Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 13, No. 6 (2003) 272-278

Effects of substitution with La and V in $Bi_4Ti_3O_{12}$ thin film by MOCVD using ultrasonic spraying

Ki-Hyun Kim, Byung-O Kwak, Seung-Yup Lee, Jin-Hong Lee and Byung-Ok Park†

Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Received August 8, 2003)
(Accepted November 12, 2003)

Abstract $Bi_4Ti_3O_{12}$ (BIT) and $(Bi_{3.25}La_{0.75})(Ti_{2.97}V_{0.03})O_{12}$ (BLTV) thin films were deposited on ITO/glass substrates by metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) using ultrasonic spraying. After deposition of the films in oxygen atmosphere for 30 min, the films were heated by rapid thermal annealing (RTA) method, especially direct insertion, at various temperatures. The films were investigated on phase formation temperature, microstructure and electrical properties. From x-ray diffraction (XRD) patterns, the perovskite phase formation temperature of BLTV thin film was about 600°C which was lower than that of BIT, 650°C. The leakage current of the BLTV thin film was measured to be 1.52×10^{-9} A/cm^2 at an applied voltage of 1 V. The remanent polarization (Pr) and coercive field (Ec) values of the BLTV film deposited at 650°C were 5.6 μC/cm^2 and 96.5 kV/cm, respectively.

Key words BLTV thin film, BIT thin film, MOCVD using ultrasonic spraying, Ferroelectric, Perovskite, Hysteresis

초음파분무 MOCVD법에 의한 $Bi_4Ti_3O_{12}$ 박막의 제조와 La과 V의 Co-Substitution에 의한 효과

김기현, 곽병오, 이승엽, 이진홍, 박병옥†

경북대학교 무기재료공학과, 대구, 702-701

(2003년 8월 8일 접수)
(2003년 11월 12일 심사완료)

요 약 초음파 분무에 의한 유기금속 화학증착법 (MOCVD)법으로 $Bi_4Ti_3O_{12}$(BIT)와 Bi와 Ti 대신에 La과 V을 동시에 치환시킨 $(Bi_{3.75}La_{0.75})(Ti_{2.97}V_{0.03})O_{12}$ (BLTV)박막을 ITO/glass 기판 위에 증착하였다. 산소 분위기에서 30분 동안 증착한 후, RTA 방식의 직접삽입법으로 열처리를 하였다. 박막은 페로브스카이트상 생성 온도, 미세구조, 전기적 성질에 관해서 조사하였다. XRD(X-Ray diffraction) 측정결과 BLTV 박막의 페로브스카이트상 생성 온도는 약 600°C로써 BIT의 650°C보다 더 낮았다. BLTV 박막의 누설전류는 인가전압 1 V에서 1.52×10^{-19} A/cm^{2}로 측정되었다. 또한, 650°C에서 증착했을 경우 잔류분극값이 5.6 μC/cm^2, 항전계값 96.5 kV/cm으로 명확한 강유전성을 보이고 있다.

1. 서 론

강유전성 박막은 비중심 대칭성(noncentrosymmetric) 결정구조에 의해 생성된 쌍극자들이 전기장내에서 자발적으로 방향을 전환함으로써 분극현상이 발생하는데 이러한 특성은 디바이스를 극소화시킬 수 있을 뿐만 아니라 디바이스의 작동효율을 증진시킬 수 있기 때문에 고용량 캐패시터, NvRAMs(nonvolatile random access memories), FET(field effect transistor), DRAM(dynamic random access memories), FRAM(ferroelectric random access memories), SAW(surface acoustic wave) 디바이스, 액추에이터 디바이스 분야에 응용되고 있다[1]. Pb계의 메모리 소자의 경우 PZT는 전극을 백금으로 사용할 경우 읽기/쓰기가 반복되는 동안 현저하게 떨어지는 피로 특성을 나타내는 문제점이 있으며, Pb의 휘발에 따른 환경문제를 가지고 있다[2]. 최근에는 이러한 피로 문제를 해결하기 위한 방안으로 PZT를 대체하는 물질로 비스무스 층형 구조를 가진 재료로써 $SrBi_2Ta_2O_9$, $SrBi_2Nb_2O_9$, BIT, 및 $Bi_{4-x/3}Ti_{3-x}V_xO_{12}$에 대한 연구가 진행되고 있다[3-6]. 특히 다양한 금속 산화물의 첨가는 강유전 특성을

†Corresponding author
Tel: +82-53-950-5634
Fax: +82-53-950-5645
E-mail: bopark@knu.ac.kr

향상시킬 수 있는 효과적인 방법 중의 하나로 사료되며, Park[7]은 pulsed laser deposition(PLD)법에 의해 BIT에 La를 첨가한 $Bi_{3.25}La_{0.75}Ti_3O_{12}$(BLT) 박막을 제조하여 잔류분극 값이 크고, 피로특성이 우수함을 보고하였으며, Kim 등[8]도 역시 BIT에 V을 첨가하여 우수한 잔류분극 값을 보고하고 있다.

본 실험은 pyrosol process[9]와 MOCVD방법[10]을 응용한 방식으로 출발용액을 무화(atomizing)시키는 방법을 이용한 초음파분무 MOCVD법으로 제조하였다. 우선 BIT starting solution을 제조하여 박막으로 증착시킨 후 BLT, BLTV의 경우와 특성을 비교하였다. 즉, BIT와 BIT에 La을 첨가한 경우, 그리고 BIT에 La과 V을 동시에 첨가한 경우를 비교하여 Bi 층형 구조를 가진 재료의 응용가능성을 조사하였다.

2. 실험 방법

증착하고자 하는 BIT, BLT 및 BLTV stock solution은 아래의 방법으로 제작하였으며, 제작된 precursor를 초음파분무 MOCVD법을 이용하여 박막을 제조하였다. 먼저, Bi 및 Ti의 출발물질로는 bismuth nitrate ($Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$)와 tatanium iso-propoxide($Ti(OC_3H_7)_4$)를 사용하였으며, 첨가 물질인 La과 V은 lanthanum acetylacetonate hydrate($CH_3COCH=C(O-)H_3)_3 \cdot xH_2O$와 vanadium oxytripropoxide($VO(OC_3H_7)_3$)를 각각 사용하였다. 용매로는 2-methoxyethanol(2-MOE)을 사용하였으며 금속 알콕사이드의 안정화를 위한 킬레이팅 에이전트로 acetylacetone(AcAc)을 사용하였다.

Bismuth nitrate는 용매인 2-MOE에 40°C에서 2시간 동안 교반하면서 용해시켰으며, 열처리 중 Bi의 휘발을 보상하기 위해 Bi를 10 % 과량 첨가하였다. 한편, tatanium iso-propoxide, lanthanum acetylacetonate hydrate, vanadium oxytripropoxide을 2-MOE에 용해시켜 상온에서 2시간 동안 교반하였다. (BIT의 경우는 tatanium iso-propoxide만 용해시키고 BLT는 tatanium iso-propoxide, lanthanum acetylacetonate hydrate만 용해시킨다.) 여기에 킬레이팅 에이전트인 AcAc를 첨가하여 1시간 동안 교반하였다. 킬레이팅 에이전트는 금속 알콕사이드와 쉽게 반응하여 수분에 대해 안정한 구조인 metal complex를 형성하는 것으로 알려져 있다. 그 후, 미리 만들어둔 Bi precursor와 혼합하여 0.1 M의 BLTV(or BIT or BLT) precursor로 제조하였다. 제조된 precursor는 48시간 정도 충분히 aging 시킨 후 박막제조용 출발용액으로 사용하였다. 기판은 ITO/glass를 사용하였으며, 급속 열처리 방법 중 직접 삽입법으로 열처리하여 박막을 제조하였다. 증착된 박막의 상 생성 온도를 알기 위해 x-ray diffractometer(Mac science, M03-XHF)를 사용하였으며, 박막 표면의 미세구조는 scanning electron microscope, SEM(JEOL, JSM-5400)로 관찰하였다. 박막의 전기적 특성은, 상부 전극으로 aluminum(dot size = 1 mmΦ)을 증착하고 누설전류 값은 I-V meter(Keithley, Keithley 237 high voltage source)를 사용하여 0에서 +5 V까지의 인가전압 범위에서 측정하였다. 잔류분극과 항전계를 측정하기 위해서 ferroelectric tester(Radiant Technologies, RT 66A)를 이용하였다. 또한, 온도 변화에 따른 유기물의 탈리 및 결정화 거동, 결합 상태 등을 간접적으로 알아보기 위해, 출발용액을 건조시킨 분말에 대해 10°C/min의 승온 속도로 thermogravimetry differential thermal analysis(Rigaku, TG-DTA 8078 G2) 측정을 하였고, 여러 온도에서 열처리한 분말을 FT-infrared spectrophotometer(Galaxy series FT-IR 7000)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 BIT출발용액을 초음파 분무 시켰을 때 발생한 액적의 크기를 알아보기 위해 실온에서 ITO/glass 기판 위에 젖은 상태의 액적을 나타낸 SEM 사진이다. Lang은 초음파의 주파수에 대한 액적의 지름을 다음과 같은 식으로 나타내었다[11].

$$d = k\left(\frac{8\pi\sigma}{\rho f^2}\right)^{1/3} \quad (1)$$

여기서 k : 상수(≒0.34), ρ : 액적의 밀도, σ : 표면장력, f : 초음파의 주파수를 나타낸다.

따라서 위 식을 통하여 액적의 지름은 2.226 μm로 계산되었으나 실제 실험에서는 약 4.847 μm로 측정되었다. 이것은 기판 위에 젖은 액적이 완전한 구형을 이루고 있지 않기 때문이라 생각된다.

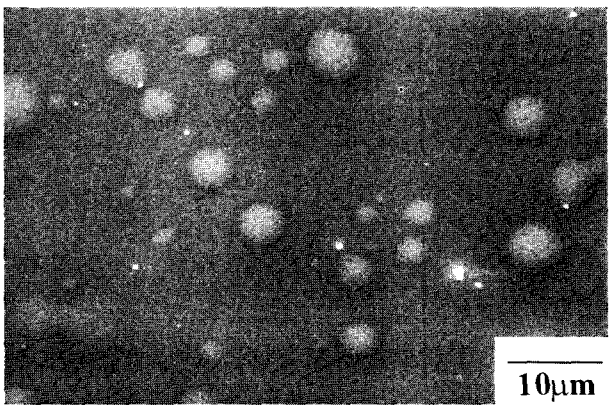

Fig. 1. SEM image of droplets on ITO/glass substrate.

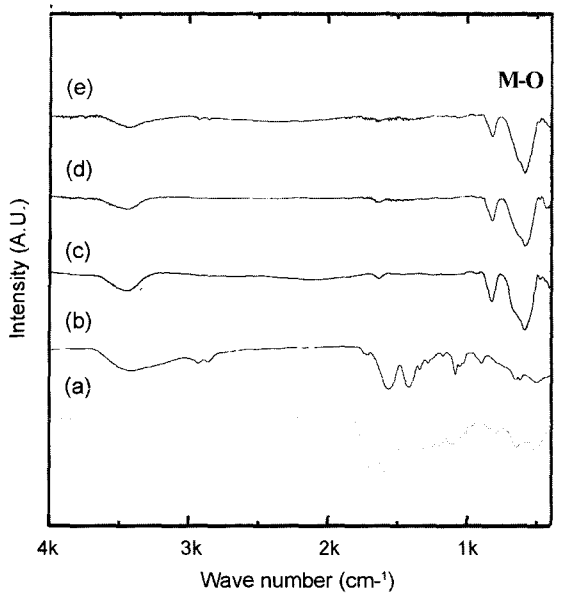

Fig. 2. FT-IR spectra of heat treated BIT powder at (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C, (d) 650°C and (e) 700°C for 1 h.

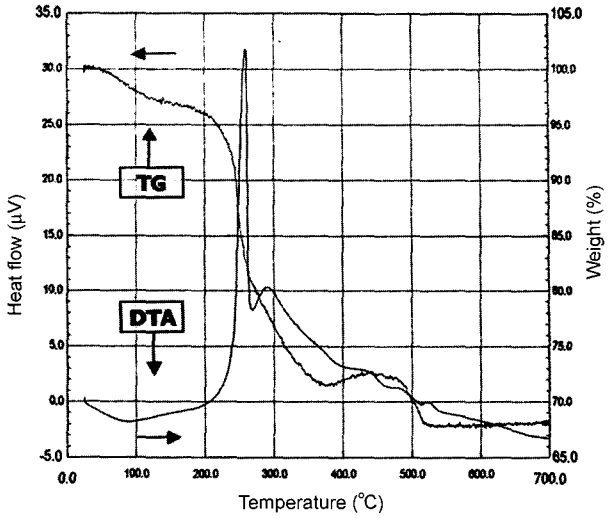

Fig. 3. TG-DTA curves for the dried BIT powder (10°C/min).

초음파분무 MOCVD법으로 박막을 제조하는 경우 가장 먼저 선행되어야 할 것은 안정하고 재현성 있는 출발용액의 제조이다. 출발용액이 불안정하거나 재현성이 떨어진다면 제조된 출발용액의 경과시간에 따라 증착된 박막의 특성이 달라지게 된다. 따라서 출발용액에 대한 평가가 먼저 이루어져야 한다. 제조된 BIT 출발용액은 pH = 3.5로 공기 중에서 안정하고 점도는 약 2 cps였으며 약 두 달 가량이 경과한 후에도 투명성과 점도에 큰 변화가 없었다. 본 실험에 사용된 0.1 M BIT 출발용액과 열처리 온도에 따른 분말 내부에서의 유기물 변화 및 상전이 거동에 대한 분석을 위해 FT-IR을 이용하였다. Fig. 2는 0.1 M BIT 출발용액을 각각 400°C, 500°C, 600°C, 650°C, 700°C에서 1시간씩 열처리한 powder의 FT-IR 결과이다. 출발용액의 3400 cm^{-1} 부근에서 나타나는 흡수띠는 수소결합이 이루어진 O-H 신축진동모드이며, 이 흡수띠는 열처리 온도가 높아짐에 따라 점점 줄어들다가 650°C 이상에서는 크게 줄어드는 것을 볼 수 있다. 2900 cm^{-1} 부근의 흡수띠는 C-H의 비대칭신축진동과 대칭신축모드이고 1460 cm^{-1} 근처의 흡수띠는 $-CH_2$의 scissorion이다.

BIT 출발용액의 oligomer 형성은 FT-IR 분석만으로 확인하기 힘들지만 600°C 이상의 온도에서 600 cm^{-1} 부근의 금속-산소간 결합의 흡수띠를 확인 할 수 있었다. 1550 cm^{-1} 부근의 C-OO 신축진동모드와 1380 cm^{-1} 부근의 C-H bond type의 $-CH_3$ 굽힘진동은 acetate에 의한 것으로 생각되며 이 두 peak는 400°C까지 존재하다가 500°C에서 상당부분 감소하였으며 600°C에 이르러 완전히 사라졌다. 따라서, BIT 출발용액 구조내에 존재하고 있는 유기물들은 약 500~600°C에서 대부분 제거될 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 3은 BIT 출발용액의 열분해 거동을 알아보기 위해, 용액을 100°C에서 48시간 동안 건조하여 얻은 분말을 10°C/min의 승온 속도로 공기중에서 TG/DTA 분석하였다. DTA 곡선에서는 약 100°C 부근에서 흡열 peak가 나타나는데, 물과 부산물로 생긴 n-propanol(= R'OH, b_p = 97°C)과 i-propanol(= R"OH, b_p =82.4°C)의 휘발로 인한 것으로 보인다. 이후 몇 개의 발열 peak가 나타나는데, 이와 같이 여러 단계의 분해가 일어나는 것은 다른 성질의 -OH기와 -CH기, -CO기의 제거에 의한 것으로 생각된다.

FT-IR 결과와 비교하여 볼 때, 약 200°C부터 시작되는 발열 peak는 alcohol기 (-OH)와 methoxyethyl기 ($CH_3OC_2H_4^-$) 등의 유기물 분해에 의한 것이고, 약 270°C의 peak는 acetate기 (CH_3COO^-) 등의 유기물 분해에 의한 것으로 TG 분석에서도 급격한 질량 감소가 관찰되었다. 그리고 약 300°C와 500°C 사이에 발열 peak가 이어지고 질량감소가 계속 된 것으로 미루어 보아 아직 완전히 분해되지 않은 잔류 유기물들의 계속적인 분해와 연소에 의한 것으로 생각되어지며 530°C 이후 온도 구간부터 질량감소가 없고 이 온도에서 잔류 유기물은 존재하지 않는 것으로 생각된다.

Fig. 4는 과량으로 첨가되는 bismuth의 양을 결정하기 위해 650°C에서 30분간 열처리한 박막의 XRD 회절 패턴이다. Bismuth는 휘발로 인한 부족량을 보충하기 위해 과량 첨가할 필요가 있다. Fig. 3(a)에서 볼 수 있듯이 과량 첨가하지 않은 경우에는 파이로클로상의 peak을 관찰할 수 있다. 그러나 bismuth를 10 %, 20 % 과량 첨가하였을 경우에는 이러한 파이로클로상의 peak가 상당히 감소하였다. 따라서 이 실험에서는 최소한의 첨가

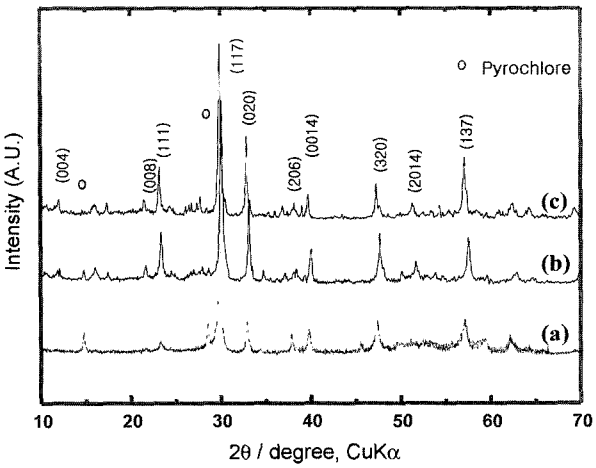

Fig. 4. XRD patterns of BIT thin films deposited by various excess Bi (a) 0 %, (b) 10 % and (c) 20 % at 650°C for 30 min.

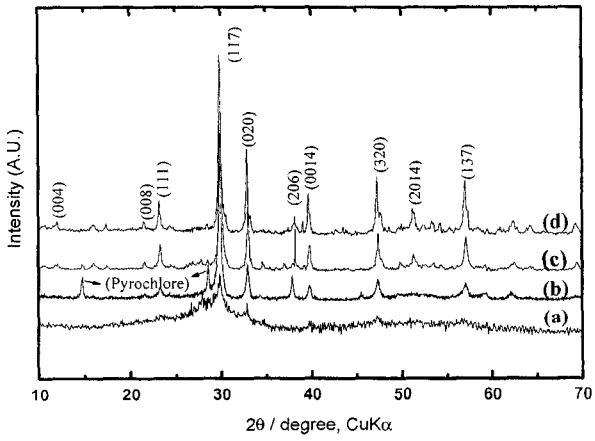

Fig. 5. XRD patterns of BIT thin films deposited at (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 650°C and (d) 700°C for 30 min.

량인 10 %를 bismuth의 과량 첨가량으로 결정하였다.

Fig. 5는 각각의 온도에서 증착한 후 30분간 후열처리한 BIT박막의 XRD 분석 결과이다. (117) 방향의 우선배향성을 관찰할 수 있다. 열처리 온도에 따른 패턴을 비교해 보면, 500°C에서는 거의 결정화가 이루어지지 않고 있다가 600°C부터 페로브스카이트상의 peak이 나타나고 있다. 그런데, 이 온도에서는 약 15°와 28° 부근에서 파이로클로상의 peak이 또한 나타나고 있다. 이러한 파이로클로상은 650°C에서 거의 사라짐을 알 수 있다. 700°C에서는 BIT의 결정화가 더욱 진행되어 있음을 알 수 있다. 온도가 증가함에 따라 파이로클로러상이 페로브스카이트상으로 변하는 것으로 보아 온도가 낮은 경우 상변태를 위한 활성화에너지가 낮은 불균일한 준안정상인 파이로클로로상이 생성되었다가 온도가 증가함에 따라 높은 활성화 에너지를 넘어 안정상인 페로브스카이트상으로 전이된다고 생각된다. 이상의 결과로부터 BIT 박막을 얻기 위한 온도와 후열처리 시간을 650°C, 30분

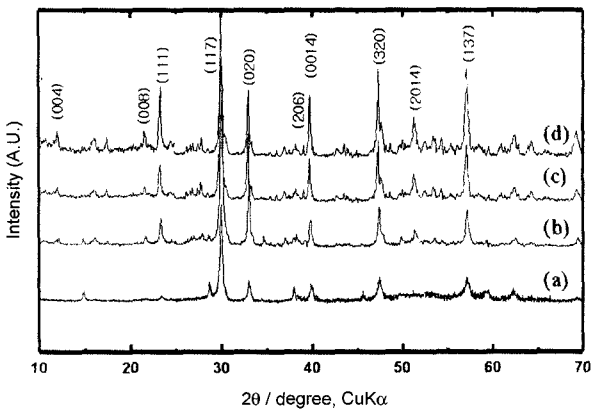

Fig. 6. XRD patterns of BLTV thin films deposited at (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 650°C, and (d) 700°C for 30 min.

으로 결정하였다.

Fig. 6은 BLTV 박막의 XRD 회절패턴을 보여주고 있다. BIT의 경우와 마찬가지로 각 온도에서 열처리 후 30분의 후열처리과정을 거쳤다. (117) 방향의 우선배향성이 여전히 나타나고 있다. 500°C에서부터 결정화가 시작되었다. Fig. 2의 BIT의 경우에 600°C에서 결정화가 시작된 것에 비하면 결정화 온도가 상당히 낮아졌음을 알 수 있다. 뿐만 아니라 BIT의 경우에 비해 파이로클로상의 생성도 상당히 억제되고 있다. 결정화가 시작되는 500°C에서 낮은 파이로클로상의 peak이 나타나고 있지만 600°C로 온도가 증가함에 따라 거의 사라짐을 볼 수 있다. 이것은 첨가된 La과 V가 비정질상에서 페로브스카이트상으로의 활성화 에너지를 낮추어 낮은 온도에서도 상변태가 일어날 수 있었으며 또한 파이로클로상의 생성도 억제할 수 있었다고 사료된다.

Fig. 7에서는 BIT 출발용액을 in-situ 상태로 600°C, 650°C 그리고 700°C에서 30분간 증착한 박막 표면의 미세구조를 나타내었다. 증착 온도의 증가에 따라 한쪽 방향으로 길게 자란 rod-like 형태의 비교적 큰 결정립을 관찰할 수 있다. 입자의 크기와 함께 기공도도 크게 증가하였음을 알 수 있으며 열처리 온도가 높아짐에 따라 Bi의 휘발성이 증가되었기 때문이라고 생각해 볼 수 있다.

Fig. 8은 BLTV 박막의 증착온도에 따른 표면의 미세구조를 나타내었다. 증착 온도 600°C에서는 입자 크기가 고르고 비교적 평탄한 박막구조가 얻어졌다. 그러나 700°C에서는 입성장과 기공성장이 진행되어 표면 평탄도는 다시 낮아지는 경향을 보인다. Fig. 7의 BIT 박막의 경우와 비교해 볼 때 BLTV 박막의 경우는 결정립이 작으며 BIT에 비해 더 치밀하고 평탄한 미세구조를 나타내는 것으로 보여진다. 이것은 첨가된 La이 결정립 성장을 억제시키고 결정화 온도를 낮추어 주기 때문인 것으로 생각된다.

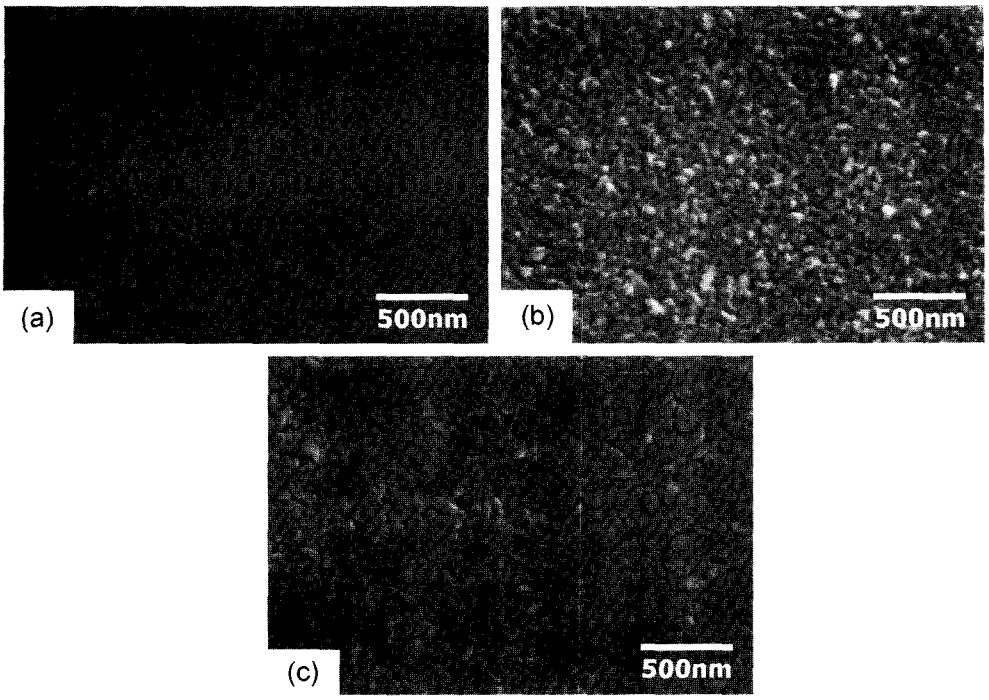

Fig. 7. SEM images of BIT thin films deposited at various temperature at (a) 600°C, (b) 650°C and (c) 700°C for 30 min.

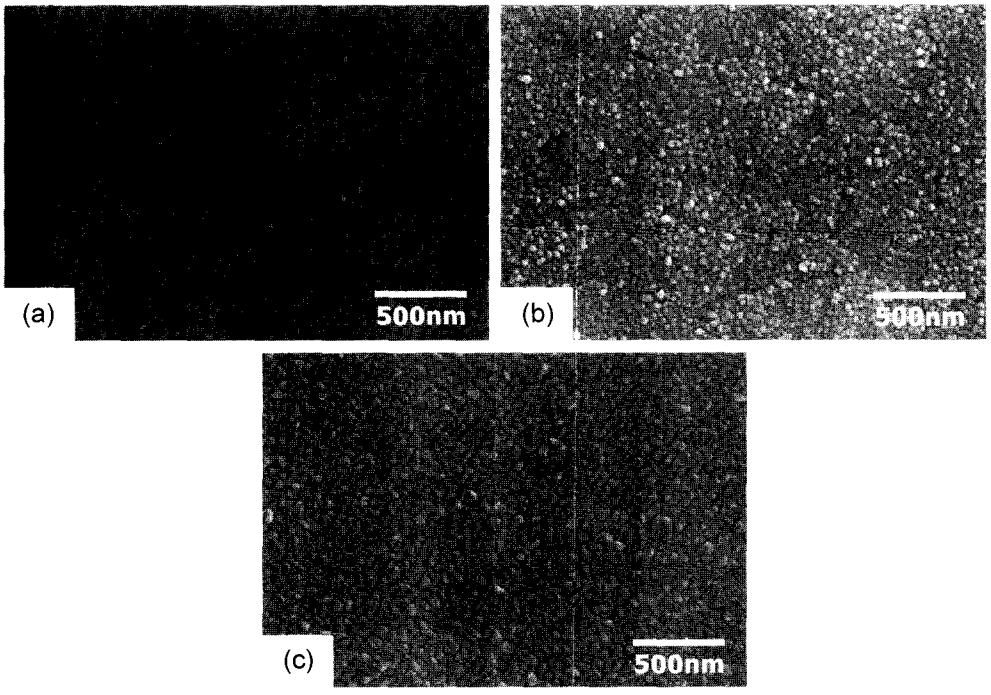

Fig. 8. SEM images of BLTV thin films deposited at various temperatures at (a) 600°C, (b) 650°C and (c) 700°C for 30 min.

Fig. 9는 650°C에서 열처리한 BIT, BLTV 박막의 누설전류를 1 V~5 V의 인가전압범위에서 측정한 결과이다. Fig. 7과 Fig 8의 미세구조에서 예상할 수 있듯이 더 치밀한 구조를 가지는 BLTV에서 누설전류가 더 낮게 측정되는데, 일반적으로 누설전류는 잔류공극이 많거나 증착된 박막이 균일하지 않을 때, 그리고 완전한 결정화가 이루어지지 않았을 때 큰 값으로 나타나게 된다. BLTV의 경우, 첨가된 V이 산소공공을 감소시키는 역할을 함으로써 누설전류감소에 기여하고 있는 것으로 생각된다. 이 실험에서는 인가전압 1V에서 BIT, BLTV 박막의 누설전류값이 각각 8.12×10^{-7} A/cm^2, 1.52×10^{-9} A/cm^{2}으로 측정되었다.

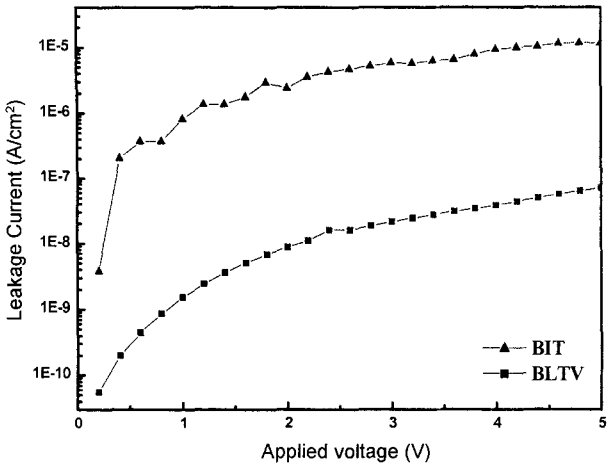

Fig. 9. I-V Characteristics of BIT and BLTV thin films deposited at 650°C for 30 min.

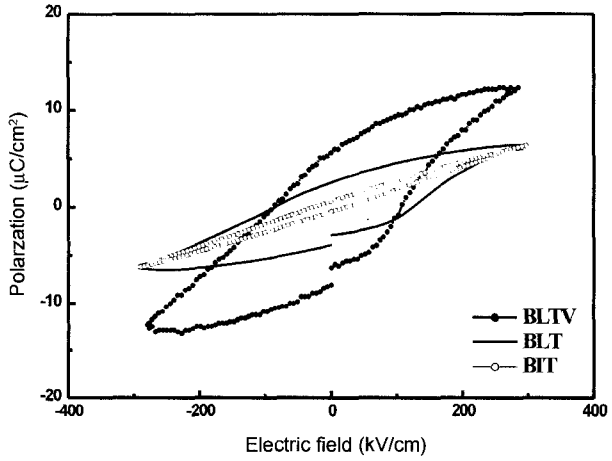

Fig. 10. P-E hysteresis loops of BIT, BLT and BLTV thin films deposited at 650°C for 30 min.

Fig. 10은 650°C에서 증착한 BIT와 BLT V 박막의 잔류분극(Pr) 및 항전계(Ec)값의 변화를 알아보기 위해 P-E hysteresis loop를 측정한 결과이다. BIT 박막은 강유전성이 거의 나타나고 있지 않고 있다. 반면에 BLTV의 경우는 잔류분극값이 5.6 μC/cm², 항전계값 96.5 kV/cm으로 명확한 강유전성을 보이고 있다. 따라서, La과 V의 동시치환이 650°C에서 강유전성을 나타내는데 효과적이라는 것을 알 수 있었다. Funakubo 등[12]에 의하면 Tc 이상에서의 증착이 우수한 강유전성을 나타내는데 효과적이며, La의 첨가는 Tc를 낮추는 역할을 하게 된다. 이 실험에서 BLT의 경우 La의 첨가로 BIT의 Tc를 낮추어 BIT 보다 높은 잔류분극값을 나타내는 것으로 생각된다. 그러나, BLTV 박막의 경우보다는 높지 않은데 이것은 다음과 같이 설명할 수 있다.

V_2O_5는 TiO_2에 비해 양이온에 대한 산소 원자수가 많기 때문에 다음과 같은 결함 반응에 의해 산소공공을 감소시키게 된다.

$$V_2O_5 + V_O^{\cdot\cdot} \xrightarrow{TiO_2} 2V_{Ti}5O_O$$

여기서 V_{Ti}는 V이 Ti 자리를 차지하는 것이고, O_O는 산소 자리를 치환하는 것이다. 따라서 V을 첨가하면 domation motion을 방해하는 산소 공공을 감소시킴으로써 강유전특성을 향상시키게 된다.

4. 결 론

초음파 분무 MOCVD법을 이용하여 $Bi_4Ti_3O1_2$(BIT) 박막과 A-site와 B-site에 La과 V을 동시에 치환하여 $(Bi_{3.75}La_{0.75})(Ti_{2.97}V_{0.03})O_{12}$ (BLTV) 박막을 제조하였으며, 박막의 증착을 위한 최적조건과 강유전성 특성을 관찰하였다. XRD 결과에서 BIT 박막의 경우, 600°C 부근에서 페로브스카이트상과 파이로클로상이 공존하였으며 650°C에서는 파이로클로상이 거의 사라졌다. 이에 BIT 박막을 얻기 위한 증착 온도를 650°C로 결정하였다. 또한, BLTV박막은 500°C에서 낮은 파이로클로상의 peak이 나타나고 있지만 600°C에서 완전한 페로브스카이트 구조를 가짐을 확인 할 수 있었다. 증착된 박막의 SEM 측정결과, BLTV박막이 BIT박막에 비해 더 치밀하고 평탄한 미세구조를 나타내었다. 650°C에서 증착된 박막의 누설전류값은 인가전압 1 V에서 BIT, BLTV박막이 각각 8.12×10^{-7} A/cm², 1.52×10^{-9} A/cm²으로 측정되었다. 증착온도 650°C의 경우, BIT 박막은 강유전성이 거의 나타내지 않았으며, 반면에 BLTV 박막은 잔류분극값이 5.6 μC/cm², 항전계값 96.5 kV/cm으로 명확한 강유전성을 보이고 있다. 이와 같이, BLTV 박막은 더 낮은 온도에서 페로브스카이트상이 생성될 뿐만 아니라 우수한 전기적 특성을 가짐으로써 FRAM 재료로의 적용 가능성이 상당히 높다고 할 수 있을 것이다.

감사의 글

이 논문은 2002년도 경북대학교의 연구비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

[1] M. Ohing, Materials Science of Thin Films, 2nd ed. (Academic Press, San Diego, 2002).
[2] H. Watanabe and T. Mihara, "Preparation of ferroelectric thin films of bismuth layer structured compounds", Jpn, J. Appl. Phys. Part 1 34 (1995) 5240.

[3] K. Watanbe, A.J. Hartmann, R.N. Lamb, R.P. Craig, S.M. Thurgate and J.F. Scott, "Valence band and band-gap states of ferroelectric $SrBi_2Ta_2O_9$ thin films", Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) L309.

[4] M.J. Forbess, S. Seraji, Y. Wu, C.P. Nguyen and G.Z. Cao, "Dielectric properties of layered perovskite $Sr_{1-x}A_xBi_2Nb_2O_9$ ferroelectrics (A = La, Ca and x = 0,0.1)", Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 2934.

[5] H. Gu, C. Dong, P. Chen, D. Bao, A. Kuang and X. Li, "Growth of layered perovskite $Bi_4Ti_3O_{12}$ thin films by sol-gel process", J. Crystal Growth 186 (1998) 403.

[6] X. Du and I. Chen, "Ferroelectric thin-films of bismuth-containing layered perovskites - part I, $Bi_4Ti_3O_{12}$", J. Am. Ceram. Soc. 81 (1998) 3253.

[7] B.H. Park, B.S. Kang, S.D. Bu, T.W. Noh, J. Lee and W. Jo, "Lanthanum-substituted bismuth titanate for use in non-volatile memories", Nature (London) 401 (1999) 682.

[8] S.S. Kim, T.K. Song, J.K. Kim and J.H. Kim, "Ferroelectric properties of vanadium-doped $Bi_4Ti_3O_{12}$ thin films deposited by sol-gel method", J. Appl. Phys 92 (2002) 2213.

[9] M. Girtan, H. Cachet and G.I. Rusu, "On the physical properties of indium oxide thin films deposited by pyrosol in comparison with films deposited by pneumatic spray pyrolysis", Thin Solid Films 427 (2003) 406.

[10] S. Sun, P. Lu and P.A. Fuierer, "Oriented bismuth titanate thin films by single-solid-source metalorganic chemical vapor deposition", J. Crystal Growth 205 (1999) 177.

[11] Y.G. Lee, H.B. Kim, J.Y. Jung, M.H. Lee, H.C. Kwon and Y.R. Roh, "Properties of ZnO thim films by the ultrasonic spray pyrolysis technique", J. Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineering 12(5) (1999) 442.

[12] H. Funakobo, T. Watanabe, T. Kojima, T. Sakai, Y. Noguchi, M. Miyayama, M. Osada, M. Kakihana and K. Saito, "Property design of $Bi_4Ti_3O_{12}$-based thin films using a site-engineered concept", J. Crystal Growth 248 (2003) 180.