

안티몬 도핑된 주석 산화물 투명전도막의 몰 농도에 따른 치밀한 표면 구조 제조

배주원^a · 구본율^b · 안효진^{a,b,*}

^a서울과학기술대학교 신소재공학과, ^b서울과학기술대학교 의공학-바이오소재 융합 협동과정 신소재공학프로그램

Fabrication of compact surface structure by molar concentration on Sb-doped SnO₂ transparent conducting films

Ju-Won Bae^a, Bon-Ryul Koo^b and Hyo-Jin Ahn^{a,b,*}

^aDepartment of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Republic of Korea

^bProgram of Materials Science & Engineering, Convergence Institute of Biomedical Engineering and Biomaterials, Seoul National University of Science and Technology, Seoul 01811, Republic of Korea

(Received February 14, 2018; Revised February 21, 2018; Accepted February 22, 2018)

Abstract Sb-doped SnO₂ (ATO) transparent conducting films are fabricated using horizontal ultrasonic spray pyrolysis deposition (HUSPD) to form uniform and compact film structures with homogeneously supplied precursor solution. To optimize the molar concentration and transparent conducting performance of the ATO films using HUSPD, we use precursor solutions of 0.15, 0.20, 0.25, and 0.30 M. As the molar concentration increases, the resultant ATO films exhibit more compact surface structures because of the larger crystallite sizes and higher ATO crystallinity because of the greater thickness from the accelerated growth of ATO. Thus, the ATO films prepared at 0.25 M have the best transparent conducting performance ($12.60 \pm 0.21 \, \Omega/\square$ sheet resistance and 80.83% optical transmittance) and the highest figure-of-merit value ($9.44 \pm 0.17 \times 10^{-3} \, \Omega^{-1}$). The improvement in transparent conducting performance is attributed to the enhanced carrier concentration by the improved ATO crystallinity and Hall mobility with the compact surface structure and preferred (211) orientation, ascribed to the accelerated growth of ATO at the optimized molar concentration. Therefore, ATO films fabricated using HUSPD are transparent conducting film candidates for optoelectronic devices.

Keywords: Transparent conducting film, Sb-doped SnO₂, Molar concentration, Compact surface, Ultrasonic spray pyrolysis

1. 서 론

액정 디스플레이, 발광 다이오드, 스마트 윈도우 및 태양전지와 같은 다양한 광전기적 디바이스들의 연속적인 발전으로 인해 낮은 비저항($<10^{-3} \, \Omega/\square$)과 높은 투과도($>80\%$) 특성을 동시에 갖는 투명전도막(Transparent conducting films, TCFs)의 관심이 증가하고 있다[1-4]. 대표적인 투명전도막 재료에는 주석 도핑된 인듐 산화물(Sn-doped In₂O₃, ITO)이 있으며, 우수한 면저항과 투과도 특성으로

인해 다양한 분야에 실질적으로 활용되고 있다. 하지만 인듐 가격의 연속적인 상승과 673.0 K 이상의 고온 환경에서 투명전도특성이 저하되는 단점으로 인해 활용도가 떨어지는 부분이 있어 이를 대체할 수 있는 지속적인 연구가 이루어지고 있다[3-7]. 특히 안티몬 도핑된 주석 산화물(Sb-doped SnO₂, ATO)은 높은 투명전도특성, 낮은 가격, 우수한 기계적, 열적 및 화학적 안정성으로 인해 ITO를 대체할 수 있는 재료로 제안되어 오고 있다. 이에 따라 마그네트론 스퍼터링법, 펄스 레이저 증착법, 화학 증기 증

*Corresponding Author: Hyo-Jin Ahn, TEL: +82-2-970-6622, FAX: +82-2-973-6657, E-mail: hjahn@seoultech.ac.kr

착법 및 초음파분무열분해법 등 다양한 증착 공정을 이용하여 고성능 ATO 투명전도막을 제조하기 위해 노력하고 있다[7-11]. 이 중에서도 마그네트론 스퍼터링법과 펄스 레이저 증착법을 이용하여 제조된 ATO 투명전도막은 우수한 투명전도특성을 구현하기에 유리하지만 복잡한 증착 장비 시스템과 높은 진공 상태를 요구하기에 높은 공정 비용이 발생하고 대면적화의 제한이 있어 산업적인 활용도가 떨어지는 경향이 있다[8, 9, 12]. 이에 반해 초음파분무열분해법(Ultrasonic spray pyrolysis deposition, USPD)은 초음파로 발생한 액적이 기판에서 열분해하여 나노 박막을 형성시키는 증착 메커니즘으로 인해 공정비용이 저렴하고 넓은 면적에 균일한 증착이 가능하다는 장점이 있다[11, 13, 14]. 특히, USPD는 그들의 용액 조건(작용기, 첨가제 등) 및 공정 변수(증착온도, 증착시간 등)를 조절하여 ATO 투명전도막의 특성을 쉽게 제어하는 것이 가능하다[11, 13-15]. 예를 들어, Lee 등은 USPD를 이용하여 ATO 투명전도막의 Sb의 도핑 농도를 조절하여 3 at% Sb에서 가장 우수한 비저항($8.4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$) 및 투과도(80.0%) 특성을 보고하였다[14]. 또한, Yadav는 ATO 투명전도막의 두께를 조절하여 660 nm의 ATO 투명전도막 두께에서 최적화된 비저항($3.7 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$) 및 투과도(85.0%) 특성을 보고하였다[15]. 하지만 이러한 노력에도 불구하고 아직까지 USPD를 이용한 ATO의 물 농도에 따른 ATO 투명전도막의 특성을 분석한 연구는 아직까지 보고되지 않았다.

따라서, 본 연구에서는 수평 초음파분무열분해법(Horizontal ultrasonic spray pyrolysis deposition, HUSPD, ceon, Nano SPD, TV500, Korea)을 이용하여 ATO 투명전도막을 제조하였다. 이 때 ATO 용액의 물 농도를 0.15, 0.20, 0.25 및 0.30 M로 체계적으로 제어 하였으며, 제조된 ATO 투명전도막의 구조적, 화학적, 형태적 특성을 조사함으로써 그들의 향상된 투명전도특성을 규명하였다.

2. 실험 방법

ATO 투명전도막은 HUSPD를 이용하여 제조되었다. HUSPD는 초음파 분무로 인해 형성된 프리커서 액적을 수평방향으로 반응로 내부에 공급함으로써 균일한 고품질의 나노 박막을 형성할 수 있는 증착시스템이다(그림 1)[15, 16]. 먼저, 4 vol% hydrochloric acid(HCl, DUCKSAN)이 포함된 증류수에 tin chloride pentahydrate($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, SAMCHUN)와 antimony chloride(SbCl_3 , Aldrich)를 용해하여 ATO 용액을 준비하였다. 여기에서 ATO 투명전도막의 최적화된 특성을 얻기 위해 Sb과 Sn의 몰 비율은 2 mol%로 고정하였다[11]. 또한, ATO 투명전도막 제조 시

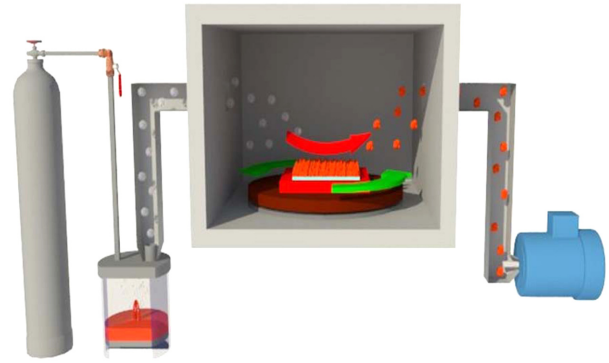


Fig. 1. Schematic diagram of horizontal ultrasonic spray pyrolysis deposition.

ATO용액의 물 농도에 따른 효과를 확인하기 위해 ATO 용액의 물 농도를 0.15, 0.20, 0.25 및 0.30 M으로 조절하였다. 그런 다음 제조된 ATO 용액을 초음파 진동자(1.6 MHz)가 장착된 분무통으로 옮긴 후, 용액을 분무하여 유리 기판(Coming Eagle XG™) 위에 ATO 투명전도막의 증착을 실시하였다. ATO 투명전도막의 증착을 위해 반응로 내부온도는 420°C로, 유리 기판의 회전 속도는 5 rpm, 운반가스의 유량은 15 L/min로 유지하였다. 이에 따라 최종적으로 물 농도로 제조된 4종류의 ATO 투명전도막을 제조하였으며, 여기서 각각의 샘플을 ATO-0.15M, ATO-0.20M, ATO-0.25M 및 ATO-0.30M로 언급될 것이다.

제조된 ATO 투명전도막의 구조 분석을 위해 X 선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD, Rigaku Rint 2500)을 이용하였다. 또한 화학적 결합 상태를 확인하기 위해 X선 광전자 분석법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, ESCALAB 250 equipped with an Al K_{α} X-ray source)을 활용하였다. 형태적 분석은 주사전자현미경(field-emission scanning electron microscopy, FE-SEM, Hitachi S-4800) 및 원자력간현미경(atomic force microscopy, AFM, diDimension™ 3100)을 이용하였다. 또한 ATO 투명전도막의 전기적 및 광학적 특성은 각각 홀 효과 측정시스템(Hall-effect measurement, Ecopia, HMS-3000)과 자외선-가시광선 분광광도계(ultraviolet-visible(UV-vis) spectroscopy, Perkin-Elmer, Lambda-35)를 이용하여 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 ATO-0.15M, ATO-0.20M, ATO-0.25M 및 ATO-0.30M의 X-선 회절 분석 패턴을 보여준다. 모든 샘플은 26.63°, 33.92°, 38.00° 및 51.83°에서 공통적인 회절 피크들이 나타나며, 이는 tetragonal rutile 구조를 갖는 SnO_2 의 (110), (101), (200), 및 (211)면(space group P42/

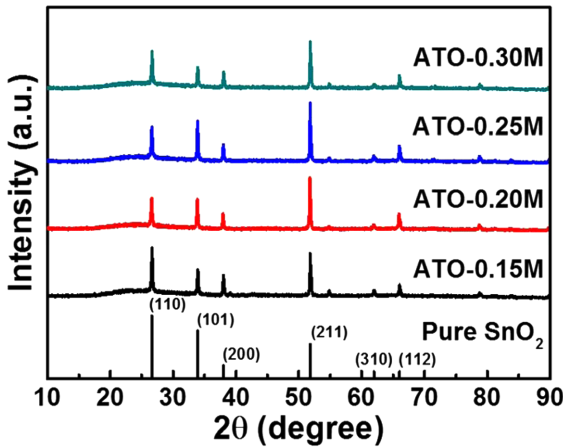


Fig. 2. XRD patterns obtained from ATO-0.15M, ATO-0.20M, ATO-0.25M, and ATO-0.30M, respectively.

mmn[136], JCPDS card No. 06-0416)과 각각 부합한다. 또한, 샘플들의 회절 피크들은 순수한 SnO_2 ((110)면 26.61° , (101)면 33.90° , (200)면 37.98° , (211)면 51.82°)보다 약간 오른쪽으로 이동된 경향을 보여준다. 이는 Bragg 법칙($n\lambda = 2d\sin\theta$)에 의해 Sb^{5+} (0.62 Å) 이온이 SnO_2 의 Sn^{4+} (0.69 Å) 이온을 대체한 결과로 성공적인 ATO 상의 제조를 의미한다[4, 7]. 여기서 Sb^{5+} 이온은 ATO에서 캐리어로 작용하는 자유전자를 형성함으로써 전기적 특성을 향상시키는 요인으로 작용한다($2\text{Sb}^{5+} \rightarrow 2\text{Sb}_{\text{Sn}} + 2e^-$)[11]. 특히, ATO-0.15M에서 ATO-0.25M까지는 ATO의 가속화된 성장 속도로 인해 (211)면의 회절 피크가 점차 증가하며, 이는 ATO 투명전도막의 결정성이 향상되었음을 나타낸다[11]. 그러나 ATO-0.30M에서는 (211)면의 회절 피크가 감소하는 경향이 나타나는데 이는 과잉된 Sn 원소의 과포화로 인해 ATO의 결정성이 오히려 감소됨을 의미한다[16]. 이러한 결과는 Scherrer 공식으로 계산된 결정입자 크기를 통해서도 증명될 수 있다[16].

$$D = 0.9\lambda/(\beta \cdot \cos\theta)$$

위 식에서 λ , β 및 θ 는 각각 X선 파장, 반치폭 및 Bragg 각도를 의미한다. 계산된 결정입자 크기는 ATO-0.15M (34.3 nm)에서 ATO-0.25M(37.4 nm)로 증가하다 ATO-0.30M에서 36.3 nm로 감소되었다. 따라서 HUSPD를 이용한 ATO 증착에 있어 ATO용액의 물 농도 증가는 ATO 투명전도막의 성장 속도를 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있다. 또한, ATO-0.25M이 다른 샘플들에 비해 (211)면/(110)면의 회절 피크 비율이 1.76로 높은 것을 확인할 수 있는데(ATO-0.15M에서 0.89, ATO-0.20M에서 1.63, ATO-0.30M에서 1.23), 이는 ATO가 기판과 평행한 (211)면으로

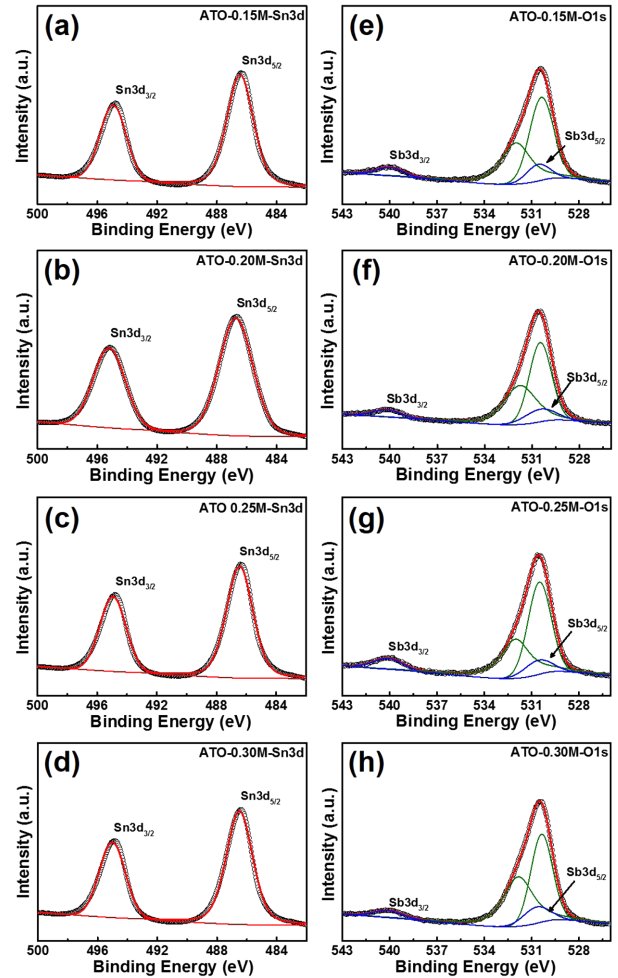


Fig. 3. XPS data of (a-d) Sn 3d and (e-h) O 1s of all ATO samples.

우선 성장한 것을 의미하며 이러한 결과는 형성된 투명전도막의 홀 이동도 향상에 영향을 미칠 것이다.

그림 3는 모든 샘플의 화학적 결합 상태를 알아보기 위한 X 선 광전자 분석법의 결과를 나타낸다. 모든 결합 에너지는 C 1s(284.5 eV)를 기준으로 보정하였다. 그림 3(a-d)에서 보여지듯이 모든 샘플에서 SnO_2 의 Sn^{4+} 의 결합 에너지를 의미하는 Sn 3d_{5/2}(~486.5 eV) 및 Sn 3d_{3/2}(~495.0 eV) 피크가 방출되었다[4, 7]. O 1s 피크(그림 3(e-h))에서는 Sn-O(~530.4 eV) 및 Sn-OH(~531.9 eV)와 관련된 피크가 관찰되며 특히 ~530.6 eV(Sb 3d_{5/2})와 ~540.1 eV(Sb 3d_{3/2})에서는 Sb_2O_5 의 Sb^{5+} 의 결합 에너지에 해당되는 피크도 확인되었다[4, 7]. 이러한 결과는 HUSPD를 이용하여 ATO 투명전도막의 성공적인 제조를 확인시켜 준다. 또한 표 1은 XPS 스펙트럼의 상응하는 피크 영역으로부터 계산된 O, Sn 및 Sb 원소의 표면 원자 농도를 보여준다. ATO 물 농도 증가로 인한 가속화된 성장 속도로 인해 Sb의 원자 농도가 증가할 것으로 예상하였으나 샘플들 간의

Table 1. Atomic ratio obtained from XPS data from all samples.

	ATO-0.15M	ATO-0.20M	ATO-0.25M	ATO-0.30M
O	66.61	64.96	65.90	66.89
Sn	32.15	33.73	32.83	31.89
Sb	1.23	1.29	1.27	1.21
Sb/Sn	3.83	3.83	3.86	3.80

Sb의 원자 농도에는 눈에 띄는 변화는 없었다. 따라서, ATO 투명전도막에서 몰 농도의 효과는 SnO_2 내의 Sb 도핑량의 변화없이 성장 속도만을 향상시킬 수 있다.

그림 4(a-d)는 ATO-0.15M, ATO-0.20M, ATO-0.25M 및 ATO-0.30M의 표면 주사전자현미경 이미지를, 그림 4(e-h)는 ATO-0.15M, ATO-0.20M, ATO-0.25M 및 ATO-0.30M의 측면 주사전자현미경 이미지를 각각 보여준다. ATO-0.15M은 다면체 결정입자들 사이의 빈 공간으로 인해 거친 표면 형상을 나타낸다. 또한, ATO-0.15M에서 ATO-0.25M까지 ATO 결정입자 크기(ATO-0.15M에서 137.7-361.4 nm, ATO-0.20M에서 183.2-381.9 nm, ATO-0.25M에서 200.3-398.8 nm) 및 막 두께(ATO-0.15M에서 341.2-478.1 nm, ATO-0.20M에서 402.7-529.7 nm, ATO-0.25M에서 408.7-654.7 nm)가 점차 증가하는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 ATO의 향상된 성장 속도에 기인하며 이에 따라 결정입자들 사이의 빈 공간 감소로 인해 치밀한 표면 형상을 나타낸다(ATO-0.25M). 이러한 치밀한 표면의 형성은 결정립계에 의한 산란을 줄임으로써 투명전도막의 홀 이동도 향상을 야기할 수 있다[3,4]. 또한, 두꺼워진 투명전도막의 두께는 X선 회절 분석 결과와 마찬가지로 결정성 향상을 야기해 캐리어 농도를 증가시킬 수 있다[4]. 하지만 ATO-0.30M의 경우, ATO 몰 농도 증가에도 불구하고 ATO-0.25M에 비해 작아진 결정입자 크기(134.8-430.2 nm)와 두께(375.0-513.8 nm)를 보여준다. 이는 Sn 원

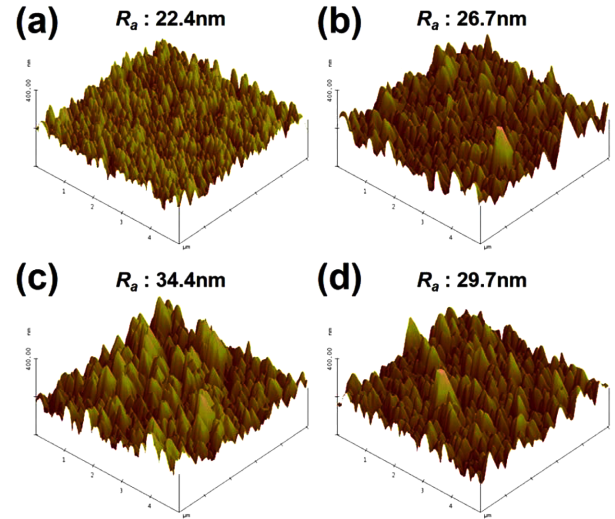


Fig. 5. AFM images of ATO-0.15M, ATO-0.20M, ATO-0.25M, and ATO-0.30M, respectively.

소의 과포화로 인한 억제된 ATO 성장에 의한 결과로 불균일한 표면 형상을 야기하게 된다[17]. 이러한 결과는 원자력간현미경 이미지에서도 확인할 수 있다. 그림 5에서 보여지듯이 ATO 몰 농도의 증가에 따라 평균 거칠기(R_a)가 ATO-0.15M(22.4 nm)에서 ATO-0.25M(34.4 nm)로 점차 증가하다 ATO-0.30M에서 29.7 nm로 다시 감소하게 된다. 따라서 ATO-0.25M는 다른 샘플들보다 높은 평균 거칠기를 보이며, 이는 ATO 결정입자 크기의 증가로 결정 사이의 빈 공간을 줄이게 되어 투명전도막의 홀 이동도 향상을 야기하는 요인으로 작용할 수 있다[3].

그림 6(a)는 ATO 용액의 몰 농도에 따른 ATO 투명전도막의 전기적 특성을 보여준다. 투명 전도막에서 캐리어 농도(Carrier concentration, N) 및 홀 이동도(Hall mobility, μ)는 비저항에 크게 영향을 미치는 중요한 인자이다[11].

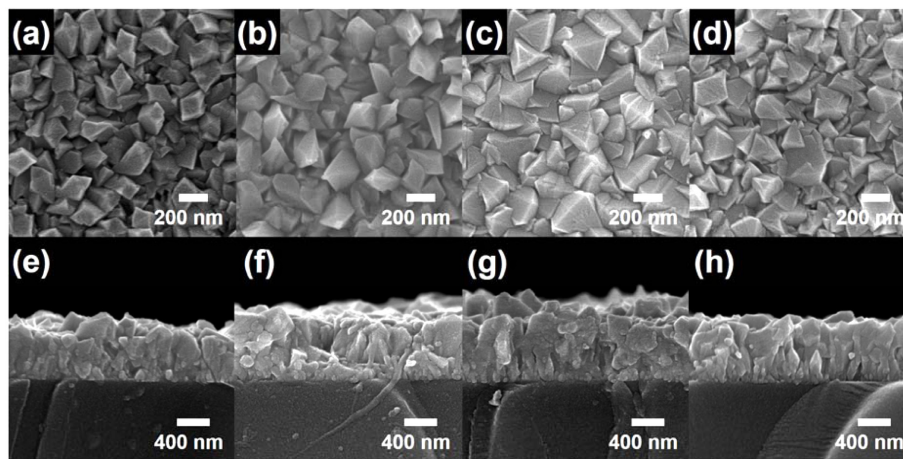


Fig. 4. (a-d) Top-view and (e-h) cross-sectional FESEM images of all ATO samples.

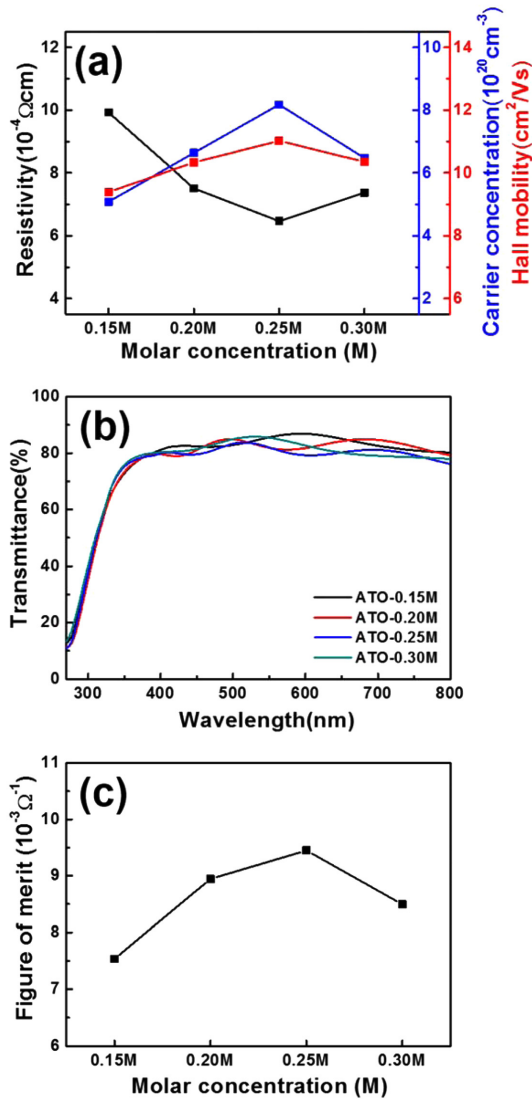


Fig. 6. (a) Electrical properties including the carrier concentration, Hall mobility, and resistivity, (b) optical transmission spectra, and (c) figure of merit obtained from all samples.

ATO 투명전도막의 몰 농도가 0.15M에서 0.25M로 증가할수록 캐리어 농도가 $5.08 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 에서 $8.17 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이것은 두꺼워진 투명전도막에 의해 증가된 ATO의 결정성에 기인한다. 홀 이동도 또한 몰 농도가 0.15M에서 0.25M로 증가할수록

$9.39 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ 에서 $11.02 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ 로 향상되었으며, 이는 증가된 결정입자에 의한 (211) 면 방향의 우선 성장으로 치밀한 표면의 형성과 관련된다. 하지만 ATO-0.30M에서는 Sn 원소의 과포화로 인해 감소한 막 두께 및 결정입자 크기에 의해 캐리어 농도($6.47 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) 및 홀 이동도 ($10.35 \text{ cm}^2/(\text{V s})$)가 감소되었다. 따라서 다음의 식을 이용하여 ATO 투명전도막의 비저항을 계산하였다[4, 6, 18].

$$\rho = 1/(Ne\mu)$$

위 식에서 e 는 전하량($1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$)을 나타낸다. 계산된 비저항 값은 ATO-0.15M의 경우 $9.92 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$, ATO-0.20M의 경우 $7.51 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$, ATO-0.25M의 경우 $6.46 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$, ATO-0.30M의 경우 $7.37 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 로 나타났다. 면저항의 경우는 비저항/막 두께로 계산되며, 계산된 ATO-0.15M의 경우 $23.74 \pm 0.40 \Omega/\square$, ATO-0.20M의 경우 $16.55 \pm 0.30 \Omega/\square$, ATO-0.25M의 경우 $12.60 \pm 0.21 \Omega/\square$, ATO-0.30M의 경우 $16.95 \pm 0.30 \Omega/\square$ 로 확인되었다. 따라서 ATO-0.25M는 다른 샘플들에 비해 우수한 전기적 특성을 나타냈으며, 이는 최적화된 몰 농도에 의해 가속화된 ATO의 성장속도에 의한 캐리어 농도 및 홀 이동도 향상에 의한 결과로 판단된다. 그림 6(b)는 ATO 몰 농도에 따른 ATO 투명전도막의 투과도 결과를 보여준다. ATO-0.15M에서 ATO-0.25M까지는 가시광선 영역(400-700 nm)에서의 평균 투과도가 84.19%에서 80.83%로 감소하다 ATO-0.30M에서 82.38%로 증가함을 확인할 수 있다. 이러한 투과도 변화는 ATO 투명전도막의 두께에 의해 결정된다. 즉, Beer-Lambert 법칙에 의한 간섭 현상으로 ATO-0.15M에서 ATO-0.25M까지 막 두께 증가로 평균 투과도가 감소하나 ATO-0.30M에서는 Sn 원소의 과포화로 인해 막 두께가 감소하여 평균 투과도가 조금 상승하게 된다. 따라서 ATO 투명전도막의 성능을 평가하기 위해 면저항 및 평균 투과도 값을 이용하여 Figure of merit (FOM, $\Phi = T^0/R_{\text{sh}}$)을 계산하였다[4-6, 18]. 그림 6(c)에서 보여지듯이 ATO 투명전도막 중에서도 ATO-0.25M가 가장 높은 FOM 값($9.44 \pm 0.17 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$)을 보여주며 이는 최적화된 ATO 몰농도에 의한 효과로 증가된 결정성에 의한 캐리어

Table 2. Summary of electrical and optical properties obtained from all samples.

	ATO-0.15M	ATO-0.20M	ATO-0.25M	ATO-0.30M
Carrier concentration (cm^{-3})	5.08×10^{20}	6.63×10^{20}	8.17×10^{20}	6.47×10^{20}
Hall mobility ($\text{cm}^2/(\text{V s})$)	9.39	10.33	11.02	10.35
Resistivity (Ωcm)	9.92×10^{-4}	7.51×10^{-4}	6.46×10^{-4}	7.37×10^{-4}
Sheet resistance ($\Omega/\square$)	23.74 ± 0.40	16.55 ± 0.30	12.60 ± 0.21	16.95 ± 0.30
Transmittance (%)	84.19	82.61	80.83	82.38
Figure of merit ($10^{-3} \Omega^{-1}$)	7.53 ± 0.13	8.94 ± 0.16	9.44 ± 0.17	8.49 ± 0.15

농도 증가 및 치밀한 표면 형상에 의한 홀 이동도 증가에 의한 결과로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 HUSPD를 이용하여 ATO 투명전도막을 제조하였으며 ATO 용액의 몰 농도를 0.15, 0.20, 0.25 및 0.30 M로 조절하여 그들의 투명전도특성을 최적화하였다. ATO 용액의 몰 농도가 0.25 M로 증가할수록 두꺼워진 막 두께로 인한 결정성의 향상과 ATO의 가속화된 성장 속도로 인한 (211) 면으로 우선 성장한 치밀한 막 표면을 형성하였다. 그에 반해 ATO 용액이 0.30 M에서는 과잉된 Sn 원소의 과포화로 인해 결정성 감소 및 불균일한 막 표면이 형성됨에 따라 오히려 투명전도특성을 저하시키는 요인으로 작용하였다. 결과적으로 0.25 M의 몰 농도에서 제조된 ATO 투명전도막이 다른 샘플들과 비교하여 향상된 투명전도특성(R_s : $12.60 \pm 0.21 \Omega/\square$, T : 80.83%, FOM: $9.44 \pm 0.17 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$)을 보여주었다. 이는 증가된 결정성으로 인한 캐리어 농도의 증가 및 ATO의 치밀한 막 표면으로 인한 홀 이동도의 증가에 의한 시너지 효과로 판단된다. 따라서 HUSPD 이용하여 제조된 ATO 투명전도막은 광전자기기의 성능향상을 위한 잠재적인 투명전도막으로 활용 될 수 있다.

감사의 글

This study was financially supported by the Research Program funded by the Seoul National University of Science and Technology.

References

[1] M. Y. Hassaan, H. M. Osman, H. H. Hassan, A. S. El-

- Deeb and M. A. Helal: *Ceram. Int.*, **43** (2017) 1795.
 [2] J. M. Kim, B. R. Koo, H. J. Ahn and T. K. Lee: *Korean J. Mater. Res.*, **25** (2015) 125.
 [3] J. W. Bae, B. R. Koo, T. K. Lee and H. J. Ahn: *Korean J. Mater. Res.*, **27** (2017) 149.
 [4] B. R. Koo and H. J. Ahn: *Korean J. Mater. Res.*, **24** (2014) 145.
 [5] B. R. Koo, J. W. Bae and H. J. Ahn: *Ceram. Int.*, **43** (2017) 6124.
 [6] P. Karthick, V. Divya, M. Sridharan, R. T. A. Kumar, C. Sanjeeviraja and K. Jeyadheepan: *Thin Solid Films*, **631** (2017) 1.
 [7] H. R. An, C. Kim, S. T. Oh and H. J. Ahn: *Ceram. Int.*, **40** (2014) 385.
 [8] M. Zheng, J. Ni, F. Liang, M. C. Wang and X. Zhao: *J. Alloy. Compd.*, **663** (2016) 371.
 [9] F. Chen, N. Li, Q. Shen, C. Wang and L. Zhang: *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **105** (2012) 153.
 [10] T. Abendroth, B. Schumm, S. A. Alajlan, A. M. Almgel, G. Mäder, P. Härtel, H. Althues and S. Kaskel: *Thin Solid Films*, **624** (2017) 152.
 [11] V. Fauzia, M. N. Yusnidar, L. H. Lalasari, A. Subhan and A. A. Umar: *J. Alloy. Compd.*, **720** (2017) 79.
 [12] H. R. An, B. R. Koo, H. J. Ahn and T. K. Lee: *Korean J. Mater. Res.*, **25** (2015) 177.
 [13] D. Y. Shin, J. W. Bae, B. R. Koo and H. J. Ahn: *Korean J. Mater. Res.*, **27** (2017) 390.
 [14] S. Y. Lee and B. O. Park: *Thin Solid Films*, **510** (2006) 154.
 [15] A. A. Yadav: *Thin Solid Films*, **591** (2015) 18.
 [16] J. Rodríguez-Báez, A. Maldonado, G. Torres-Delgado, R. Castaneda-Pérez and M. de la L. Olvera: *Mater. Lett.*, **60** (2016) 1594.
 [17] D. Perednis and L. J. Gauckler: *J. Electroceram.*, **14** (2005) 103.
 [18] J. W. Bae, B. R. Koo, H. R. An and H. J. Ahn: *Ceram. Int.*, **41** (2015) 14668.