

## Caracterización estructural y óptica de compósitos ZnO-SiO<sub>x</sub> obtenidos por la técnica Cat-CVD.

López R. \*, Díaz T., García G., Rosendo E., Galeazzi R. y Juárez H.

*CIDS-ICUAP, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla*

*14 sur y Av. San Claudio, Edif. 137, Puebla 72570, Pue. México.*

(Recibido: 17 de enero de 2011; Aceptado: 1 de agosto de 2011)

Se obtuvieron compósitos de óxido de Zinc-óxido de Silicio fuera de estequiométria (ZnO-SiO<sub>x</sub>) por la técnica de depósito químico en fase vapor catalítico (Cat-CVD) a una temperatura de depósito de 950 °C. Los experimentos se llevaron a cabo en el rango de 800-1100 °C. Del análisis por difracción de rayos-X (XRD) y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), se encontró que a 800 °C se obtiene la fase de ZnO pura. Se observó que con el incremento de la temperatura de depósito, la estructura del material comienza a ser dominada por el SiO<sub>x</sub> hasta que solo se obtiene esta fase a 1100 °C. Sin embargo, se encontró que a 950 °C se obtiene el compósito de ZnO-SiO<sub>x</sub>. El cambio gradual de fase se asoció a la re-evaporación de Zinc (Zn) y al incremento en la movilidad superficial de los átomos de silicio (Si) al aumentar la temperatura. Los espectros de fotoluminiscencia (FL) muestran dos bandas de emisión: una desde 450 hasta 700 nm, y otra banda amplia de 600 a 1100 nm aproximadamente. Estas emisiones son relacionadas generalmente con transiciones radiativas debidas a la presencia de vacancias de oxígeno (V<sub>o</sub>) en el ZnO y nanocristales de Si en el SiO<sub>x</sub>.

*Palabras clave:* Compósitos; ZnO-SiO<sub>x</sub>; Cat-CVD; Fotoluminiscencia; XRD

Zinc oxide- non-stoichiometric silicon dioxide (ZnO-SiO<sub>x</sub>) composites were obtained by catalytic chemical vapor deposition (Cat-CVD) technique at 950 °C. The experiments were carried out in the range of 800-1100 °C. From X-ray diffraction (XRD) and Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) analyses, we found that pure ZnO phase is obtained at 800 °C. It was observed that increasing deposit temperature, the structure of deposited material is beginning to be dominated by SiO<sub>x</sub> until to 1100 °C, single amorphous SiO<sub>x</sub> phase is obtained. However, it was found an intermediate temperature (950 °C) to obtain ZnO-SiO<sub>x</sub> composite. The gradually phase shift was attributed to both zinc (Zn) re-evaporation, and increased surface mobility of silicon (Si) atoms. Photoluminescence (PL) spectra showed two emission bands: one from 450 until 700 nm, and the other, a broad band from 600 to 1100 nm approximately. These emissions are generally related with oxygen vacancies (V<sub>o</sub>) in ZnO and Si nanocrystals in SiO<sub>x</sub>.

*Keywords:* Ccomposite; ZnO-SiO<sub>x</sub>; Cat-CVD; Photoluminescence; XRD

### 1. Introducción

El estudio de materiales compósitos consistentes de al menos dos fases ha atraído la atención de diversos grupos de investigación desde el punto de vista fundamental y práctico. Las propiedades físicas macroscópicas de los compósitos pueden ser combinadas para producir materiales con la respuesta deseada [1]. Estos materiales tienen un amplio potencial en varias aplicaciones en la industria debido a sus excelentes propiedades como su alta dureza, buena estabilidad química y baja densidad volumétrica. En el área de la electrónica, los compósitos son candidatos para ser utilizados en aplicaciones como celdas solares [2], sensores de gases [3], etc. El depósito de compósitos puede lograrse utilizando diferentes técnicas de depósito y diversos precursores. La técnica Cat-CVD, llamada comúnmente CVD de alambre caliente (hot wire CVD), es un método de depósito que se basa en la descomposición térmica de los materiales o gases reactantes mediante un elemento catalizador (alambre o filamento caliente). La técnica Cat-CVD se ha implementado para el depósito de diversos materiales [4-7] ya que presenta ciertas ventajas como una alta razón de

depósito, bajo costo, y la buena calidad cristalina que presentan las películas generalmente.

El ZnO es un compuesto semiconductor que posee un diagrama de bandas de transición directa. Este material ha sido muy estudiado para aplicaciones electrónicas como sensores de gases [8], diodos emisores de luz [9], fotodetectores [10], etc. Sin embargo, actualmente la tecnología de este compuesto semiconductor no está perfectamente desarrollada debido a algunos inconvenientes como la dificultad para obtener películas de ZnO tipo-p. Debido a esto, se ha buscado como alternativa la obtención de aleaciones o compósitos basados en ZnO. En este sentido, se ha encontrado que estos materiales presentan nuevas propiedades en relación a las que el ZnO muestra en forma individual [11-13]. El Si por su parte es el material más utilizado en el área de la microelectrónica, sin embargo, su diagrama de bandas de transición indirecta ha limitado su uso en aplicaciones optoelectrónicas. Desde hace algunos años se han realizado diversos estudios con el fin de encontrar alternativas para el uso de Si como emisor de luz [14, 15]. En particular, el Si poroso (SP) [16] y el SiO<sub>x</sub> [17] han sido considerados como opciones en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos basados en la tecnología de Si. En este trabajo se presenta el primer

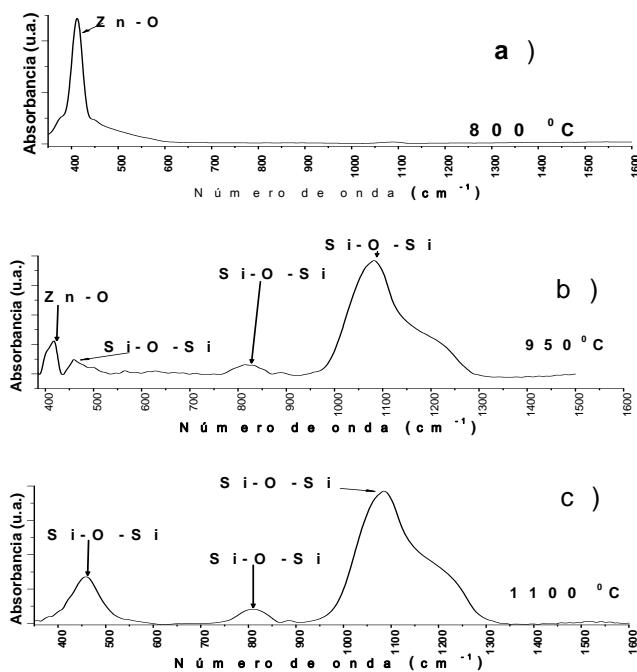


Figura 1. Espectro de absorbancia por FTIR del material obtenido por la técnica Cat-CVD a temperaturas de depósito de: a) 800 °C, b) 950 °C, y c) 1100 °C.

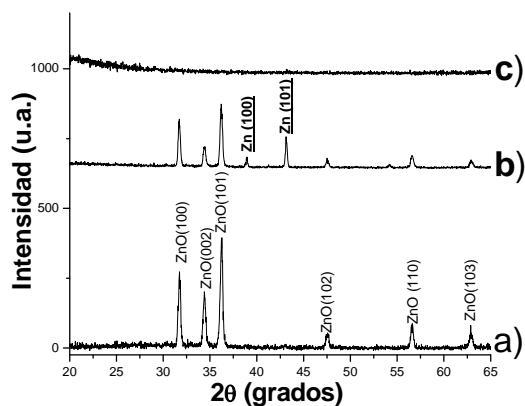


Figura 2. Espectro de XRD del material obtenido por la técnica Cat-CVD a temperaturas de depósito de: a) 800 °C, b) 950 °C y c) 1100 °C.

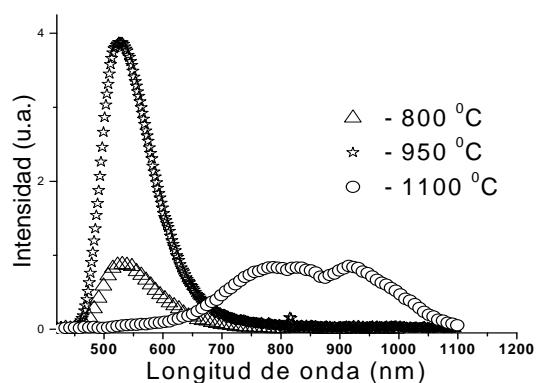


Figura 3. Espectro de FL del material obtenido por la técnica Cat-CVD a temperaturas de depósito de: 800 °C, 950 °C, y 1100 °C.

reporte en la obtención de compósitos de ZnO-SiO<sub>x</sub> por la técnica Cat-CVD. Para la formación del compósito, se emplean únicamente fuentes sólidas de ZnO y SP como precursores. Aunque los experimentos se realizaron en un rango de temperatura de 800-1100 °C, los compósitos ZnO-SiO<sub>x</sub> fueron obtenidos únicamente a una temperatura de depósito de 950 °C.

## 2. Detalles experimentales

Se empleó la técnica Cat-CVD para obtener compósitos de ZnO-SiO<sub>x</sub>. Como materiales de partida se utilizaron fuentes sólidas de SP y ZnO. Se usó hidrógeno molecular (H<sub>2</sub>) como gas reactante. Las fuentes de SP (2 cm<sup>2</sup>) se obtuvieron por ataque electroquímico a obleas de Si cristalino [18]. La fuentes sólidas de ZnO se fabricaron comprimiendo polvo de ZnO (Baker) en una prensa pastilladora. La masa individual de cada pastilla de ZnO fue de 0.27 g. Se usaron obleas (2 cm<sup>2</sup>) de silicio cristalino tipo-p con orientación (100) y resistividad  $\rho = 40 \Omega\text{-cm}$  como substratos. Los substratos fueron previamente sometidos a un proceso de limpieza tipo RCA. El proceso se llevó a cabo a presión atmosférica con un flujo de H<sub>2</sub> (100 sccm) a través de un tubo de cuarzo de 6 cm de diámetro y 35 cm de longitud. Se aplicó un voltaje alterno de 83.4 V para calentar el filamento de tungsteno a 2000 °C con el fin de elevar la temperatura del substrato y disociar térmicamente el H<sub>2</sub> para obtener hidrógeno atómico altamente reactivo [19] capaz de descomponer las fuentes sólidas en precursores gaseosos. La temperatura del filamento se caracterizó utilizando como referencia los valores reportados de resistividad contra temperatura del tungsteno [20]. Las fuentes sólidas de SP y ZnO se colocaron 2 mm por debajo del filamento. La posición del substrato se varió a 4, 6, y 8 mm con respecto al filamento para obtener una temperatura de depósito de 800, 950, y 1100 °C respectivamente. Los tiempos de depósito para la obtención de compósitos de ZnO-SiO<sub>x</sub> fueron de cinco minutos en cada uno de los procesos. Los espectros de absorbancia por FTIR se obtuvieron en un espectrómetro Bruker 22 con un láser de 633 nm y una potencia de 2 mW; El rango de medición fue de 400 a 1600 cm<sup>-1</sup>. Para la caracterización estructural por XRD se usó un difractómetro marca Bruker D8 Discover con radiación Cu  $\text{K}\alpha$  (1.5418 Å). Para la caracterización por FL se empleó un láser con longitud de onda de 405 nm y una potencia de 40 mW; el rango de longitud de onda del monocromador fue de 400-1100 nm.

## 3. Resultados y discusión

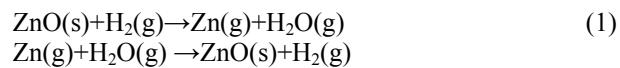
En la Figura 1 se presenta el espectro de absorbancia por FTIR de las muestras depositadas a 800, 950, y 1100 °C. La muestra obtenida a 800 °C exhibe una banda de absorción intensa en 410 cm<sup>-1</sup> correspondiente al modo de tensión del enlace Zn-O [21, 22], además, no se observan bandas correspondientes a otros enlaces en este espectro. En la muestra depositada a 950 °C, la intensidad de la

banda de absorción del enlace Zn-O disminuye y adicionalmente se observan los tres modos vibracionales del  $\text{SiO}_x$  en 458, 813, y  $1086\text{ cm}^{-1}$ [23]. Finalmente, en el espectro de la muestra crecida a  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  el enlace Zn-O desaparece completamente y solo se observan las bandas de absorción del  $\text{SiO}_x$ . En reportes recientes [24] la temperatura mínima encontrada experimentalmente para el depósito de  $\text{SiO}_x$  por Cat-CVD es de  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . El fenómeno al que se atribuye la ausencia del  $\text{SiO}_x$  a menores temperaturas, es la nucleación en fase gaseosa de los precursores. Sin embargo, tomando como referencia los experimentos realizados en este trabajo y considerando el espectro de absorbancia de la Figura 1, se observa que no existe la presencia del  $\text{SiO}_x$  en la estructura del material depositado a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Dos fenómenos complementarios pueden inhibir la formación del  $\text{SiO}_x$  para obtener el compósito. Por un lado, las especies en fase vapor de Zn producidas en la fuente sólida de ZnO son transportadas hacia el substrato donde se adsorben en la superficie. A  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  muchos de estos átomos pueden nuclear y permanecer en fase líquida (punto de ebullición del Zn,  $907\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Esta relativa estabilidad puede favorecer la migración de estas especies para que se sitúen en los lugares adecuados y nucleen con oxígeno (O) formando el enlace Zn-O. Por otro lado, tomando en cuenta la movilidad superficial de las especies, la temperatura del substrato puede no ser suficiente para activar la reacción de Si con O y producir enlaces Si-O-Si. Con el incremento de la temperatura de depósito, la aparición de los modos de vibración del  $\text{SiO}_x$  y la gradual disminución de enlaces Zn-O sugiere una competencia entre las especies precursoras para la formación de una estructura en particular. Los enlaces Zn-O y Si-O-Si presentes en la muestra crecida a  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  demuestran un equilibrio entre las reacciones superficiales para la formación de un material compósito. Finalmente, a  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  la inestabilidad de la reacción superficial del Zn originada por su bajo punto de ebullición puede conducir a la re-evaporación de las especies de Zn lejos del substrato [25]. Además, la movilidad de los átomos de Si adsorbidos se incrementa. Con estos dos efectos se inhibe la formación de ZnO a  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se favorece la generación de un número mayor de enlaces entre el Si y el O que dan lugar al crecimiento de  $\text{SiO}_x$  puro.

En la Figura 2 se presentan los espectros XRD de las muestras depositadas a  $800$ ,  $950$ , y  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En el espectro de la muestra depositada a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  se observan varios picos de difracción en  $2\theta = 31.75$ ,  $34.45$ ,  $36.37$ ,  $47.50$ ,  $56.60$ , y  $62.88^{\circ}$  correspondientes a las orientaciones (100), (002), (101), (102), (110), y (103) respectivamente, de la estructura hexagonal tipo wurtzita de ZnO (ICDD-36-1451)[26]. En el difractograma de la muestra obtenida a  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$  se siguen observando las orientaciones cristalográficas de ZnO además de dos picos situados en  $2\theta = 39.05$  y  $43.14^{\circ}$  pertenecientes a Zn metálico (ICDD-04-0831)[26]. La presencia del Zn metálico y la disminución en la intensidad relativa de los picos del ZnO sugieren la pérdida parcial de la calidad cristalina del ZnO al

incrementarse la temperatura de depósito. Consecuentemente, la desaparición de los picos en el difractograma de la muestra depositada a  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  indica la ausencia de ZnO cristalino a esta temperatura. De estos resultados y considerando el espectro de absorbancia (Figura 1) de la muestra depositada a  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se observa que el  $\text{SiO}_x$  presente dentro de la estructura de estas muestras es de tipo amorfo.

La pérdida gradual de la calidad cristalina del ZnO conforme se incrementa la temperatura de depósito puede estar relacionada con varios fenómenos. Uno es el efecto del  $\text{H}_2$  sobre el material en crecimiento. A. Djelloul *et al.* reportaron el depósito de películas de ZnO por CVD utilizando  $\text{H}_2$  como gas reactante [27]. La reacción propuesta por estos autores se da como sigue:



Como se puede ver en la ecuación (1), el  $\text{H}_2$  reacciona con la fuente sólida de ZnO produciendo los precursores gaseosos que dan lugar al depósito del material. Sin embargo, partiendo de la misma ecuación, las especies de  $\text{H}_2$  del ambiente pueden interactuar con el ZnO que se ha formado sobre el substrato rompiendo enlaces y generando defectos en su estructura. Conforme la temperatura de depósito aumenta (la distancia entre el substrato y el filamento disminuye), la superficie del substrato es expuesta a una región en donde las especies de  $\text{H}_2$  tienen mayor energía cinética debido a que en el filamento es donde se activa térmicamente el  $\text{H}_2$ . Esta configuración puede originar una mayor interacción entre el ZnO en crecimiento y las especies de  $\text{H}_2$ . Como consecuencia el número de defectos en la estructura del ZnO aumenta y su calidad cristalina se deteriora gradualmente hasta que se pierde (difractograma del material depositado a  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Por otro lado, al aumentar la temperatura de depósito la movilidad superficial de las especies de Si también se incrementa. Por lo tanto, la probabilidad de nucleación entre el Si adsorbido y el O aumenta. De esta forma, la concentración de O disponible decrece y algunos átomos de Zn nuclean sobre la superficie del substrato formando cristales de este metal (difractograma de la muestra depositada a  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Finalmente, como se comentó anteriormente, a  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  la mayoría de los átomos de Zn son re-evaporados y la movilidad superficial de los átomos de Si aumenta. Estos dos fenómenos favorecen el crecimiento de la estructura de  $\text{SiO}_x$  inhibiendo la formación del compósito con ZnO.

En la Figura 3 se presenta el espectro de FL de las muestras depositadas a  $800$ ,  $950$ , y  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Se puede observar una banda de emisión centrada en  $530\text{ nm}$  en el espectro de la muestra depositada a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Esta emisión en la región visible se atribuye generalmente a transiciones radiativas en el ZnO que son originadas por la presencia de defectos intrínsecos como  $\text{V}_o$  (2.42 eV) [28, 29], Zn intersticial (2.33 eV) [30, 31], vacancias de Zn (2.35

eV)[32], antisitios de oxígeno (2.38 eV) [33], etc. El mecanismo exacto al que se asocia la emisión en la región verde del espectro visible permanece como tema de discusión, sin embargo, muchos grupos de investigación concuerdan en que el defecto causante son las  $V_o$  [34-38]. Durante el proceso, la generación de  $V_o$  en el ZnO que se ha formado sobre el substrato puede ser inducida principalmente por la desorción de O provocada por las especies de hidrógeno presentes en el ambiente de crecimiento [39]. En el compósito depositado a 950 °C el máximo de la emisión permanece en la región verde, lo que sugiere el dominio de los mismos centros de recombinación. Esto puede descartar la contribución del  $SiO_x$ , ya que este óxido depositado en temperaturas similares por Cat-CVD muestra generalmente una banda de FL con máximo en longitudes de onda mayores [23]. La ausencia de la contribución del  $SiO_x$  puede surgir debido a que en un compósito existe una gran cantidad de fronteras de grano por la coexistencia de las dos fases. Se sabe que las fronteras de grano actúan como centros de recombinación no radiativos y probablemente los centros de recombinación del  $SiO_x$  se ven afectados por la presencia de estas regiones. Por otra parte, en este mismo espectro se observa un incremento notable en la intensidad de la banda de FL, si se considera la magnitud de la emisión en el espectro visible como una medida de la concentración de  $V_o$  [40], esto sugiere la presencia de un mayor número de  $V_o$  en la estructura del ZnO, el cual forma parte del compósito. El aumento de  $V_o$  puede originarse porque a mayor temperatura de depósito la energía cinética de las especies de  $H_2$  se incrementa y de esta forma se provoca una mayor desorción de O. En el espectro de la muestra crecida a 1100 °C se observa una banda amplia desde 600 a 1100 nm aproximadamente. Conociendo que no se forma ZnO a esta temperatura, la contribución de la emisión debe venir del  $SiO_x$ . Se sabe que el  $SiO_x$  presenta una banda ancha de FL en el espectro visible cuando dentro de la matriz del óxido se forman cristales de tamaño nanométrico [41]. En trabajos anteriores, se ha mencionado que estos nanocrystales de Si pueden producir transiciones radiativas en el espectro visible por efectos cuánticos y defectos generados en la interface con el  $SiO_x$  [17, 23, 41].

#### 4. Conclusiones

Se empleó la técnica Cat-CVD con el propósito de obtener compósitos de ZnO- $SiO_x$  en un rango de temperatura de 800-1100 °C. A 800 °C la estabilidad de la reacción superficial del ZnO y la baja movilidad superficial de los átomos de Si favorecen la formación del ZnO puro. El espectro de FL de esta muestra presentó una banda de emisión en la región verde del espectro visible, la cual se asoció al efecto de la reducción del  $H_2$  sobre el ZnO en crecimiento. Al realizar el depósito a 950 °C se encontró un equilibrio entre las reacciones superficiales del Zn y el O y el Si y el O, resultando en la formación de un compósito de ZnO- $SiO_x$ . A este respecto, la emisión de FL

debió mostrar un espectro combinado por la contribución individual de los compuestos presentes, sin embargo, solo se obtuvo la emisión relacionada con el ZnO. Finalmente, al realizar el depósito a 1100 °C, la re-evaporación de Zn y el incremento en la movilidad superficial de las especies de Si inhibieron la formación del ZnO para formar el compósito y solo se obtuvo la estructura de  $SiO_x$ . De esta forma, la emisión obtenida en el espectro visible de FL se asocia a los mecanismos de recombinación originados en la estructura de  $SiO_x$ . El control de la característica del compósito ZnO- $SiO_x$  permitiría sintonizar el índice de refracción del material, resultado útil en la obtención de estructuras multicapa como reflectores de Bragg y filtros de Fabry-Perot.

#### Referencias

- [1]. J. M'Peko, D. Spavieri, C. Da Silva, C. Fortulan, D. de Souza, M. de Souza, *Sol. State Ion.* **156**, 56 (2003).
- [2]. S. Ito, Y. Makari, T. Kitamura, Y. Wadab, S. Yanagida, *J. Mater. Chem.* **14**, 385 (2004).
- [3]. Z. Sun, X. Zhang, N. Na, Z. Liu, B. Han, G. An, *J. Phys. Chem. B* **110**, 13410 (2006).
- [4]. H. Matsumura, H. Untemoto, A. Masuda, *J. non-Cryst. Solids* **338**, 19 (2004).
- [5]. T. Iida, R. Koie, T. Masuda, H. Ueno, S. Nonomura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 035509 (2009).
- [6]. S. Asari, T. Fujinaga, M. Takagi, M. Hashimoto, K. Saito, M. Harada, M. Ishikawa, *Thin Solid Films* **516**, 541 (2008).
- [7]. H. Matsumura, A. Masuda, H. Untemoto, *Thin Solid Films* **501**, 58 (2006).
- [8]. M. Suchea, S. Christoulakis, K. Moschovis, N. Katsarakis, G. Kiriakidis, *Thin Solid Films* **515**, 551 (2006).
- [9]. T. Soki, Y. Hatanaka, D. C. Look, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3257 (2000).
- [10]. S. Liang, H. Sheng, Y. Liu, Z. Huo, Y. Lu, H. Shen, *J. Cryst. Growth* **225**, 110 (2000).
- [11]. Z. Bo, L. Q. Shang, Q. H. Xia, Z. Ning, *Chin. Phys. Lett.* **23**, 1299 (2006).
- [12]. U. Pal, J. Garcia-Serrano, *Solid State Commun.* **111**, 427 (1999).
- [13]. H. He, Y. Wang, Y. Zou, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, 2972 (2003).
- [14]. S. S. Jyer, Y. H. Xie, *Science* **260**, 40 (1993).
- [15]. L. T. Canham, *Mater. Res. Bull.* **18**, 22 (1993).
- [16]. L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
- [17]. F. Iacona, G. Franzo, C. Spinella, *J. Appl. Phys.* **87**, 1295 (2000).
- [18]. G. García, T. Díaz, H. Juárez, E. Rosendo, *Opt. Mat.* **29**, 51 (2006).
- [19]. S. J. Harris, A. M. Weiner, *J. Appl. Phys.* **74**, 1022 (1993).
- [20]. C. Smithells, *Metals Reference Book*, Vol. 1, Ed. Butterworths (London, 1949) p. 689.
- [21]. H. He, F. Zhuge, Z. Ye, L. Zhu, B. Zhao, J. Huang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, 2339 (2006).
- [22]. Z. Wang, H. Zang, L. Zhang, J. Yuan, S. Yan, C. Wang, *Nanotech.* **114**, 11 (2003).
- [23]. P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, 689 (1986).
- [24]. A. Coyopol, G. García, T. Díaz, E. Rosendo, H. Juárez, *Sup. y Vacío* **23**, 147 (2010).

- [25]. S. Baik, J. H. Jang, C. H. Lee, W. Y. Cho, K. S. Lim, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3516 (1997).
- [26]. ICDD, Powder Diffraction File, in: W. F. McClune (Ed.), International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA 19073-3272 USA, 2006.
- [27]. A. Djelloul, R. A. Rabadanov, *Turk. J. Phys.* **28**, 309 (2004).
- [28]. Y. Prosanov, A. A. Politov, *Inorg. Mater.* **31**, 663 (1995).
- [29]. K. Vanheusden, W.L. Warren, C.H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigtland, B. E. Gnade, *J. Appl. Phys.* **79**, 7983 (1996).
- [30]. M. Liu, A. H. Kitai, P. Mascher, *J. Lumin.* **54**, 35 (1992).
- [31]. E. G. Bylander, *J. Appl. Phys.* **49**, 1188 (1978).
- [32]. T. Moe, B. G. Svensson, A. Yu, P. Klason, Q. X. Zhao, M. Willander, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 262112 (2006).
- [33]. B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 943 (2001).
- [34]. J. S. Kang, H. S. Kang, S. S. Pang, E. S. Shim, S. Y. Lee, *Thin Solid Films* **443**, 5 (2003).
- [35]. D. M. Hofmann, D. Pfisterer, J. Sann, B. K. Meyer, R. T. Zaera, V. M. Sanjose, T. Frank, G. Pensl, *Appl. Phys. A* **88**, 147 (2007).
- [36]. F. H. Bo, Y. S. Yan, Z. P. Feng, W. H. Yuan, L. X. Lin, J. C. Mei, Z. Q. Sheng, C. Y. Hai, W. Z. Guo, *Chin. Phys. Lett.* **24**, 2108 (2007).
- [37]. P. K. Samanta, S. K. Patra, P. R. Chaudhuri, *Int. J. Mater. Sci.* **4**, 239 (2009).
- [38]. J. Iqbal, B. Wang, X. Liu, D. Yu, B. He, R. Yu, *New J. Phys.* **11**, 063009 (2009).
- [39]. H. H. Kung, *Transition Metal Oxides*, Vol. 45, 1st ed. (Netherlands, Amsterdam, 1989) p. 93.
- [40]. Y. Kim, S. Kang, *J. Phys. Chem. B* **114**, 7874 (2010).
- [41]. T. Díaz, G. García, A. Coyopol, E. Rosendo, H. Juárez, *Mater. Sci. Forum* **636**, 444 (2010).