

## 스핀 스프레이 법으로 제조한 망가나이트 박막의 전기적 특성

전창준, 정영훈, 윤지선, 박운익, 백종후, 홍연우, 조정호<sup>a</sup>

한국세라믹기술원 전자소재부품센터

### Electrical Properties of Manganite Thin Films Prepared by Spin Spray Method

Chang Jun Jeon, Young Hun Jeong, Ji Sun Yun, Woon Ik Park, Jong Hoo Paik, Youn Woo Hong, and Jeong Ho Cho<sup>a</sup>

Electronic Materials & Component Center, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Jinju 52851, Korea

(Received October 7, 2016; Revised November 14, 2016; Accepted November 14, 2016)

**Abstract:** Effects of pH value and deposition time on the electrical properties of (NMC) Ni-Mn-Cu-O and (NMCC) Ni-Mn-Cu-Co-O thin films were investigated. The NMC and NMCC films were prepared by spin spray method. The crystal structure and thickness of the annealed films were changed by the pH value and deposition time, respectively. A single phase of cubic spinel structure was confirmed for the annealed films deposited from solutions with pH 7.6. The resistivity of the annealed films was affected by the crystal structure and microstructure. The TCR (temperature coefficient of resistance) was dependent on the  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ . Typically, the resistivity of  $70.5 \Omega \cdot cm$  and TCR of  $-3.56\%/K$  at room temperature were obtained for NMCC films deposited from solutions with pH 7.6 for 5 min, and annealed at  $450^\circ C$  for 3 h.

**Keywords:** Spinel, Thin films, Spin spray, Temperature coefficient, Microbolometer

#### 1. 서론

2003년 사스, 2009년 신종플루, 2014년 에볼라, 2015년 메르스, 2016년에는 지카바이러스까지 2000년 이후 급성 전염병이 유행함에 따라 이를 조기에 차단하기 위한 열화상 카메라가 널리 보급되면서 적외선 센서에 대한 관심이 증폭하고 있다.

적외선 센서는 크게 광자형(photon)과 열형(thermal)으로 분류되는데, 열형은 광자형에 비해 성능은 다소 떨어지지만 냉각기가 필요 없기 때문에 소형화에 유리하고, 가격 또한 저렴하여 일반적으로 가

장 많이 쓰이고 있다. 열형 적외선 센서는 다시 열전형(thermoelectric), 초전형(pyroelectric), 저항형(resistive or microbolometer)으로 나뉘는데, 현재 주로 초전형 및 저항형이 사용되고 있으며, 이 중에서 미세전자기계 시스템(microelectromechanical systems, MEMS) 공정기술 최적화에 따른 저항형의 마이크로볼로미터에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

마이크로볼로미터의 감도에 영향을 미치는 온도감지 물질은 높은 저항온도계수(temperature coefficient of resistance, TCR), 낮은 비저항 및  $1/f$  노이즈가 요구되며, 판독집적회로(readout integrated circuits, ROIC) 제작을 위한 상보형 금속산화 반도체(complementary metal-oxide semiconductor, CMOS) 공정과 호환성을 유지하여 저렴한 비용으로 제작이 가능해야 하고, 제조공정 중에 ROIC 회로가 손상되지 않도록 약  $450^\circ C$  이하의 열처리 온도가 필요하다. 대부분의

a. Corresponding author; [goedc@kicet.re.kr](mailto:goedc@kicet.re.kr)

마이크로볼로미터용 온도감지물질로는 실리콘 다이오드, 비정질 실리콘(a-Si), 바나듐 산화물( $VO_x$ ) 등이 있는데, 이중 저온공정이 가능한 물질로  $VO_x$ 가 가장 많이 사용되고 있다. 그러나  $VO_x$ 의 경우 증착방법 및 공정변수에 따른 화학양론적 조성과 물성 제어가 어렵고, 재현성 또한 확보하기 힘들며, 50°C 이상 온도에서 상전이가 일어나기 때문에 이용 가능한 온도범위가 좁다는 단점이 있다 [1,2].

최근에 이러한 단점들을 개선하기 위한 물질로 스피넬(spinel) 구조의 망가나이트가 각광받고 있으며, 박막의 저온 증착을 위해 주로 액상 공정을 이용하고 있다 [3-6]. 그 중 스피넬 스프레이 법은 기판의 크기와 모양에 구애받지 않고, 막을 성장시키는 동안 용액의 물 농도와 pH 등과 같은 변수들의 값을 일정하게 유지시켜 균일한 막을 제조할 수 있다는 장점이 있다 [5,6]. Ko 등은 [4] 스피넬 스프레이 법을 이용하여 낮은 비저항 (<1.0 k $\Omega$ ·cm)과 높은 TCR (<-3%/K)을 나타내는 스피넬 구조의 Ni, Cu가 첨가된 망가나이트 박막을 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 Ni-Mn-Cu-O (NMC)와 Ni-Mn-Cu-Co-O (NMCC) 조성의 용액을 스피넬 스프레이 법을 이용하여 증착 후 450°C의 저온에서 열처리한 망가나이트 박막의 비저항과 TCR 값을 조사하였다. 또한, 박막의 결정구조와 미세구조 및 두께에 미치는 pH 값과 증착시간의 영향에 대해서 고찰하였고, 전기적 특성과의 상관관계를 살펴보았으며, 비냉각형 마이크로볼로미터 박막 소재로서의 적용 가능성을 검토하였다.

## 2. 실험 방법

망가나이트 박막의 스피넬 스프레이 증착을 위해 반응용액과 산화용액을 각각 준비하였다. 반응용액은 염화물인  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  (>99.9%, high purity chemicals, japan; 8 mM),  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  (>99.9%, high purity chemicals, japan; 10 mM),  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  (99.9%, high purity chemicals, japan; 6 mM),  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  (>99%, high purity chemicals, japan; 9 mM)를 사용하였고, 산화용액은 착화제, pH 완충제, 산화제로 각각  $NH_4Cl$  (99.5%, kanto chemical, japan; 20 mM),  $CH_3COOK$  (97%, samchun chemicals, korea; 65 mM),  $H_2O_2$  (34.5%, samchun chemicals, korea; 5 mM)를 사용하였다. 증류수를 용매로 하여 칭량한 두 용액을 각각 6

시간 이상 교반하였으며, 용존 산소를 제거하고 침전 현상을 막기 위해 1시간 동안  $N_2$  가스로 버블링 하였다. 산화용액에 pH 조절제인  $NH_4OH$  (28~30%, samchun chemicals, Korea)를 첨가하면서 반응용액과 산화용액의 평균 pH 값을 6.8~7.6 범위로 조절하였다.

세척된 1인치 크기의  $SiN_x/Si$  웨이퍼 위에 Nano Spray Coater (SRC-2200, E-flex, korea) 장비를 이용하여 준비된 반응용액과 산화용액을 동시에 3~10분 동안 분사하여 박막을 증착하였다. 이때 기판의 온도는 상온, 기판의 회전속도는 200 rpm, 반응용액과 산화용액의 유속은 각각 1.0 L/h와 1.6 L/h이었다. 증착된 박막은 대기 중에서 450°C, 3시간 동안 열처리하였다. 본 연구의 선행실험에서 425°C, 3시간과 450°C, 2시간 동안 열처리한 경우, 낮은 결정성 때문에 특성평가가 이루어지지 못하였다.

열처리한 박막의 생성물 및 미반응 물질의 존재 여부를 확인하고, 존재상 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절(XRD, D/Max-3C, rigaku, japan) 분석을 행하였고, 미세구조 및 두께를 관찰하기 위해서 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM, JSM-6700F, jeol, japan)을 이용하였으며, Mn 원자가 및 상대량을 분석하기 위해서 X-선 광전자 분광(XPS, PHI 5000 versa probe<sup>TM</sup>, ULVAC-PHI, Japan)을 측정하였다. 열처리한 박막의 비저항(resistivity)은 4 point probe (Vp 75 probe station system, DSF system, Korea)법을 이용하여 [7], 30~100°C의 온도 범위에서 측정하였다. 비저항 측정 시스템은 PTC (peltier testing system Co., Ltd.)사에서 제작한 펠티어, Agilent사의 DMM (digital multimeter), 컨트롤러(PC), 펠티어와 DMM을 제어하는 프로그램(key sight VEE Pro 9.3)으로 구성되어 있다. 펠티어는 프로그래밍 된 온도 프로파일에 의해 동작을 하며, 특정 온도 구간에 도달을 하면 UUT (unit under test)의 저항을 DMM에서 측정하여 그 데이터를 저장하였다 [5].

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 구조적 특성

그림 1은 pH 6.8~7.6을 가지는 용액을 7분 동안 증착 후, 450°C에서 3시간 동안 열처리한 NMC 박막의 X-선 회절(XRD) 분석 결과를 나타낸 것이다. pH 값이

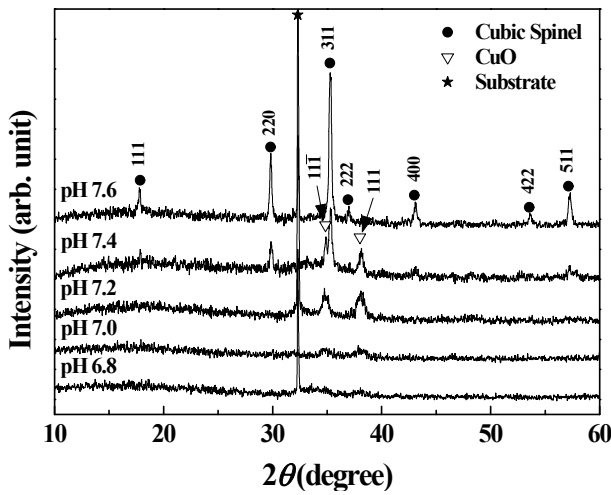


Fig. 1. XRD patterns of NMC films deposited from solutions with pH 6.8~7.6 for 7 min, and annealed at 450°C for 3 h.

6.8에서 7.2까지 증가함에 따라 CuO의 결정피크 강도는 증가하였고, pH 7.4에서는 입방정 스피넬(cubic spinel) 상이 생성되면서 기존의 CuO와의 혼합 상이 관찰되었으며, pH 7.6에서는 CuO 2차상이 사라지면서 입방정 스피넬 구조(JCPDS No. 32-0345)의 단일상이 확인되었다. 이와 같은 결과는 pH에 따른 각 이온의 몰 농도를 나타낸 용해도 도표(solubility diagram)[6]로부터 설명될 수 있다. 본 연구의 실험에서, 동일한 몰 농도에 대해서 Cu의 용해한도(solubility limit)가 Mn, Ni 보다 낮은 pH에서 먼저 나타났기 때문에 pH 6.8~7.2 영역에서 CuO 상이 나타났으며, pH 값이 증가할수록 Mn, Ni 상이 생성되면서 입방정 스피넬 구조의 단일상이 나타난 것으로 판단된다. 또한, EDS 성분 분석으로부터 이와 같은 결과를 확인할 수 있었다. NMCC 박막에 대해서도 pH 7.6에서 입방정 스피넬 구조의 단일상이 관찰되었으며, 증착시간이 증가할수록 결정피크 강도는 증가하였다.

그림 2에 pH 7.6을 가지는 용액을 3~10분 동안 증착 후 450°C에서 3시간 동안 열처리한 NMCC 박막의 미세구조 사진을 나타내었다. 전체적으로 수십 nm 크기의 결정립들이 관찰되었으며, 증착시간이 증가함에 따라 막 두께도 증가하였다 (3분: 65 nm, 5분: 95 nm, 7분: 145 nm, 10분: 355 nm). 기판과 막 사이의 이온들의 확산은 확인할 수 없었지만, 막 두께가 증가할수록 기판과 막 사이의 접착력(adhesion) 감소로 인한 박리(delamination)가 관찰되었다.

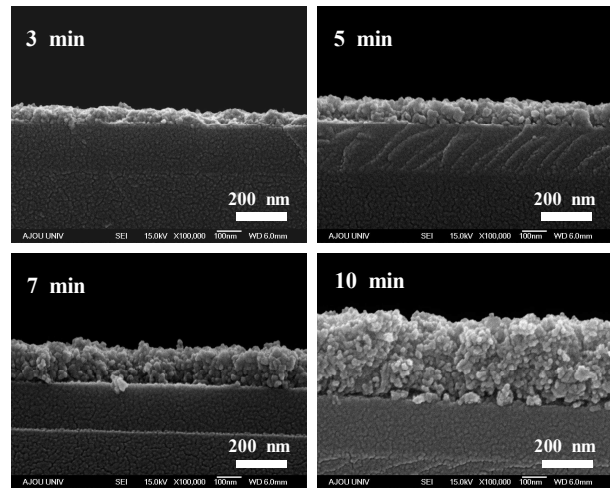


Fig. 2. Cross-sectional images of NMCC films deposited from solutions with pH 7.6 for 3~10 min, and annealed at 450°C for 3 h.

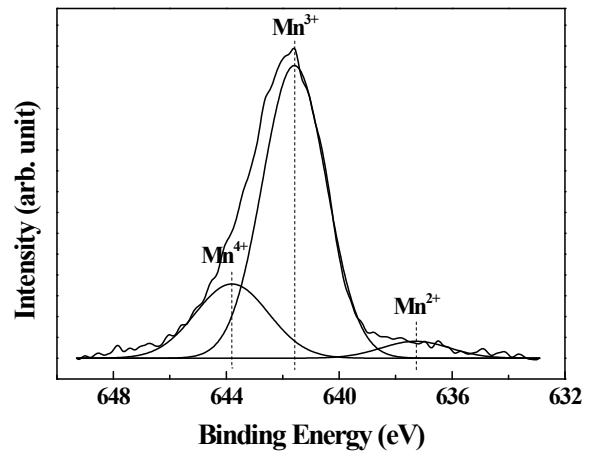


Fig. 3. XPS spectra (Mn 2p<sub>3/2</sub>) of NMC films deposited from solutions with pH 7.6 for 7 min, and annealed at 450°C for 3 h.

NMC 박막에서는 pH 값이 증가함에 따라 막의 두께가 증가하였는데, 특히 pH 7.2 이상에서 크게 증가하였고, 결정립들의 응집 또한 관찰되었다. 입방정 스피넬 구조의 단일상을 가지는 동일한 pH 7.6에 대해서 NMC 박막에 Co를 첨가한 NMCC 박막이 더 균질하고 양호한 미세구조를 나타내었다.

그림 3은 pH 7.6을 가지는 용액을 7분 동안 증착 후 450°C에서 3시간 동안 열처리한 NMC 박막의 Mn 2p<sub>3/2</sub> 대한 X-선 광전자 분광 (XPS) 분석 결과를 나타낸 것이다. Mn 2p<sub>3/2</sub> 피크는 637.3 eV, 641.6 eV,

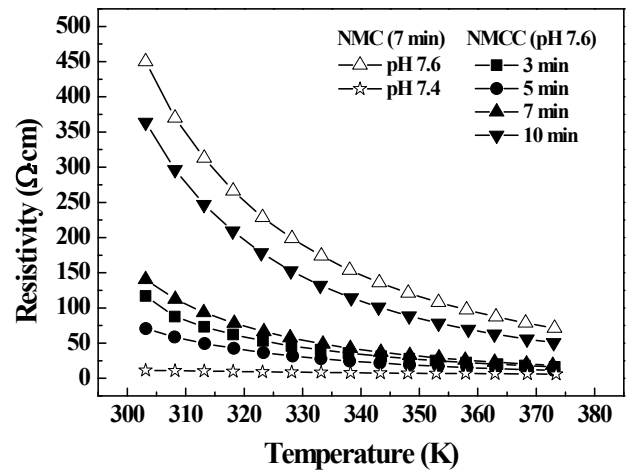
643.8 eV의 결합에너지에서 각각  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ 의 3개의 피크로 분석되었는데, 이는 Le 등[8]이 보고한 스피넬 구조를 가지는  $(Ni,Co,Mn)_3O_4$  박막의 결과와 동일하였다. 동일한 7분의 증착시간을 가지는 NMC와 NMCC 박막에 대해서 각 피크의 적분강도를 통하여  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ 의 상대량과  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  값을 표 1에 나타내었다. NMC 박막에서 pH 7.6이 pH 7.4보다 더 적은  $Mn^{3+}$ 와 더 많은  $Mn^{4+}$ 를 나타내었고, 동일한 pH 7.6에 대해서 NMCC 박막이 NMC 박막보다 더 적은  $Mn^{3+}$ 와 더 많은  $Mn^{4+}$ 를 나타내었다.  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  값의 경우, 조성변화(NMC, NMCC)보다 pH 변화 (7.4, 7.6)가  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  값 변화에 더 큰 영향을 미친 반면,  $Mn^{2+}$  경우, pH 변화보다 조성변화가  $Mn^{2+}$  양변화에 더 큰 영향을 미쳤다.

**Table 1.** The analysis of XPS spectra (Mn 2p<sub>3/2</sub>) for NMC and NMCC films deposited from solutions with pH 7.4 and 7.6 for 7 min, and annealed at 450°C for 3 h.

Samples	pH	Mn <sup>2+</sup> (%)	Mn <sup>3+</sup> (%)	Mn <sup>4+</sup> (%)	Mn <sup>3+</sup> / Mn <sup>4+</sup>
NMC	7.4	3.14	90.9	5.96	15.25
	7.6	4.58	73.88	21.54	3.43
NMCC	7.6	0.82	63.57	35.61	1.79

### 3.2 전기적 특성

그림 4에 pH 7.4와 7.6을 가지는 용액을 3~10분 동안 증착 후 450°C에서 3시간 동안 열처리한 NMC와 NMCC 박막의 비저항(resistivity)을 나타내었다. 모든 박막들은 측정 온도가 증가함에 따라 비저항이 감소하는 전형적인 NTC (negative temperature coefficient) 특성을 나타내었으며, 상온에서 비저항이 450 Ω·cm 이하로 낮은 값을 나타내었다. 증착시간 7분을 가지는 NMC 박막에서 pH 7.4가 pH 7.6보다 훨씬 낮은 비저항을 나타내었는데, 이는 그림 1에서 확인할 수 있듯이, 스피넬 망가나이트보다 더 낮은 비저항을 가지는 CuO의 2차상 때문이다 [1]. pH 6.8~7.2 범위에서는 박막의 결정성이 매우 낮기 때문에 비저항을 측정할 수 없었다(그림 1). pH 7.6을 가지는 NMCC 박막에서는 증착시간 5분을 제외하고, 증착시간이 증가할수록 비저항이 증가하는 경향성을 나타내었다. 이와 같은 결과는 그림 2에서 확인할 수 있듯이, 증착시간이 증가할수록 막의 두께가 증가하며, 결정립계 또한



**Fig. 4.** Resistivity of NMC and NMCC films deposited from solutions with pH 7.4 and 7.6 for 3~10 min, and annealed at 450°C for 3 h.

증가하기 때문에 비저항이 증가하였고, 증착시간 5분인 경우 다른 증착시간보다 결정립이 더 크기 때문에 낮은 비저항을 나타낸 것으로 판단된다. 증착시간 10분의 경우 다른 증착시간보다 훨씬 높은 비저항을 나타내었는데, 이는 기판과 막 사이의 박리의 영향 때문으로 예상된다(그림 2). 동일한 pH 7.6과 증착시간 7분을 가지는 박막들에 대해서 살펴보면, NMC 박막보다 NMCC 박막이 더 낮은 비저항을 나타내었다. 이와 같은 결과는 NMC 박막보다 NMCC 박막이 더 균질하고 양호한 미세구조를 나타내었기 때문이다. 일반적으로 스피넬 구조를 가지는 망가나이트 박막의 비저항은 미세구조뿐만 아니라, 전자 호핑(electron hopping) 메커니즘에도 영향을 받는데 [9], 본 연구에서는 전자 호핑의 고유(intrinsic) 인자보다는 미세구조의 외적(extrinsic) 인자에 더 기인하였다.

비저항의 온도 의존성을 조사하기 위해서 식 (1)을 이용하였다 [10].

$$\rho(T) = CT^{\alpha} \exp(T_0/T)^p \quad (1)$$

여기서  $C$ 는 상수,  $T$ 는 절대온도,  $T_0$ 는 특성온도(characteristic temperature)이다. 최근방 호핑(nearest neighbor hopping, NNH)에서는  $\alpha=p=1$ 이고,  $T_0$ 는 활성화 에너지( $E$ )에 비례한다. 가변 범위 호핑(variable range hopping, VRH)에서는  $0.25 < \alpha = 2p < 1$ 이고,  $T_0$ 는 상태밀도(density of states, DOS)

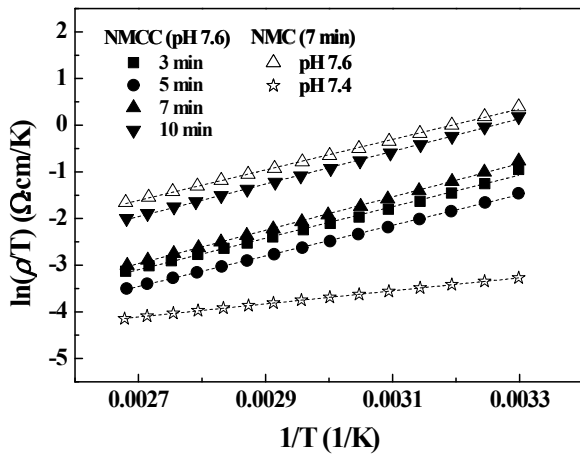


Fig. 5. Plots of  $\ln(\rho/T)$  versus  $1/T$  for NMC and NMCC films deposited from solutions with pH 7.4 and 7.6 for 3~10 min, and annealed at 450°C for 3 h.

Table 2. The characteristic temperature ( $T_0$ ), activation energy ( $E$ ) and TCR ( $\alpha$ ) of NMC and NMCC films deposited from solutions with pH 7.4 and 7.6 for 3~10 min, and annealed at 450°C for 3 h.

Samples	pH	Deposition time (min)	$T_0$ (K)	$E$ (eV)	TCR (%/K)
NMC	7.4	7	1399	0.121	-1.52
	7.6		3378	0.291	-3.68
NMCC	7.6	3	3494	0.301	-3.81
		5	3267	0.282	-3.56
		7	3571	0.308	-3.89
		10	3279	0.283	-3.57

의 모양에 의존한다 [10]. 보통 스피넬 망가나이트 박막의 경우 NNH에 속하기 때문에 [10-12],  $E$ 를 얻기 위해서  $\ln(\rho/T)$ 와  $1/T$ 를 비교하여 그림 5에 나타내었다. 특성온도  $T_0$ 는  $1/T$ 에 대한  $\ln(\rho/T)$ 의 기울기(점선)로부터 구할 수 있고,  $E$ 는 식 (2)로부터 계산할 수 있다.

$$E = T_0 K_B \quad (2)$$

여기서  $K_B$ 는 볼츠만 상수이다.  $T_0$ 는 NMC와 NMCC 박막의 감도 척도이며,  $E$ 는 스피넬 결정구조에서 산소 팔면체 자리의  $Mn^{3+}$ 와  $Mn^{4+}$  사이의 전자 호핑에 대한 에너지이다.  $T_0$ 와  $E$  값을 표 2에 나타내었다. 박막의 조성과 증착시간에 상관없이, pH 7.6의  $T_0$  값과  $E$  값이 pH 7.4보다 더 컸다. 상온( $T=303$  K)에서 TCR은

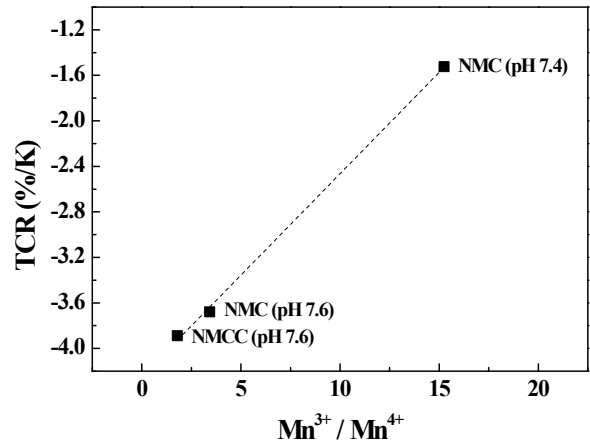


Fig. 6. Dependence of TCR on  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  of NMC and NMCC films deposited from solutions with pH 7.4 and 7.6 for 7 min, and annealed at 450°C for 3 h.

식 (3)으로부터 계산하여 표 2에 나타내었다 [10].

$$TCR (\%/K) = -T_0 / T^2 \times 100 \quad (3)$$

$T_0$ 와  $E$ 의 결과와 같이, pH 7.6의 TCR도 pH 7.4보다 더 높은 음의 값을 나타내었으며,  $K_0$  등 [4]이 스피넬 스프레이 법을 이용하여 보고한 망가나이트 박막의 TCR 값 ( $< -3\%/K$ )보다 더 우수하였다. 지금까지 많은 문헌에서 TCR을 보고하고 있지만, 박막뿐만 아니라 세라믹에서도 TCR에 영향을 주는 인자에 대한 보고는 없었다.

그림 6은 pH 7.4와 7.6을 가지는 용액을 7분 동안 증착 후 450°C에서 3시간 동안 열처리한 NMC와 NMCC 박막의  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$ 에 대한 TCR 의존성을 나타낸 것이다.  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  값이 감소할수록 음의 TCR은 증가하였는데, 이는 스피넬 결정구조에서 산소팔면체 자리의  $Mn^{3+}$ 가 감소하고  $Mn^{4+}$ 는 증가할수록 산소팔면체 비틀림(octahedral distortion)이 증가하고, Mn-O 결합 원자가(bond valence)가 감소하여 TCR이 증가한 것으로 예상되나, 더 자세한 연구가 필요하다. 현재 XRD 패턴의 Ritveld 분석을 통한 결정 구조적 특성과 TCR의 상관관계에 대해서 조사 중에 있다.

#### 4. 결론

pH 6.8~7.6을 가지는 용액을 3~10분 동안 증착 후

450°C에서 3시간 동안 열처리한 NMC와 NMCC 박막의 비저항과 TCR을 조사하였다. pH 7.6에서 입방정 스피넬 구조의 단일상을 확인할 수 있었고, 증착 시간이 증가함에 따라 막 두께도 증가하였다. 열처리한 박막의 비저항은 존재상과 결정립계에 영향을 받았고, 음의 TCR은  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  값이 감소할수록 증가하였다. pH 7.6을 가지는 용액을 5분 동안 증착 후 450°C에서 3시간 동안 열처리한 NMCC 박막의 낮은 비저항(70.5  $\Omega \cdot cm$ )과 높은 TCR(-3.56%/K)은 기존의 a-Si이나 VOx보다 우수한 전기적 특성으로, 열화상 센서용 비냉각 마이크로볼로미터에 적용 시 낮은 잡음등가온도차(noise equivalent temperature difference) 확보가 가능할 것이다.

### 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 산업핵심기술개발사업(과제번호: 10045177, 액상공정을 이용한 열변화형 세라믹 박막 및 저온 진공 게터 기술 개발)으로부터 지원 받아 수행되었습니다.

### REFERENCES

- [1] K. W. Lee, C. J. Jeon, Y. H. Jeong, J. S. Yun, J. H. Nam, J. H. Cho, J. H. Paik, and J. W. Yoon, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **27**, 452 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2014.27.7.452>]
- [2] K. W. Lee, C. J. Jeon, Y. H. Jeong, J. S. Yun, J. H. Cho, J. H. Paik, and J. W. Yoon, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **27**, 825 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2014.27.12.825>]
- [3] D. A. Kukuruznyak, S. A. Bulkley, K. A. Omland, F. S. Ohuchi, and M. C. Gregg, *Thin Solid Films*, **385**, 89 (2001). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01890-3](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01890-3)]
- [4] S. W. Ko, J. Li, N. J. Podraza, E. C. Dickey, and S. T. McKinstry, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**, 516 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04097.x>]
- [5] C. J. Jeon, K. W. Lee, D. T. Le, Y. H. Jeong, J. S. Yun, J. H. Paik, and J. H. Cho, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **27**, 809 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2014.27.12.809>]
- [6] S. W. Ko, J. Li, and S. T. McKinstry, *Thin Solid Films*, **522**, 129 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.08.047>]
- [7] S. Faÿ, U. Kroll, C. Bucher, E. V. Sauvain, and A. Shah, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **86**, 385 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.08.002>]
- [8] D. T. Le, C. J. Jeon, K. W. Lee, Y. H. Jeong, J. S. Yun, D. H. Yoon, and J. H. Cho, *J. Alloys Compd.*, **650**, 415 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.236>]
- [9] L. He, G. Zhang, and Z. Y. Ling, *Mater. Lett.*, **128**, 144 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.04.136>]
- [10] Y. Q. Gao, Z. M. Huang, Y. Hou, J. Wu, W. Zhou, C. OuYang, J. G. Huang, J. C. Tong, and J. H. Chu, *Mater. Sci. Eng.*, **B185**, 74 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2014.02.011>]
- [11] G. Ji, A. Chang, J. Xu, H. Zhang, J. Hou, B. Zhang, and P. Zhao, *Mater. Lett.*, **107**, 103 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.05.079>]
- [12] G. Ji, A. Chang, H. Li, Y. Xie, H. Zhang, and W. Kong, *Mater. Lett.*, **130**, 127 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.05.091>]