

사파이어와 석영 기판 위에 성장된 $\text{SrSnO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 녹색 형광체 박막의 특성

조신호^a

신라대학교 신소재공학과

Properties of $\text{SrSnO}_3:\text{Tb}^{3+}$ Green-Emitting Phosphor Thin Films Grown on Sapphire and Quartz Substrates

Shinho Cho^a

Department of Materials Science and Engineering, Center for Green Fusion Technology, Silla University,
 Busan 46958, Korea

(Received July 26, 2016; Revised August 15, 2016; Accepted August 17, 2016)

Abstract: $\text{SrSnO}_3:\text{Tb}^{3+}$ phosphor thin films were prepared on sapphire and quartz substrates in the growth temperature range of 100~400°C by using the radio frequency magnetron sputtering deposition. The resulting $\text{SrSnO}_3:\text{Tb}^{3+}$ thin films were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, ultraviolet-visible-infrared spectrophotometer, and photoluminescence spectrometer. The results indicated that the morphology, optical transmittance, band gap energy, and luminescence intensity of the phosphor thin films significantly depended on the growth temperature. All the thin films, regardless of the type of substrate, showed an amorphous behavior. As for the thin films deposited on sapphire substrate, the maximum crystallite size was obtained at a growth temperature of 400°C and the strongest emission was green at 544 nm arising from the $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ transition of Tb^{3+} . The average optical transmittance for all the thin films grown on sapphire and quartz substrates was decreased as the growth temperature increased from 100 to 400°C. The results suggest that the optimum growth temperatures for depositing highly-luminescent $\text{SrSnO}_3:\text{Tb}^{3+}$ phosphor thin films on sapphire and quartz substrates are 400 and 300°C, respectively.

Keywords: Thin film, Phosphor, Sputtering

1. 서론

최근에 디스플레이와 조명등에 응용하기 위하여 결정 입자의 크기가 나노(nano)인 형광체의 제조에 많은 관심이 고조되고 있다 [1-3]. 나노 크기의 결정 입자로

구성되는 형광체는 현재 용이하게 제조되고 있는 마이크로미터(micrometer) 크기의 형광체에 비하여 고효율의 발광 특성과 높은 해상도의 이미지를 구현할 수 있는 장점을 갖고 있다. 일반적으로 나노 크기의 결정은 크기 효과(size effect)에 의한 독특한 특성 때문에 종래의 덩어리(bulk) 결정과는 다른 광학 및 물리적인 현상을 나타내기 때문에 그 응용 분야를 광범위하게 확장시킬 수 있다 [4]. 특히, 형광체의 경우에 나노 크기의 결정 입자는 고효율의 발광과 최적의 색 순도를 구현하는데 중요한 역할을 한다. 나노 입자의 형광체를 제조하기 위해서는 통상적으로 고상법

a. Corresponding author; scho@silla.ac.kr

Copyright ©2016 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

(solid-state reaction method), 연소법(combustion method), 수열법(hydrothermal method)으로 합성하는 분말형 형광체 보다는 펄스레이저 증착법(pulsed laser deposition)과 스퍼터링법(sputtering)으로 제조 가능한 박막형 형광체가 적합하다. 박막형 형광체는 분말형 형광체에 비하여 작은 결정 입자의 조밀한 조성으로 인한 높은 분해능, 기판과의 강한 접착력, 작은 가스 분출, 우수한 열적 안정성의 장점을 제공한다 [5].

스트론튬 주석산염(strontium stannate, SrSnO_3) 결정은 화학식 ABO_3 계 페로브스카이트(perovskite) 화합물의 한 종류이다. 여기서 A는 이온 반경이 비교적 큰 알칼리 혹은 알칼리 금속 원소이고, B는 이온 반경이 작은 전이금속 원소로 구성된다 [6]. 이러한 페로브스카이트 화합물은 우수한 강유전성(ferroelectricity), 압전성(piezoelectricity), 초전성(pyroelectricity)의 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다 [7]. 페로브스카이트 화합물 중에서, 스트론튬 주석산염 화합물은 화학 및 열적으로 안정하여 에너지 변환 장치, 리튬 이온 배터리, 습도 센서, 캐패시터, 단일자속양자회로(single flux quantum circuit), 형광체, 광촉매 영역에 응용되고 있다. 특히, SrSnO_3 화합물의 결정 구조, 광학, 전기적 특성은 합성 방법, 열처리 온도, 도핑되는 불순물의 종류, 결정 입자의 크기에 따라 다양한 특성을 나타내는 것으로 보고되고 있다 [8]. Qin 등 [9]은 고상반응법을 사용하여 결정 입자의 크기가 $0.3 \sim 1 \mu\text{m}$ 분포를 갖는 $\text{SrSnO}_3:\text{Bi}^{2+}$ 형광체 분말을 합성하였으며, 발광 스펙트럼은 808 nm에 피크를 갖고 700~900 nm에 걸쳐서 넓게 분포하는 발광 밴드를 발생시켰음을 보고하였다. Bohnemann 등 [10]은 $\text{SrSn}(\text{OH})_6$ 전구체 분말을 마이크로파 오븐에서 10 min 동안 500°C에서 소결하여 SrSnO_3 나노 분말을 제조하였으며, 서로 다른 두 종류의 오븐을 사용하는 소결 방법에 따라 SrSnO_3 의 발광 특성, 표면 형상과 결정화 시간에 상당한 변화가 있음을 보고하였다. 지금까지 다수의 연구자들은 다양한 제조 방법을 사용하여 분말형 SrSnO_3 를 합성해 왔으나, 박막형 SrSnO_3 물질 제조 및 특성에 관한 보고는 미미한 실정이다. 본 연구에서는 라디오파(radio frequency, rf) 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 성장 온도 100~400°C에서 Tb^{3+} 이온이 도핑된 SrSnO_3 형광체 박막을 사파이어와 석영 기판 위에 각각 증착하여 성장 온도의 변화에 따른 형광체 박막의 구조, 표면 형상과 결정 입자의 크기, 광학 투과율, 밴드갭 에너지, 흡광과 발광 스펙트럼의

특성 변화를 체계적으로 조사하였다.

2. 실험 방법

Tb^{3+} 이온이 도핑된 SrSnO_3 형광체 박막은 라디오파 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 사파이어와 석영 기판 위에 성장 온도 100~400°C에서 증착한 후에 700°C에서 30분 동안 급속 열처리를 수행하였다. 직경 1인치의 $\text{SrSnO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 스퍼터링 타겟은 초기 물질 SrCO_3 (순도: 99.9%), SnO_2 (99.9%), Tb_4O_7 (99.9%)을 화학양론적으로 준비하였고, 전통적인 고상반응법(solid-state reaction method)을 사용하여 400°C에서 4시간의 하소 공정과 1,100°C에서 5시간의 소결 공정을 거쳐 합성하였다. 자세한 합성 방법은 참고문헌 [11]에 나타나 있다. 합성된 형광체 분말 시료는 유압 프레스를 사용하여 40 MPa의 힘을 30분 동안 인가하여 원형 소결체로 제조하였다.

사파이어와 석영 기판은 아세톤, 에탄올, 증류수 순서로 각각 10분씩 초음파 세척을 실시하였고, 질소 가스로 습기를 제거한 다음에 시편 고정대에 장착하였다. 스퍼터링 챔버의 초기 진공도는 터보 분자 펌프(turbomolecular pump)를 사용하여 5×10^{-6} Torr 이하로 배기하였고, 질량 유량 제어기(mass flow controller)로 조절하여 스퍼터링 가스로 아르곤 가스를 40 sccm 공급하였으며, 증착시 진공도를 32 mTorr로 유지하였다. 증착은 시편 고정대를 10 rpm으로 회전시키면서 rf 파워 40 W에서 3시간 동안 증착하였다.

형광체 박막의 결정 구조는 Cu-K α 선(파장: 0.15406 nm)을 사용하는 X-선 회절장치(Ultima IV, Rigaku)를 사용하여 측정하였고, 박막 표면과 측면의 미세 형상은 전계형 주사전자현미경(FE-SEM, S4300, Hitachi)으로 촬영하였다. 박막의 흡수율은 자외선-가시광 분광광도기(Ultrospec-3300 Pro, Amersham)를 사용하여 상온에서 조사하였으며, 발광과 흡광 스펙트럼은 형광 광도기(FS-2, Scinco)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 성장 온도 100, 200, 300, 400°C에서 사파이어와 석영 기판(삽입 그림) 위에 각각 증착한 $\text{SrSnO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 형광체 박막 시료의 XRD 측정 결과를 나타낸 것이다.

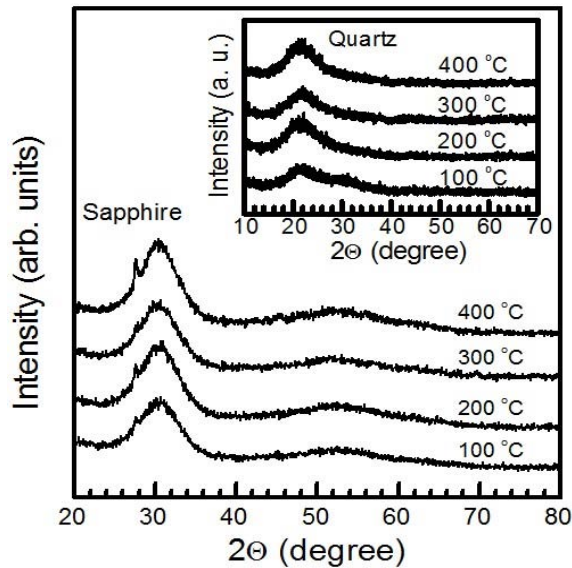


Fig. 1. XRD patterns of the SrSnO₃:Tb³⁺ phosphor thin films grown on sapphire and quartz substrates (inset) at four different growth temperature.

성장 온도와 기판의 종류에 관계없이, 모든 SrSnO₃:Tb³⁺ 형광체 박막 시료는 비정질 형태를 나타내었다.

그림 2는 서로 다른 성장 온도에서 사파이어 기판 위에 증착된 SrSnO₃:Tb³⁺ 형광체 박막의 표면과 측면 형상을 FE-SEM으로 측정된 결과를 나타낸 것이다. 그림 2(a)에서 보듯이, 성장 온도 100°C에서 증착된 형광체 박막의 경우에 결정 입자의 평균 크기는 50 nm, 밀도는 9×10^9 개/cm²이었으며, 사다리꼴 모양의 결정 입자들이 사파이어 기판 위에 성장됨을 알 수 있다. 성장 온도가 증가함에 따라 결정 입자들이 점점 조밀하게 형성되는 추세를 나타내었다. 성장 온도 400°C에서 증착된 형광체 박막의 경우에 결정 입자의 평균 크기는 200 nm로 증가하였으며, 성장된 형광체 박막의 두께는 730 nm이었고, 형광체 박막의 표면은 평면임을 알 수 있다. 그림 3(a)와 (b)는 각각 사파이어와 석영 기판 위에 서로 다른 성장 온도에서 증착한 SrSnO₃:Tb³⁺ 형광체 박막의 투과율과 흡수율 스펙트럼(삽입 그림)을 나타낸 것이다. 사파이어 기판 위에 성장된 형광체 박막의 경우에, 100°C에서 증착된 형광체 박막의 흡수단(absorption edge)은 292 nm에서 관측되었으며, 성장 온도가 증가함에 따라 흡수단은 순차적으로 장파장쪽으로 이동하여 400°C에서 흡수단은 310 nm이었다.

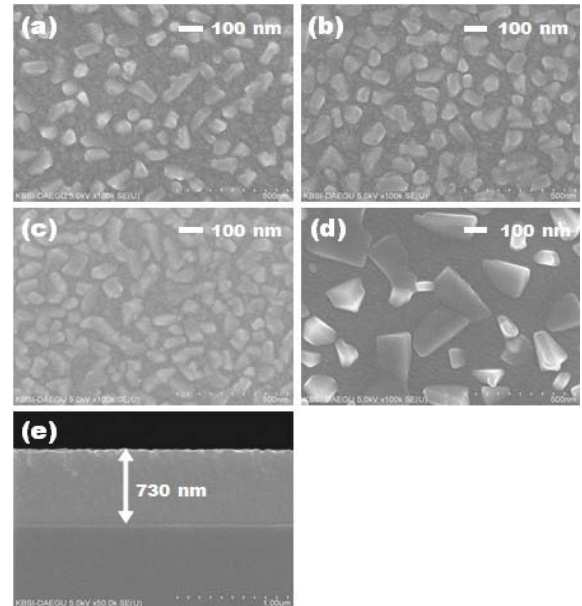


Fig. 2. FE-SEM images of the surfaces of the SrSnO₃:Tb³⁺ phosphor thin films grown at four different growth temperatures: (a) 100 °C, (b) 200 °C, (c) 300 °C, (d) 400 °C, and (e) cross-sectional image at 400 °C.

형광체 박막의 투과율은 250 nm 이하의 근자외선 영역에서는 관측되지 않았으나, 250~350 nm의 파장 영역에서 투과율이 급속하게 증가하는 전이 영역을 거쳐서 350~1,100 nm의 파장 영역에서 박막의 평균 투과율은 성장 온도 100, 200, 300, 400°C에서 각각 87.9, 87.1, 87.1, 85.9%이었다. 성장 온도가 증가함에 따라 형광체 박막의 평균 투과율은 감소하는 추세를 나타내었으며, 이것은 그림 2의 FE-SEM 데이터에서 보듯이, 400°C에서 성장된 박막의 경우에 결정 입자의 크기가 불균일하게 넓게 분포함으로써 인하여 입사 빛의 산란 손실이 커서 투과율이 감소하는 것으로 해석할 수 있다 [12]. 그림 3(b)에서 보듯이, 석영 기판 위에 성장된 SrSnO₃:Tb³⁺ 형광체 박막의 경우에, 투과율과 흡수율 스펙트럼의 모양은 사파이어 기판 위에 증착된 박막의 경우와 비슷한 형태를 나타내었다. 성장 온도 100, 200, 300, 400°C에서 석영 기판 위에 증착된 형광체 박막의 평균 투과율은 350~1,100 nm의 파장 영역에서 각각 91.1, 89.1, 89.0, 88.1% 이었고, 흡수단은 294, 301, 300, 308 nm에서 각각 발생하였다. 형광체 박막의 밴드갭 에너지는 Tauc의 모델과 2차 함수 관계식을 사용하여 결정할 수 있다 [13]:

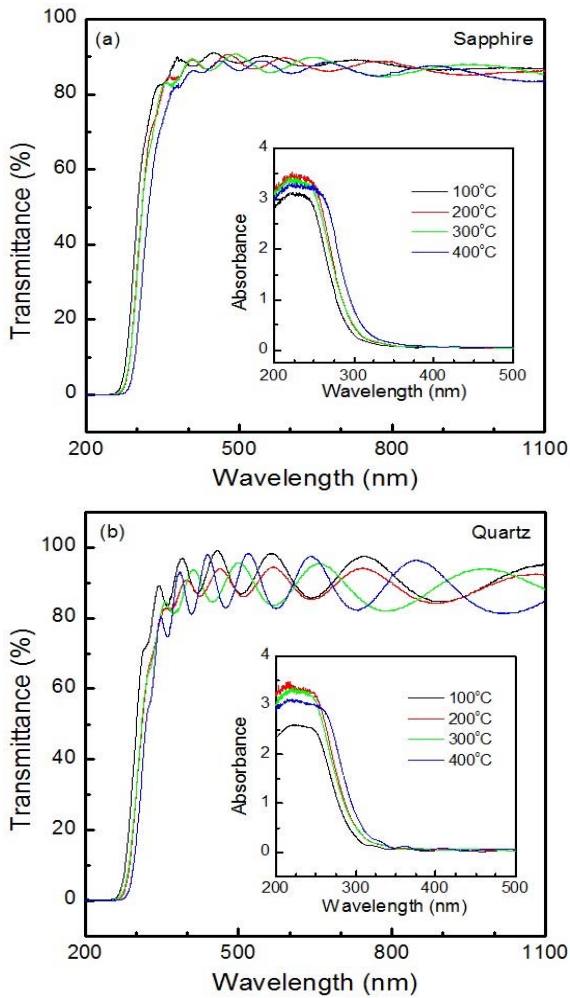


Fig. 3. Transmittance and absorbance (inset) spectra for the SrSnO₃:Tb³⁺ phosphor thin films grown at different growth temperatures on (a) sapphire and (b) quartz substrates.

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

여기서 α , h , ν , A 와 E_g 는 각각 흡수계수, 플랑크 상수, 입사 빛의 진동수, 비례 상수와 광학 밴드갭 에너지를 나타낸다. 그림 4(a)와 (b)는 광학 밴드갭 에너지를 결정하기 위하여 서로 다른 기판 위에 여러 성장 온도에서 증착한 SrSnO₃:Tb³⁺ 형광체 박막에서 측정한 데이터를 x 축에 광자 (photon) 에너지 $h\nu$, y 축에 $(\alpha h\nu)^2$ 를 배치하여 나타낸 것이다. 이때 광학 밴드갭 에너지는 데이터가 급속히 증가하는 영역을 가장 잘 맞추는 직선을 그어서 y 축의 값이 영, 즉 $(\alpha h\nu)^2 = 0$ 이될 때 x 축의 값으로 결정하였다.

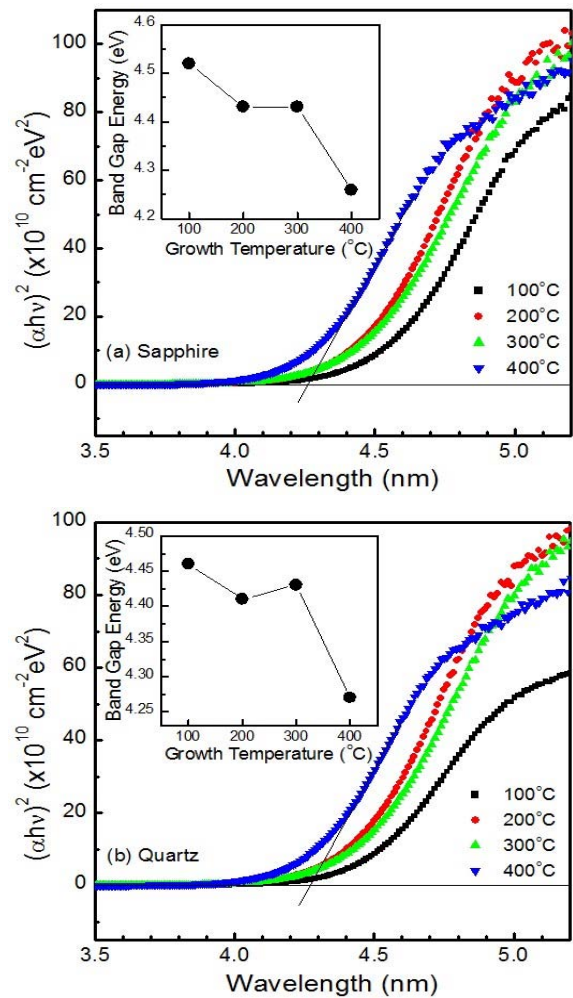


Fig. 4. Band gap energy for the SrSnO₃:Tb³⁺ phosphor thin films grown at different growth temperatures on (a) sapphire and (b) quartz substrates.

그림 4(a)의 삽입 그림에서 보듯이, 성장 온도 100, 200, 300, 400°C에서 사파이어 기판 위에 성장된 형광체 박막의 밴드갭 에너지는 각각 4.52, 4.43, 4.43, 4.26 eV이었으며, 성장 온도가 증가함에 따라 형광체 박막의 밴드갭 에너지는 감소하였다. 성장 온도에 따른 밴드갭 에너지의 변화는 박막의 투과율, 박막과 기판 사이의 결합력, 박막의 결정성, 결정 입자의 크기 분포, 도핑된 불순물의 밀도와 밀접하게 관계되는 것으로 보고되고 있다 [14].

본 연구의 경우는 높은 성장 온도에서 결정 입자의 크기 분포가 넓게 불균일하게 분포하는 것이 주요 요인으로 판단된다. 그림 4(b)에서 보듯이, 석영 기판 위

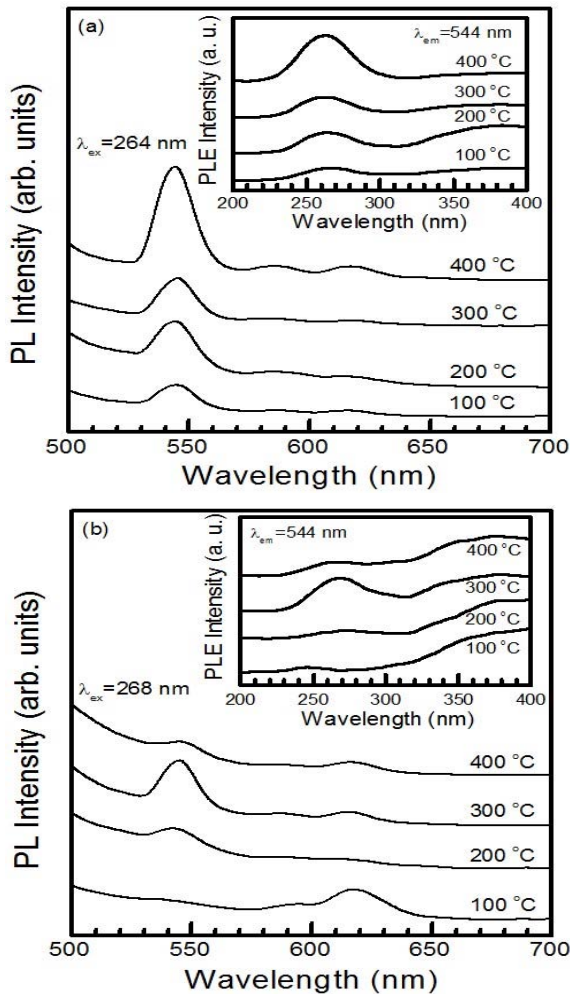


Fig. 5. Emission and excitation (inset) spectra of the $\text{SrSnO}_3:\text{Tb}^{3+}$ phosphor thin films grown at different growth temperatures on (a) sapphire and (b) quartz substrates.

에 성장 온도 100, 200, 300, 400°C에서 증착된 $\text{SrSnO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 형광체 박막의 광학 밴드갭 에너지는 각각 4.46, 4.41, 4.43, 4.27 eV이었다. 두 성장 온도 100°C와 400°C에서 증착한 형광체 박막의 밴드갭 에너지의 차이는 190 meV이었다. 그림 5(a)는 성장 온도를 달리하여 사파이어 기판 위에 성장한 $\text{SrSnO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 형광체 박막의 발광 스펙트럼과 흡광 스펙트럼 (삽입 그림)을 나타낸 것이다. 방출 파장 544 nm으로 제어하였을 때, 100°C에서 성장된 형광체 박막의 흡광 스펙트럼은 264 nm에 피크를 갖고 220~310 nm의 넓은 파장 영역에 걸쳐 나타나는 Tb^{3+} 이온의 $4f^8 \rightarrow 4f^7 5d^1$ 전이에 의한 흡광 신호이다 [15]. 발광

스펙트럼은 흡광 파장 264 nm으로 형광체 박막을 여기시켜 얻었다. 성장 온도에 관계없이 증착된 모든 형광체 박막의 발광 스펙트럼은 발광 세기가 가장 강한 544 nm에 주 피크를 갖는 녹색 발광 스펙트럼과 주 발광 피크에 비하여 발광 세기가 상대적으로 미약한 585와 616 nm에 피크를 갖는 주황색과 적주황색 발광 스펙트럼으로 구성되었다. 전자의 녹색 발광 스펙트럼(544 nm)은 Tb^{3+} 이온의 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 전이에 의한 $\Delta J=1$ (여기서 ΔJ : 궤도 각운동량의 변화)의 선택 규칙(selection rule)을 만족하는 자기 쌍극자 전이(magnetic dipole transition) 신호이며, 후자의 585 nm의 주황색 발광 스펙트럼은 $\Delta J=0$ 을 만족하는 $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ 자기 쌍극자 전이 신호, 616 nm의 적주황색 발광 스펙트럼은 $\Delta J=-1$ 을 만족하는 $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ 자기 쌍극자 전이 신호이다 [16]. 성장 온도가 증가함에 따라 형광체 박막의 모든 발광 세기는 증가하는 경향을 보였으며, 성장 온도 400°C에서 증착된 형광체 박막의 발광 세기는 최대를 보였다. 이 결과는 그림 2에서 보듯이, 성장 온도가 증가함에 따라 결정 입자의 크기가 증가함으로써, 표면 대 체적의 비(surface-to-volume ratio)가 감소하고, 입자 경계에서 비복사 완화율(nonradiative relaxation rate)이 감소하기 때문에 발광 스펙트럼의 세기가 증가하는 것으로 해석할 수 있다 [17]. 400°C에서 증착된 형광체 박막의 경우에, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 전이(544 nm)에 의한 녹색 발광의 세기가 $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ 전이(585 nm)에 의한 주황색 발광 신호의 세기에 비하여 약 6.6배 만큼 증가하였다. 석영 기판 위에 증착된 형광체 박막의 발광과 흡광(삽입 그림) 스펙트럼은 그림 5(b)에 나타내었다. 전반적으로 흡광과 발광 신호의 세기는 사파이어 기판 위에 증착된 박막의 경우에 비하여 약함을 알 수 있다. 흡광 스펙트럼의 세기는 성장 온도 300°C에서 증착된 박막의 경우에 최대이었으며, 이때 흡광 파장은 268 nm에서 나타났다. 이 흡광 파장을 형광체 박막에 조사한 결과, 사파이어 기판 위에 증착된 형광체 박막의 경우와 똑같이 세 종류의 발광 스펙트럼이 관측되었다. 이중에서, 가장 강한 Tb^{3+} 이온의 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 전이(544 nm)에 의한 녹색 발광 스펙트럼의 세기는 성장 온도 300°C에서 증착된 박막에서 최대이었다. 일반적으로 방출 파장의 세기와 전이 신호의 종류는 SrSnO_3 모체 격자에 위치하는 Tb^{3+} 활성제 이온 주위의 국소적 환경 변화에 따라 달라지며, 자기 쌍극자 전이에 의한 발광 세기가 주도적인 경우에는 모체 격자내의 활성제 이온은 반전 대칭(inversion symmetry) 자리에 위치하는 것으로 보고

되고 있다 [18]. 따라서, 본 연구의 경우에 SrSnO_3 모체 격자에 위치하는 Tb^{3+} 활성제 이온은 반전 대칭 자리를 차지하고 있다.

4. 결론

라디오파 마그네트론 스퍼터링을 사용하여 서로 다른 성장 온도에서 사파이어와 석영 기판 위에 Tb^{3+} 이온이 도핑된 SrSnO_3 형광체 박막을 성장시켜 박막의 구조, 표면 형상, 투과율, 밴드갭 에너지, 발광 특성을 조사하였다. 모든 형광체 박막은 비정질이었으며, 파장 264 nm로 형광체 박막을 여기시켰을 때 발광 스펙트럼은 544 nm에 강한 녹색 발광을 갖는 주 발광 스펙트럼과 발광 세기가 상대적으로 약한 585와 616 nm에 피크를 갖는 주황색과 적주황색 발광 스펙트럼으로 구성되었다. 400°C에서 사파이어와 석영 기판 위에 성장된 박막의 경우에 평균 광학 투과율은 각각 85.9%와 88.1%이었으며, 밴드갭 에너지는 4.26와 4.27 eV 이었다. 상기의 결과로부터, 두 종류의 기판 위에 성장된 $\text{SrSnO}_3:\text{Tb}^{3+}$ 형광체 박막은 고효율의 녹색 발광 소재로 응용할 수 있으며, 성장 온도가 중요한 요인이 됨을 알 수 있었다.

REFERENCES

- [1] M. D. McDaniel, T. Q. Ngo, S. Hu, A. Posadas, A. A. Demkov, and J. G. Ekerdt, *Appl. Phys. Rev.*, **2**, 041301 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4934574>]
- [2] X. H. Zhu, J. M. Zhu, S. H. Zhou, Z. G. Liu, N. B. Ming, and D. Hesse, *Solid State Phen.*, **106**, 41 (2005). [DOI: <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.106.41>]
- [3] L. Chao, Z. Youqi, F. Shaoming, W. Huanxin, G. Yanghai, B. Lei, and C. Rongfeng, *J. Phys. Chem. Solids*, **72**, 869 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2010.10.042>]
- [4] G. Pfaff, *J. Mater. Sci.*, **35**, 3017 (2000). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1023/A:1004739112823>]
- [5] L. Chen and Y. Gao, *Mater. Chem. Phys.*, **116**, 242 (2009). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.03.018>]
- [6] Z. Lu, L. Chen, Y. Tang, and Y. Li, *J. Alloys Compd.*, **387**, L1 (2005). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.06.036>]
- [7] G. L. Lucena, J. J. N. Souza, A. S. Maia, L.E.B. Soledade, E. Longo, A. G. Souza, and I.M.G. Santos, *Ceramica*, **59**, 249 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132013000200009>]
- [8] M. K. Singh, J. W. Hong, N. K. Karan, H. M. Jang, R. S. Katiyar, S. A. Redfern, and J. F. Scott, *J. Phys.:Condens. Matter.*, **22**, 095901 (2010). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/22/9/095901>]
- [9] X. Qin, Y. Li, D. Wu, Y. Wu, R. Chen, Z. Ma, S. Liu, and J. Qiu, *RSC Adv.*, **5**, 101347 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA22375J>]
- [10] J. Bohnemann, R. Libanori, M. L. Moreira, and E. Longo, *Chem. Eng. J.*, **155**, 905 (2009). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.004>]
- [11] J. Jang, S. Ahn, J. Bang, K. Ma, C. Kim, and S. Cho, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **25**, 298 (2012).
- [12] S. Cho, *Curr. Appl. Phys.*, **13**, 1954 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2013.08.007>]
- [13] I. T. Zedan, A. A. Azab, and E. M. El-Menyawy, *Spectrochim. Acta A*, **154**, 171 (2016). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2015.10.016>]
- [14] K. Mahmood, S. Bashir, M.K.U. Rahman, N. Farid, M. Akram, A. Hayat, and F. U. Haq, *Surf. Rev. Lett.*, **20**, 1350032 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1142/S0218625X13500327>]
- [15] Z. Hao, J. Zhang, X. Zhang, S. Lu, and X. Wang, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, H193 (2009). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1149/1.3060382>]
- [16] D. Engelsen, P. G. Harris, T. G. Ireland, G. Fern, and J. Silver, *ECS J. Solid. State Sci. Technol.*, **4**, R105 (2015). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1149/2.0251507jss>]
- [17] T. Matsumoto, H. Kato, K. Miyamoto, M. Sano, E. A. Zhukov, and T. Yao, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1232 (2002). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1499991>]
- [18] R. Sankar, *Opt. Mater.*, **31**, 268 (2008). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2008.04.003>]