. Yamamori, T. Yoshimura and T. Ito, "Effect of Stoichiometry and A-site Substitution on the Electrical Properties of Ferroelectric YMnO<sub>3</sub>," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** 5280-84 (1998).
4. J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, M. T. Casais and M. T. Fernandez-Diaz, "Evolution of the John-teller Distortion of MnO<sub>6</sub> Octahedra in RMnO<sub>3</sub> Perovskites (R=Pr, Nd, Dy, Tb, Ho, Er, Y) A Neutron Diffraction Study," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **39** 917-23 (2000).
5. W. C. Yi, J. S. Choe, C. R. Moon and S. I. Kwun, "Ferroelectric Characterization of Highly (0001)-oriented YMnO<sub>3</sub> Thin Films Grown by Chemical Solution Deposition," *J. Appl. Phys.*, **73** 903-05 (1998)
6. H. N. Lee, Y. T. Kim and Y. K. Park, "Memory Window of Highly C-axis Oriented Ferroelectric YMnO<sub>3</sub> Thin Films,"

- Appl. Phys. Letters.*, **74** [25] 3887-89 (1999).
7. J. H. Ryu, Y. T. Kim, E. S. Kim, S. G. Kang and K. B. Shim, "Preparation and Electrical Properties of  $\text{ErMnO}_3$  Thin Film Using Sol-gel Process," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [10] 981-86 (2000).
  8. E. S. Kim, S. H. Noh, Y. T. Kim, S. G. Kang and K. B. Shim, "Preparation and Electrical Properties of  $\text{YMnO}_3$  Thin Film by MOCVD Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [5] 474-78 (2001).
  9. 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," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [7] 665-72 (2000).
  10. N. Fujimura, H. Tanaka, H. Kitahata, K. Tadanaga, T. Yoshimura, T. Ito and T. Minami, " $\text{YMnO}_3$  Thin Films Prepared from Solution for Non-volatile Memory Devices," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** [12] 1601-03 (1997).
  11. Takeshi Yoshimura, Norifumi Fujimura, Nobuaki Aoki and Kouzo Hokayama, "Fabrication of  $\text{YMnO}_3$  Thin films on Si Substrates by a Pulsed Laser Deposition Method," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** 5921-24 (1997)
  12. K. H. Kim, J. D. Kim and H. Ishiwara, "Properties of Ferroelectric  $\text{BaMgF}_4$  on Si(100), (110) and (111) Substrates obtained by Post-deposition Rapid Thermal Annealing," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, 35 (1996).
  13. K. Kinoshita and A. Yamaji, "Grain-size Effects on Dielectric Properties in Barium Titanate Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **47** [1] 371-78 (1976).
  14. T. Hayashi, T. Hara and S. Sawayannagi, "Preparation and Dielectric Properties of  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  Thin Films by Sol-gel Method," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **19** 1497-500 (1999).