

ゾルゲル法で作成した CuAlO_2 薄膜の構造特性の Al 原料依存性恵原 貴志^{1,2}・阿部 寛³・相場 拓⁴Structural property of CuAlO_2 thin films prepared by two kinds of aluminum source materialsTakashi EHARA^{1,2}, Hiroshi ABE³ and Taku AIBA⁴¹*Department of Basic Science, Faculty of Science and Engineering,
Ishinomaki Senshu University*²*Department of Human Culture, Faculty of Human Studies,
Ishinomaki Senshu University*

Abstract

Copper aluminum oxide (CuAlO_2) thin films, known as a hopeful candidate of p-type wide gap semiconductor or transparent p-type conductive oxide, have been prepared by sol-gel route. In the sol preparation, copper (II) acetate monohydrate has been used as a copper source. On the other hand, we tried two aluminum source, aluminum-tri-sec-butoxide and di-aluminum monoxide tetraacetate which provided from Wako chemical co. as an "aluminum acetate basic". The films prepared using aluminum-tri-sec-butoxide using mixed alcohol solvent displayed some X-ray diffraction peaks of CuAlO_2 after the thermal annealing in the nitrogen atmosphere at the temperature higher than 800°C . The films are brownish colored and film preparation process did not show enough reproducibility. On contrary, the films fabricated employing aluminum acetate basic with using 2-aminoethanol as a stabilizer and 2-methoxyethanol as a solvent showed enough high reproducibility. The films also showed X-ray diffraction peak identified as the CuAlO_2 . In addition, the films annealed for 10 hours showed crystallinity with significant c-axis orientation. The X-ray diffraction peak of (003), (006), and (009) are observed at 2theta of 16, 32, and 49 degrees in all of the sample prepared at higher annealing temperature than 800°C . The peak intensity and the c-axis orientation are more significant than any other studies reported previously as far as authors recognize. The CuAlO_2 films prepared at higher annealing temperature than 900°C are white colored and not brownish or other colored. The result is consistent with the fact that the band gap of the CuAlO_2 is more than 3.5 eV.

1. 背景

透明金属酸化物伝導体は、可視光を透過させる広いバンドギャップを持ちながら電気伝導を行うことが出来るという特異な性質を持つため、太陽電池や液晶ディスプレイ、発光ダイオードなどの光学電子機器の効率化に大きな役割を果たすことが期待できる。しかしながら、現在実用化されている透明金属酸化物伝導体、例えばインジウムスズ複合酸化物 (ITO)⁽¹⁾やアルミニウムドーパド酸化亜鉛 (ZnO:Al)⁽²⁾などはすべて n 型半導体であ

り、p 型の透明金属酸化物伝導体の工業的応用は未だなされていない。一方で、透明 p 型金属酸化物について考察する上で重要な物質としてよく知られているものに酸化ニッケルと酸化銅がある。酸化ニッケルはバンドギャップが 3.6–4.0 eV の物質であり、理論上は透明となりうる物質であるが、禁制帯中に存在する局在準位が関連する光吸収により物質の見目は緑色であり、かつ電気抵抗が極めて高い⁽³⁾。酸化ニッケルにリチウムをドーパすることにより、透明度と電気伝導率

¹石巻専修大学理工学部基礎理学科²石巻専修大学人間学部人間文化学科 (現所属)³石巻専修大学理工学部基礎理学科 平成 25 年度卒⁴石巻専修大学理工学部基礎理学科 平成 24 年度卒

の双方を改善した報告があるが⁽⁴⁾、リチウムがレアメタルであるなどの問題があり、p 型透明半導体材料としての応用のためには今後の課題を残す材料である。一方酸化銅は一価と二価の銅によるものが存在し、バンドギャップは一価の Cu_2O では 2.1 eV、二価の CuO では 1.4 eV であり、見た目もそれぞれ赤色と黒色である⁽⁵⁾。さらに二価の CuO は極めて電気伝導率が低く、一価の Cu_2O はフェルミレベルのエネルギーが著しく低いためにほとんどの金属電極とショットキー接合を形成するなどの問題がある⁽⁶⁾。いずれも p 型の伝導を示すが、 Cu_2O においては Cu と O の結合が共有結合性が比較的強い状態となっており、この結合を介して正孔が伝導することにより p 型の伝導を示すことが知られている。1997 年に p 型の伝導を示しかつ透明であるアルミニウムと銅の複合酸化物である CuAlO_2 (以下 CAO と略称) が報告された。CAO は一価の酸化銅の伝導を司る構造である O-Cu-O の結合を介して正孔の伝導を行うと考えられており、3.5 eV のバンドギャップと $1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 程度の高い電気伝導率を示すことが報告されている⁽⁷⁾。

CAO は現在まで主としてパルスレーザー法により作成されているが、他の手法、例えばスパッタ法⁽⁸⁾、化学気相成長法⁽⁹⁾やゾルゲル法⁽¹⁰⁻¹³⁾による成膜も報告されている。これらの成膜法の中でゾルゲル法は、簡便で大掛かりな装置を必要としない方法であり、かつ多様な原料を用いて試行錯誤を行うことが容易であり、新規な材料の研究の初期段階では非常に有用な成膜手法である。特に CAO のような複合酸化物においては複数の金属に対応する原料同士の化学反応による膜質への影響が考えられるため、ゾルゲル法による研究は他の成膜法への応用という観点からも重要である。現在までのゾルゲル法による CAO の成膜では、銅とアルミニウムの材料としてそれぞれ酢酸銅とアルミニウムアルコキシド⁽¹⁰⁾、酢酸銅と硝酸アルミニウム⁽¹¹⁻¹³⁾の組み合わせが既に報告されている。ゾルゲル法での CAO 作成における原料の選択の問題は極言すれば安価で安定なアルミニウム原料の欠如である。ゾルゲル法の原料物質の金属以外の部分は成膜の過程において空気中の酸素などに酸化されて消失することが前提となっ

ているが、一部の成分は膜中に残留する。酸素に容易に酸化され、かつ残留した場合に膜質に影響を及ぼさない材料という観点で考えれば、金属以外は炭素、水素、酸素のみで構成される物質が望ましい。

今回の研究では銅の原料としては酢酸銅、アルミニウム原料としてアルミニウム-tri-sec-ブトキシド (以下、アルミニウムブトキシドと記述) と酢酸アルミニウムの二つの原料を用いてゾルゲル法による作成を行い、その膜の作成の利便性と薄膜物性の比較を行った。すべての材料は金属以外では炭素、水素、酸素のみで構成されており、かつ酢酸アルミニウムを用いた成膜においては双方の金属とも酢酸塩を用いている。その結果、酢酸塩のみを用いた成膜において、高い結晶性と c 軸方向への配向性が観測されたので報告する。

2. 実験

2.1 原料ゾル溶液およびゲル膜の作成

本研究では 2 種類の原料溶液を用いて薄膜作成を行った。双方とも銅の原料溶液とアルミニウムの原料溶液を別個に用意し混合し原料溶液とした。

2.2 アルミニウムアルコキシドを用いたゲル膜作成

この作成法は既に報告されている作成方法⁽¹⁰⁾の追試実験である。銅の原料溶液として酢酸銅 (II) 一水和物 3.0 g (0.015 mol) を、エタノール 200 mL と 2-メトキシエタノール 48 mL に混合したのち 3 時間攪拌して溶液を作成した。酢酸銅は完全に溶解せず液体中に固体の微細粒子が浮遊している分散状態のまま用いた。酢酸銅に関しては、後に示すようにアミノエタノールを用いてテトラアンミン錯体を形成させて溶解させることは可能だが、原料溶液内に存在する化学種の種類を減じるため敢えてアミノエタノールを加えずに用いた。ここで示した手法は参照した過去の文献と同一の手法である。アルミニウムの原料物質として、アルミニウムブトキシド 3.7 g (0.015 mol) をブタノール 18 mL と混合して 3 時間攪拌して溶液を作成した。アルミニウムの原料溶液も室温では完全には溶解せず、分散状態の液体で

あった。その後銅とアルミニウムの原料溶液を混合し、マントルヒーターを用いて1.5時間加熱還流した後、減圧エバポレータを用いて270 mLから40.5 mLに濃縮した。濃縮後の銅イオンとアルミニウムイオンの合計濃度は0.74 Mであった。濃縮直後は室温より高温の状態であるので酢酸銅とアルミニウムブトキシドは溶解状態となるが、長時間放置すると温度の低下に伴って溶質の沈殿が形成されたため、加熱還流後速やかに次の工程であるゲル膜の形成を行った。

この原料溶液は長時間溶液状態を保てないので、ゲル膜作成に当たっては、均一な原料溶液を静置状態で使用するディップコート法ではなく、攪拌直後の状態の分散溶液を用いても形成できるスピコート法を用いた。前述の濃縮された銅アルミニウム原料溶液を25 × 25 × 0.5 mmのSiO₂基板に滴下して、毎分3000回転の速度で5秒間回転させスピコートした後、ホットプレートを用いて200°Cで10分間、500°Cで20分間の熱処理を行い溶媒と有機成分の除去を行った。この操作を6回繰り返してゲル膜を形成した。

2.3 塩基性酢酸アルミニウムを用いたゲル膜形成

銅の原料溶液として、2.2と同様に酢酸銅(Ⅱ)一水和物の2-メトキシエタノール溶液を用いた。酢酸銅を完全に溶解させるため、安定化剤(錯化剤)として2-アミノエタノールを用いた。2-アミノエタノール7.2 g (0.12 mol)を2-メトキシエタノール50 mLに加えて1時間攪拌した後、酢酸銅一水和物8.0 g (0.04 mol)を加えて12時間攪拌して銅の原料溶液を作成した。安定化剤の使用により酢酸銅は完全に溶解し沈殿は認められなかった。溶液は濃青色を呈したが、これは酢酸銅をメトキシエタノールに溶解させた場合に生じる色と異なる結果である。この変色は、銅イオンとアミノエタノールのアミノ基が配位結合し銅テトラアンミンイオンが形成されたことを示している。銅原料溶液中の銅イオン濃度は2-アミノエタノールを溶媒の一部と考えると0.70 Mであった。配位子がアンモニアではなくアミノエタノールであることにより、溶媒であるメトキシエタノールと溶媒和が生じやすくなり高濃度での溶解が可能になったと考えられる。

アルミニウムの原料溶液としては塩基性酢酸アルミニウムの2-メトキシエタノール溶液を用いた。塩基性酢酸アルミニウムは和光純薬製のものを用いた。このアルミニウム原料物質は正確にはAl₂O(CH₃COO)₄・nH₂Oという分子式であり、二アルミニウム一酸化物四酢酸塩・n水和物と呼称すべき物質であるが、商品名として塩基性酢酸アルミニウムとされている。他社、例えばAldrich社からも塩基性酢酸アルミニウムという名称で試薬が供給されているが分子式は異っており、本研究の成膜法には応用できない。以降本研究で用いたアルミニウム原料物質、二アルミニウム一酸化物四酢酸塩・n水和物、商品名塩基性酢酸アルミニウムは酢酸アルミニウムと呼称する。アルミニウム原料溶液の作成に当たっては酢酸アルミニウムに対して12当量、すなわちアルミニウムに対して6当量の2-アミノエタノールを錯化剤として用いている。2-アミノエタノール14.6 g (0.24 mol)を2-メトキシエタノール50 mLに加えて1時間攪拌した後、酢酸アルミニウム6.0 g (0.02 mol)を加えて72時間攪拌して銅の原料溶液を作成した。安定化剤の使用により酢酸アルミニウムは完全に溶解し沈殿は認められなかった。溶液は無色透明であったが、長時間の攪拌により若干黄色を帯びる。これは空気中の酸素によりアミノエタノールが酸化されたことを示唆している。アルミニウム原料溶液中のアルミニウムイオン濃度は0.62 Mである。銅の原料溶液の濃度と異なる値だが、これは2-アミノエタノールを大量に加えていることにより、溶媒の体積が異なっていることによる。アルミニウムの溶解過程において形成される錯イオン、および溶解に長時間を要する原因については現時点では明らかになっていない。

作成した二つの溶液を混合し、さらに12時間攪拌して原料溶液を作成したが、混合後も沈殿などは発生しなかった。作成した原料溶液を25 × 25 × 0.5 mmのSiO₂基板に滴下して、毎分3000回転の速度で5秒間回転させスピコートした後、ホットプレートを用いて200°Cで10分間、500°Cで20分間の熱処理を行った。この操作を6回繰り返してゲル膜を形成した。

2.4 加熱による試料薄膜の形成

作成したゲル膜は窒素雰囲気下で 700 から 1000°C で 1 時間あるいは 10 時間加熱酸化を行った。加熱は石英チューブ炉を用いて加熱炉内を窒素雰囲気とした後、室温から加熱温度まで 3 時間で昇温し、一定時間加熱温度で保った後、6 時間で 100°C まで降温した後室温まで放冷した。アルミニウムブトキシドをアルミニウム原料として作成した膜は膜厚 0.5–0.6 μm 、酢酸アルミニウムを原料として作成した膜の膜厚は 0.8–1.0 μm であった。

2.5 薄膜の特性の検証

作成した試料の結晶性は $\text{CuK}\alpha$ 線源を用いた X 線回折を用いて検証した。使用した測定装置は理学の RAD-3 である。透明性については可視光を含む 300–800 nm の領域において紫外可視吸収スペクトル測定装置を用いて検証した。

3. 結果

3.1 アルミニウムブトキシドを用いた CAO 薄膜の形成

図 1 にアルミニウムアルコキシドを用いて作成した試料の X 線回折パターンを示す。 $2\theta = 22^\circ$ 周辺のブロードな信号は非晶質状態の石英基板による回折である。また 900°C で熱処理した試料で観測される $2\theta = 22^\circ$ のシャープな信号は結晶化した石英基板による信号である。

すべての試料で $2\theta = 32^\circ$ で信号が観測された。これは CuAlO_2 の (006) 面の信号である。また、熱処理温度が 900°C 以上で観測される $2\theta = 16^\circ$ 、 $2\theta = 38^\circ$ の信号は、それぞれ CAO の (003) 面、(012) 面の信号である。これら観測された結果は、同一の成膜方法で作成した過去の報告と一致し、本研究においても CuAlO_2 の結晶の形成が再現されたことを示す結果である。しかしながら各ピークの信号強度は過去の報告に比べて弱く、試料の結晶化率が低いことを示す結果である。

図 2 に作成された試料の可視光領域の吸収スペクトルを示す。1000°C で熱処理した試料が、最も高い光透過性を示したが、全可視光波長領域で 50% 以下の透過率であり、また膜は茶色に近く透

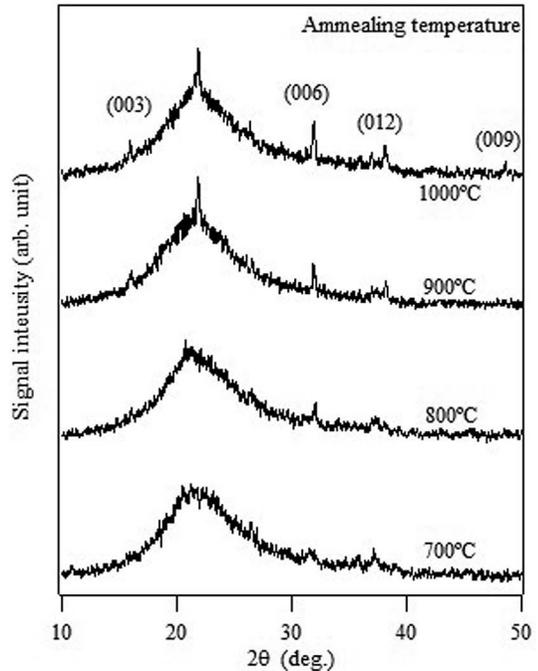


図 1 酢酸銅とアルミニウムブトキシドを用いて作成した試料の X 線回折パターン

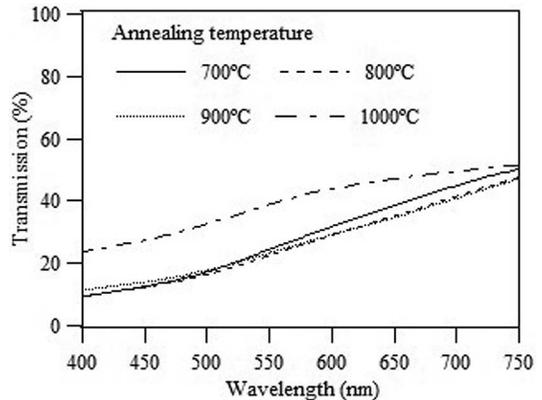


図 2 酢酸銅とアルミニウムブトキシドを用いて作成した試料の可視光領域の透過スペクトル

明とは言えない結果であった。この茶色は二価の酸化銅 CuO に由来する色と考えられる。低温でアニールした試料においては X 線回折で CuO のピークが観測されていないが、これは膜中で CuO は凝集結晶化することなく非晶質の状態で広く膜内に分散しているためと考えられる。この低い透過率については、もちろん膜の特性によるものであるが、スピコート時に形成された膜裏

面に回り込んだ原料溶液の残渣による吸収もその一因であることを明記したい。

数値的に示すことは難しいが、アルミニウムブトキシドをアルミニウム原料として作成した膜は、その物性について、のちに示す酢酸アルミニウムをアルミニウム原料として用いた膜と比べて再現性に著しく劣る。この原因として考えられるのは、銅、アルミニウム双方の原料物質が溶液中において分散状態であること、また原料溶液の作成過程に濃縮の過程が含まれており、原料溶液中の金属濃度を再現できないこと、原料物質の一つであるアルミニウムブトキシドが空気中の水蒸気と反応して分解しやすい物質であるにもかかわらず、原料溶液の作成過程に溶液状態での温度の昇降が伴い空気中の水蒸気との反応に晒されることが多くなることなどが考えられる。

3.2 酢酸アルミニウムを用いた CAO 薄膜の形成

図3に銅、アルミニウムともに酢酸塩を原料として作成した試料の X 線回折パターンを示す。図中に示してはいないが、700℃のアニール温度

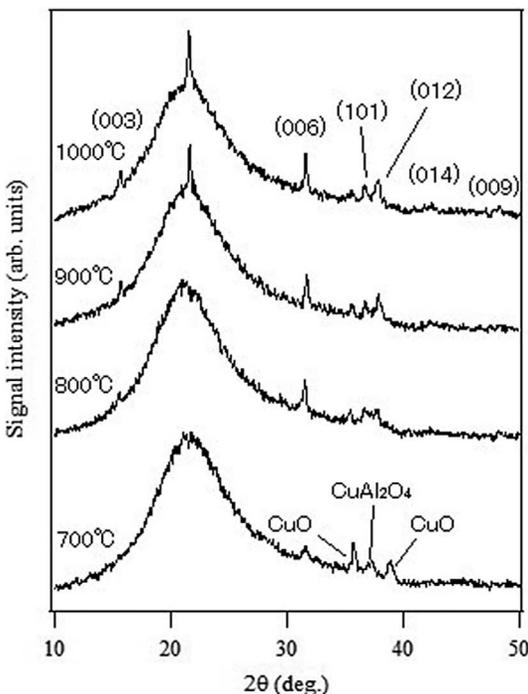


図3 酢酸銅と酢酸アルミニウムを用いて作成した試料の X 線回折パターン (アニール時間 1 時間)

で作成した試料においては CAO の信号は観測できず、CuO と CuAl₂O₄ の信号のみが観測された。また、一方で 800℃以上の加熱温度で、アルミニウムブトキシドを用いた成膜と同様に CAO の回折ピークが観測された。観測されたピークは 16° (003)、32° (006)、38° (101)、49° (009) である。観測された信号は個々の回折パターンにおいてはアルコキシドを用いた薄膜の結果より若干明瞭に観察された程度の違いしか確認できなかったが、数回行った成膜実験間の膜構造の再現性は著しく増大している。これは酢酸アルミニウムを用いた成膜においては原料が完全に溶液の状態であることに加えて、酢酸アルミニウムが安定であり、原料のライフタイムが増大していることに起因していると考えられる。しかしながら、信号強度が弱く、石英基板に起因する 22° 付近のブロードな信号との相対強度で考えると膜の結晶化率はアルミニウムブトキシドを用いて作成した膜と同様に低いことが分かった。アルミニウムブトキシドを用いて作成された膜と同様に、一価の酸化銅である Cu₂O の信号は一切観測されていない一方で、微弱ながら 35° に二価の酸化銅である CuO の信号 (002) (-111) が観測されたが、一価の銅である Cu₂O や金属単体の Cu のピークは観測されなかった。CuO の信号が観測されたことから、原料として加えた銅とアルミニウムの一部は反応していないと考えることが出来る。未反応のアルミニウムは酸化アルミニウムとして膜内に存在しているはずであるが、酸化アルミニウムは結晶化する温度が高く、本研究のアニール温度では結晶が生成されないため、X 線回折ではその存在を確認することが出来ず、また酸化アルミニウムは色も白色であるため視認によってその存在を確認することは極めて難しい。以上のことから、今回作成した膜には目的生成物である CAO に加えて未反応の銅が酸化銅 CuO として、未反応のアルミニウムが非晶質の酸化アルミニウムとして存在していると考えられる。

図4に図3と同じ原料を用いて、アニールを 10 時間行った試料の X 線回折パターンを示す。図3に示した結果を参照してアニール温度は 800℃から 1000℃の間で 50K ごとの条件で作成した。アニール時間の増加に伴い、CAO の回折

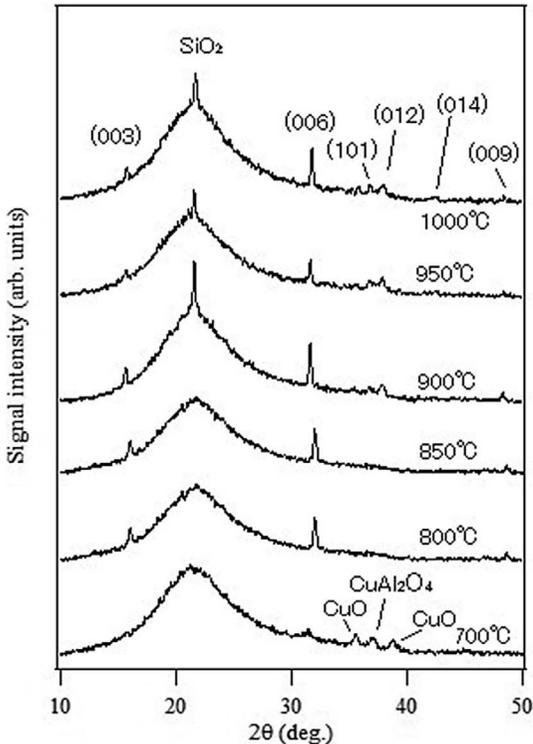


図4 酢酸銅と酢酸アルミニウムを用いて作成した試料のX線回折パターン（アニール時間10時間）

ピークの強度が大きく増大した。すべての試料で c 軸配向、すなわち (003) (006) の信号が観測される一方で、他の面方位のピークの強度は1時間のアニール試料に比べて相対的に減少している。特に 800°C と 850°C の試料においては (003) と (006) 方向の回折ピーク以外ほとんど観測されていない。 $37-38^\circ$ 付近に観測される (101) と (012) 方向のピークはアニール温度の増大に伴ってその強度を増しているが、 c 軸に対する配向性はアニール温度にも依存することを示す結果である。 CuAlO_2 はその結晶構造が図6に示すデラフォサイト構造であり⁽¹²⁾、CuとOで形成される、いわゆるダンベル構造を介して正孔の伝導が行われるとされている。前述の Cu_2O と異なり、 CuAlO_2 においてはこの O-Cu-O の結合はすべて c 軸と平行に存在している。これは本研究で作成された膜を素子材料として使用した場合、膜と垂直方向への電気伝導性は高いが、膜と平行方向、素子としてみた場合の横方向の伝導に優れないと

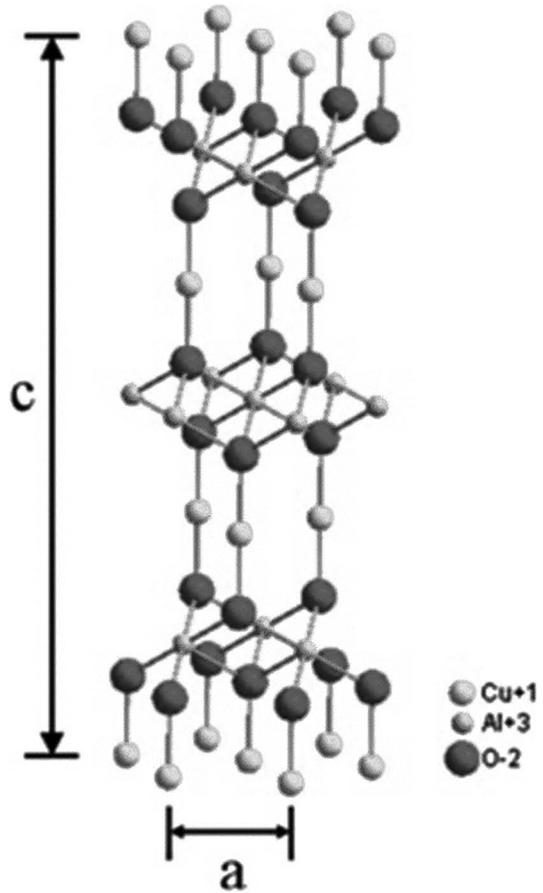


図5 CuAlO_2 の結晶構造（文献12より引用）

いう特性となる可能性を示す結果である。これは横方向の伝導を前提とする電極材料としては著しく不利な特性となる可能性がある。本研究では電気特性の測定は行っていないので、この可能性の検証は行っていない。

図6に図4に示した膜の透過スペクトルの結果を示す。いずれの温度においても可視光波長領域 ($400-800\text{ nm}$) の透過率は低い結果が得られた。CAOの形成が観測されなかった 700°C の試料は CuO の形成を反映して膜の色はほぼ茶色であった。アニール温度 800°C の試料と、 900°C および 1000°C の試料は、可視光線の長波長限界付近の 800 nm では $60-65\%$ 程度、短波長の 400 nm 付近では $10-20\%$ であり、その間の波長領域でも概ね類似した透過率を示しているが、膜の呈色は著しく異なっている。 850°C 以下でアニールした

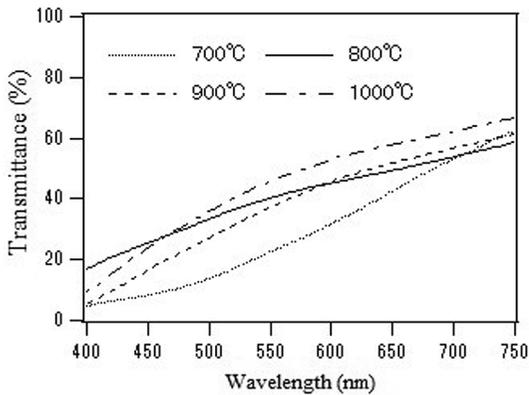
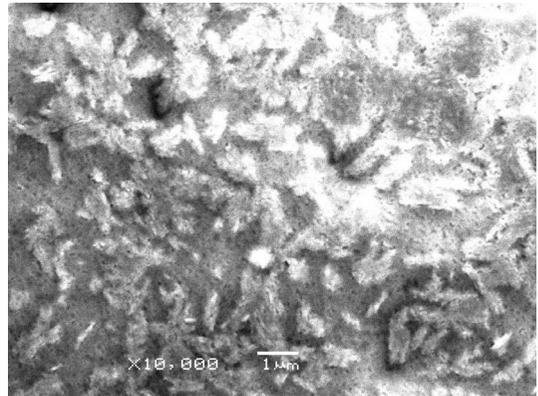


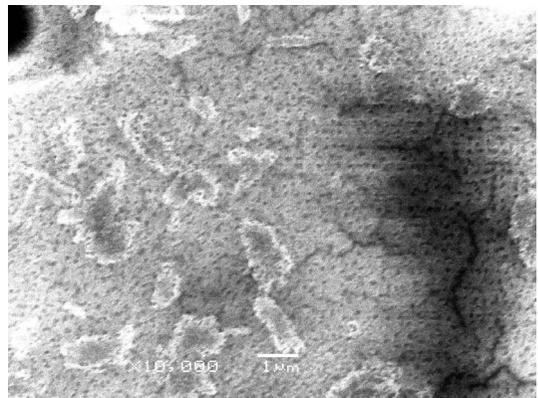
図6 酢酸銅と酢酸アルミニウムを用いて作成した試料の可視光領域の透過スペクトル（アニール時間 10 時間）

試料は全体に茶色を呈しており、これはアルミニウムブトキシドから作成した膜と同様、膜全体に分布した非晶質状態の CuO からの寄与であることが考えられる。一方で 900°C 以上でアニールした試料は白色を呈しており、800°C でアニールした試料のような茶色とは著しく異なる結果であり、またアルミニウムブトキシドをアルミニウム原料とした試料では観測されなかった結果である。白色の膜あるいは粉末は、元来バンドギャップが大きく透明である物質が、構造的な原因で可視光領域の光を散乱して呈する色であることが知られており、低いアニール温度で得られた茶色の膜に比べて透明の膜に近い状態であると考えられる。

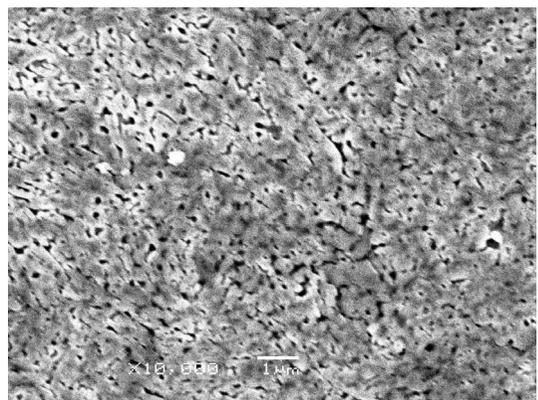
図7に図6の透過スペクトルを測定した試料のうち、900°C でアニールした試料と 1000°C でアニールした試料の走査型電子顕微鏡観察の結果を示す。図には示していないが、800°C でアニールした試料は比較的スムーズな表面状態が観測された。それに対して図7(1)で示す 900°C でアニールした試料の表面には、針状の結晶構造の形成が観測されている。また、図7(2)に示す 900°C でアニールした試料の別の部位では、一面に多孔質構造が確認された。図7(3)に示す 1000°C でアニールした試料では 900°C で観測された多孔質構造がより孔の大きくなった状態で観測された。これらの観測結果から、高温でアニールした試料が呈する白色は、膜の表面に存在する微細な針状結晶構造や多孔質構造による光の散乱によるもので



(a) アニール温度 900°C



(b) アニール温度 900°C



(c) アニール温度 1000°C

図7 酢酸銅と酢酸アルミニウムを用いて作成した試料の走査型電子顕微鏡写真（アニール時間 10 時間）

あると考えられる。この結果は作成された膜はさらなる作成条件の最適化により透明になる可能性があることを示す結果である。また、この電子顕微鏡観察においては CAO の結晶粒界を観測することはできなかった。

4. 結論

銅の原料として酢酸銅 (II) 一水和物、アルミニウムの原料としてアルミニウム-tri-sec-ブトキシド、および二アルミニウム一酸化物四酢酸塩 n 水和物を用いて、ゾルゲル法による透明 p 型半導体 CAO の成膜を行った。双方のアルミニウム材料の成膜において CAO の形成がアニール温度 800°C 以上で X 線回折で観測されたが、成膜の再現性という点で、酢酸アルミニウムを用いた方法がアルミニウムブトキシドによる方法よりも優れた方法であると結論付けた。また酢酸塩を用いた CAO の形成はアニール温度 900°C 以上で試料の外観が、試料全体に分散する非晶質 CuO に起因する茶色から、CAO 表面の構造に起因する白色へと変化することが明らかとなった。本研究で明らかとなった CAO が形成される最低アニール温度 800°C は、安価なガラス基板材料であるソーダライムガラスや珪酸アルミニウムガラスの歪点よりも高い温度であり、現状のままではガラス基板を用いた大面積光学素子への応用は難しいという結果が得られた。

5. 謝辞

本研究は平成 24 年度石巻専修大学研究助成を受けて行われた。ここに謝意を表す。

文献

- (1) S. Ray, R. Banerjee, N. Basu, A. K. Batabyal, A. K. Barna, *J. Appl. Phys.*, **54**, 3497 (1983).
- (2) T. Minami, H. Nanto, S. Takata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, L280 (1984).
- (3) D. Adler, J. Feinleib, *Phys. Rev. B*, **2** 3112 (1970).
- (4) W. Shin, N. Maruyama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L1336 (1999).
- (5) J. Ghijsen, L. H. Tjeng, J. V. Elp, H. Eskes, J. Westerink, G. A. Saatzky, M. T. Czyzyk, *Phys. Rev. B*, **38**, 11322 (1988).
- (6) L. C. Olsen, R. C. Bohara1, M. W. Urie, *Appl. Phys. Lett.*, **34**, 44 (1979).
- (7) H. Kawazoe, H. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, *Nature*, **389** 939 (1997).
- (8) A. N. Banerjee, S. Kundoo, K. K. Chattopadhyay, *Thin Solid Films*, **440**, 5 (2003).
- (9) H. Gong, Y. Wang, Y. Lio, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 3959 (2000).
- (10) M. Ohashi, Y. Iida, H. Morioka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 270 (2002).
- (11) S-J. Liu, H. Wang, J-W. Xu, M-F. Ren, L. Yang, J-H. Ju, *J. Mater. Sci.*, **22**, 666 (2011).
- (12) G. Li, X. Zhu, H. Lei, H. Jiang, W. Song, Z. Yang, J. Dai, Y. Sun, X. Pan, S. Dai, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **53**, 641 (2010).
- (13) Y. Ren, G. Zhao, C. Zhang, Y. Chen, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **61**, 641 (2012).