ڒۅٙۿۺ فيرنيک

مجلهٔ پژوهش فیزیک ایران، جلد ۱۸، شمارهٔ ۲، تابستان ۱۳۹۷

ساخت لایههای نازک نانو ساختار ۳۰۵_{۰ ۲}۰ TiO تهیه شده به روشهای باریکهٔ الکترونی و سل ژل به عنوان حسگر اتانول

نرگس بیگ محمدی (^{د ۲}، غضنفر میرجلیلی ⁽ و هادی ملکی^۲

۱. دانشکدهٔ علوم پایه، دانشگاه یزد ۲. پژوهشگاه علوم و فنون هستهای، سازمان انرژی اتمی، تهران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۵/۰۶/۲۸ ؛ دریافت نسخهٔ نهایی: ۱۳۹۶/۰۹/۱۶)

چکیدہ

لایههای نازک نانوساختار ۲ior-SnO بر روی زیرلایهٔ شیشه به روشهای باریکهٔ الکترونی و سل ژل ساخته شدند. خواص ساختاری سطح، مورفولوژی و عبوراپتیکی لایهها توسط پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و بینابسنج UV/VIS/NIR انجام پذیرفت. ضخامت لایههای نازک کمتر از ۳۰۰ نانومتر اندازه گیری شد. اندازهٔ دانهها در روش باریکهٔ الکترونی ۲۰ و در روش سل ژل ۳۰ نانومتر تخمین زده شد. خواص حسگری لایههای نازک نانوساختار در حضور گاز اتانول با آهنگ های شارش ۲۴۰۰ در روش سل ژل خاصیت کردی در می سازی بررسی شد. در هردو روش، با افزایش شارش گاز خاصیت حسگری افزایش یافت اما در روش سل ژل خاصیت حسگری به دلیل نقص های شبکه و محدودیت مناطق حسگری اندکی کمتر مشاهده شد.

واژههای کلیدی: لایهٔ نازک نانوساختار TiO_r-SnO، باریکهٔ الکترونی، سل ژل، حسگر اتانول

۱. مقدمه

شناسایی گازهای سمی و قابل اشتعال موضوعی مهم در محیط اطراف است. لایه های نازک نیمه رسانای اکسید فلزی به دلیل وابستگی رسانایی الکتریکی آنها به گازهای محیطی مانند اکسیژن، مونوکسیدکربن، اکسید نیتروژن و... به عنوان حسگرهای گازی قابل استفاده هستند [۱]. ترکیبات نانوساختار با نسبت سطح به حجم بالا از حساسیت خوبی برخوردار می باشند، زیرا فعالیت حسگری یک اندرکنش

اکسایشی- کاهشی بین گاز هدف و اکسیژن باردار جذب شده روی سطح است [۲]. یکی از بیشترین فعالیتها در زمینهٔ تحقیقات حسگری گاز،کشف مواد جدید به منظور هموارکردن راه برای افزایش خواص حسگری میباشد. در این میان اکسیدهای نیمهرسانا به دلیل داشتن خواص فیزیکی مناسب به عنوان حسگر گاز گزینهٔ مناسبی هستند [۳]. همچنین یک نیمهرسانا با گاف انرژی بالا به دلیل کاربردهای متنوع مانند لایه نشانی اپتیکی، سلولهای فوتوالکتروشیمی

حساس، حسگر گـازی و... یـک موضـوع موردعلاقـه بـرای تحقیق بوده است.

SnOr یک نیمهرسانای نوع n بـا جاهـای خـالی اکسـیژن و ۲۰ Sn بینابینی میباشد. در نتیجـهٔ خـواص اپتیکـی، الکتریکـی و ساختاری با پایداری شیمیایی خوب، دی اکسید قلع را به عنوان یک حسگر گاز و داشتن حساسیت بالا، قطعه ایتـوالکترونیکی و جمع کنندهٔ (کلکتور) خورشیدی مورد توجه میسازد [۴]. TiO میان همه اکسیدهای نیمهرسانا بیشترین پایداری شیمیایی را به خصوص در محیط های خشن و دمای بالا از خود نشان میدهد و از این رو مورد توجه ویژه قرارگرفته است. همچنین لایه تیتانیوم به علت خصوصیات نیمهرسانایی خاص، برای ساخت حسگرهای گازی و سرامیک متخلخل و حسگرهای رطوبت استفاده میشود. به نظر میرسد ترکیب TiOr با SnOr خصوصیات بهتری نسبت به هر دو حسگر داشته باشـد [۵، ۶]. لایهٔ نازک نیز خواص حسگری بهتری نسبت به تیتانیوم تنها دارد [٧]. حسگرهای لایهٔ نازک دارای حساسیت بالا، هزینهٔ ساخت پایین و مصرف توان پایین در مقایسه با حسگرهای پلی کریستال متخلخل دارد [۸]. سیستم های اکسیدهای ترکیبی می تواند به عنوان موادی حساس به گاز استفاده شوند [۹]. خواص لایههای نازک به شدت تحت تأثیر روش ساخت است [۴]. نوع لایه نشانی و شرایط انجام آن بـر مورفولـوژی سـطح، ریزساختار و آهنگ شارش نقص های لایهٔ نازک مؤثر است [۸]. این لایهها به وسیلهٔ روش های سل ژل، تف جوشی، کندوپاش يونى، كندوپاش باريكهٔ الكترونى، تبخير و CVD توليد مىشوند [۱، ۸]. فرایند سل ژل فواید بسیار زیادی مانند همگنی بسیار بالا، قابلیت کنترل ضخامت، لایه نشانی روی سطوح بزرگ و پیچیده و مقرون به صرفه بودن در مقایسه با روش های دیگر دار د [۱].

حسگر بخار اتانول به این دلیل در میان حسگرهای گازی مهم است که می توان از آن در پزشکی و صنایع غذایی مانند آزمونهای تنفسی و الکل در رانندگان و نظارت بر ترکیب شیمیایی مواد و ... استفاده کرد [۹]. حسگری گاز نیمهرساناها بر مبنای تغییرات کاهشی در راستای مرزدانههای

لایه در حضور کاهش یا اکسایش گازها است که منجر به تغییر انرژی برای حامل های بار آزاد می شود. حساسیت حسگرهای لایهٔ نازک نانوکریستالی تحت تأثیر کاهش اندازهٔ ذره است که با نسبت سطح به حجم رابطهای معکوس دارد، در نتیجه حساسیت افزایش می یابد، همچنین توپولوژی تخلخل لایه نیز مهم است که تأثیر زیادی روی رفتار حسگری گاز دارد. در بحث حسگری گاز سه نکتهٔ اصلی حائز اهمیت است: (۱) خاصیت حسگری حسگر توسط سطح پایه ریزی می شود، (۲) تغییر مقاومتی به وسیله نمونه ها و مقادیر اکسیژن جذب شده روی سطح حسگر کنترل می شود، (۳) اکسیژن جذب شده می تواند الکترون ها را از سطح گرفته و به شکل های متنوع از یون های اکسیژن به صورت زیر بیان شود [۳]:

۲. روش انجام آزمایش

لایههای نازک ۲۰۵۲-۲۵۰۲ به روش های باریکهٔ الکترونی و سل ژل بر روی زیرلایههای شیشهای از جنس سودالایم لایه نشانی شدند. قرص های ۲۵۲-۲۵۲ به عنوان چشمه در یک خلأ حدود ^۵-۱×۵/۱ تور در محفظه لایه نشانی قرار گرفتند. دمای نمونهها در طی فرایند ۱۷۰ درجه سانتی گراد در نظر گرفته شد. آهنگ لایه نشانی برابر ۱۳۳۶ /۰ بود. ضخامت لایههای نازک حدود ۱۰۳ ناومتر توسط ضخامت سنج کریستال کوارتز اندازه گیری شد. بعد از لایه نشانی همه نمونهها در دمای ۲۰۳ درجه سانتی گراد با آهنگ افزایش دمایی ۳۰۳ به مدت ۲ ساعت تحت فرایند بازپخت قرار گرفتند.

شرایط و مواد مورد استفاده در لایه نشانی به روش سـل ژل به قرار زیر بود:



شکل ۱. دیاگرام فرایند برای تولید لایهٔ نازک TiO_r-SnO_r به روش سل ژل.



شکل ۲. الگوی پراش پرتو ایکس لایههای نازک ۲iO_r-SnO_r در دماهای ۴۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتی گراد در روش سل ژل (a,b) و ۴۰۰ درجـهٔ سانتی گراد در روش باریکهٔ الکترونی (c).

دقیقه خشک شدند. سپس همهٔ نمونه ها در دمای ۴۰۰ و ۵۰۰ درجه سانتی گراد تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. ضخامت لایه ها حدود ۳۰۰ نانومتر توسط دکتک^۱ تخمین زده شد. دیاگرام فرایند در شکل ۱ نشان داده شده است.

۳. خواص ساختاری

به منظور مطالعهٔ مورفولوژی و خواص بلوری لایههای نازک TiOr-SnOr بر روی زیرلایهٔ شیشه از تکنیکهای XRD و SEM بهره گرفته شد. شکل۲ الگوی پراش پرتو ایکس لایههای نازک ساخته شده به روش سل ژل در دماهای ۴۰۰ و برای تهیه محلول ۲۸۵۶ ابتدا ۲/۵ گرم ۲۲۲۰-۲۱۵۳ در ۲۸/۵۶ میلی لیتر اتانول حل شد. به همین ترتیب، محلول ۲۵٫۲ با مخلوط کردن ۷ میلی لیتر تیتانیوم تترا ایزو پرو پیل (TTIP) و ۱/۵ میلی لیتر اتانول، ۲۸ میلی لیتر اسید نیتریک، ۱/۳۲ میلی لیتر ۲۸۰۵ میلی لیتر آب ID به دست آمد. سپس محلول های ۲۵۱۲ و ۲۵۰۲ به مدت ۲۴ ساعت در اتمسفر قرار گرفتند. بعد از آن به مدت ۱ساعت با ماعت زمان پیرسازی در نظر گرفته شد. لایه ها روی زیرلایه شیشهای سودالایم با آهنگ لایه نشانی ۱۰ min ۱۰ ساعت، ساخته غوطه وری که یکی از روش های متداول در سل ژل است، ساخته شدند. لایه ها در اتمسفر در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۵



شکل ۳. تصاویر SEM لایههای ۲iO_r-SnO_r ساخته شده به روش باریکه الکترونی (a) و سل ژل (b).

درجهٔ سانتی گراد است. قسمت c الگوی پراش پرتو ایکس لایهٔ نازک آماده شده به روش باریکهٔ الکترونی در دمای بازپخت دمای ۲۰۰۰ درجه میباشد. طبق شکل لایه ها در روش سل ژل در دمای ۲۰۰۰ درجه آمورف بودند. به همین دلیل یک افزایش دمای ۱۰۰ درجه روی لایه ها (با توجه به محدودیت دمای قابل اعمال روی زیرلایه) اعمال شد. در شکل درجه کریستالی با افزایش دما از ۲۰۰۰ به ۵۰۰ درجه سانتی گراد بهبود یافت. جهت افزایش دما از ۲۰۰۰ به ۵۰۰ درجه سانتی گراد بهبود یافت. جهت ترجیحی در راستای صفحهٔ (۱۱۰) در هر دو روش وجود داشت. طیف XRD لایه ها توافق خوبی با داده های پراش داشت. طیف JCPDS و (۲۲۵–۲۱) برای روتایل TiOr دارد.

طبق رابطهٔ شرر که در آن *β* طول موج پرتو ایکس، B پهنای قله در ارتفاع نیم بیشینه و *θ* زاویهٔ پراش است [۱۰]. $D=\frac{\langle \langle \wedge \wedge \rangle \rangle}{BCos\theta}$ میانگین اندازهٔ دانه برابر ۲۰ و ۳۰ نانومتر به ترتیب برای روش های باریکهٔ الکترونی و سل ژل تخمین زده شد. در روش باریکهٔ الکترونی به دلیل بهبود اندازهٔ دانهٔ چگالی مرزدانهها کمتر از وقتی است که لایههای نازک به روش سل ژل تهیه می شدند. این بهینهسازی ساختاری نقش مهمی در بهبود یا بهینه کردن خاصیت حسگری حسگرهای ۲۰۵۲ تزریق شده با ۲۰۵۲ دارد. در حسگر گاز، اندازهٔ کوچک دانه به طور گسترده فعالیت سطحی را افزایش داده و با افزایش مناطق سطحی یونهای

اكسيژن بيشتري جذب ميكند [١١].

مورفولوژى نمونهها توسط ميكروسكوپ الكتروني روبشي SEM گرفته شد. شکل ۳ تصاویر سطح لایههای نازک به روش باریکهٔ الکترونی در دمای بازیخت ۴۰۰ و سل ژل در دمای ۵۰۰ درجهٔ سانتی گراد را نشان میدهد. مورفولوژی و ناهمواری سطح لایه های نازک به وضوح متفاوت است. در شکل ۳ قسمت a قرارگیری ذرات به گونهای است که منافذی بین ذرات ایجاد شده است و ذرات به صورت چندتایی کنار هم تشکیل یک ذرهٔ واحد با ابعاد بزرگتر و دارای تخلخل بیشتر را دادهاند. طبق شکل منافذ مذکور در سطح لایه توزیع شده است. این منافذ مکان های مهمی هستند، زیرا می توانند نقشی حیاتی در فرايند جذب گاز ايفا كنند و بنابراين حساسيت لايـههـاي اکسیدی را تحت تأثیر قرار دهند. در شکل ۴ قسمت b، توزیع ذرات در سطح لایه یکنواخت بوده و ذرات به صورت منفرد تحت فاصله نانومتری از هم قرار گرفتهاند و آنگونه که در قسمت a مشاهده شد قرارگیری به صورت مجموعهای وجود نداشت.

۴. خواص اپتيکې

هیچ مادهای در همه بسامدهای اپتیکی شفاف نیست و بنابراین مقداری ضریب جذب وجود خواهد داشت که طبق فرمول لمبر قابل محاسبه است [۱۲]:



شکل ۴. منحنی عبور نور لایه های نازک TiO_r-SnO_r ساخته شده به روش باریکهٔ الکترونی (a) و سل ژل (b).

$$\alpha = \frac{1}{d} Ln(\frac{1}{T}),\tag{1}$$

T و b به ترتیب میزان عبور و ضخامت هستند. عبور با استفاده از بیناب سنج UV/VIS/NIR تعیین شد. شکل ۴ منحنی عبور نور لایه های نازک ۲۵۵۲-SnO۲ لایه نشانی شده به روش های باریکهٔ الکترونی و سل ژل را نشان می دهد. در این طیف، تداخلات اپتیکی نمایان است، دلیل این امر بازتاب های متعدد تابش الکترومغناطیسی بین لایه و زیرلایه است. همچنین یک افتان تیز در محدودهٔ طول موجی ۵۵۵ نانومتر به دلیل جذب زیرلایه وجود داشت [۱۳]. این کاهش سریع می تواند به انتقال اکسایتون نیز مربوط باشد [۱۴]. عبور اپتیکی حدود ۷٬۰۸٪ در روش باریکهٔ الکترونی و ۹/۶۷٪ در روش سل ژل به دست آمد. کاهش میزان وشکسانی بالای محلول باشد. در روش سل ژل، لبه جذب به آرامی به سمت طول موجهای بالاتر جابه جا شده و کمی تیز شده افزایش پراکندگی به دلیل ناهمواری سطح باشد [۱۳].

ضریب جذب α برای گذار مستقیم n=۲ تابعی از شدت انرژی فوتون hv است و طبق رابطه زیر توصیف می شود: $(\alpha hv)^n \approx (hv - E_{\sigma}),$ (۳)

E_g گاف انرژی است. گاف انرژی از "(ahv) بر حسب نمودار hv به دست می آید. گاف انرژی یک نیمرسانا، تحت تأثیر چند عامل است و بنابراین مقداری قطعی نیست. این



شکل ۵. منحنی ((((ahu)^۲(eV/cm)) بر حسب (hu) برای لایـههای نـازک ((ahu)^۲(eV/cm)) برای TiOγ-SnOγ ساخته شده به روش باریکهٔ الکترونی (a) و سل ژل (b).



الکتریکی. الکتریکی

فاکتورها شامل اندازه، بهبود خاصیت کریستالی لایه با فرایند بازپخت، ضخامت لایه، شرایط لایه نشانی و PH محلول است [۱۲]. مطابق شکل ۵ گاف انرژی لایههای نازک ۲۰۵۲-۲۱۵۳ در روش های باریکهٔ الکترونی و سل ژل به ترتیب برابر ۳/۹۶ و ۳/۸۷ الکترون ولت تخمین زده شد. دلیل این امر بالا بودن گاف انرژی ۲۰۵۲ نسبت به ۲۱۵۲ است. مواد با گاف انرژی بالا معمولاً به صورت کریستالی رشد میکنند. بنابراین، گاف انرژی بزرگتر ممکن است به دلیل ساختار بلوری و میزان عبور نور باشد [۱۴].

۵. سیستم حسگری به منظور بررسی خاصیت حسگری لایهٔ نازی TiO_T-SnO_T در حضور گاز اتانول از سیستم استاتیکی بهره گرفته شد. یک جفت الکترود طلا مطابق الگوی طراحی شده در شکل ۶، به





شکل ۷. ولتاژ الکتریکی بر حسب زمان لایه های نازک TiO_r-SnO در حضور آهنگ شارش های مختلف گاز اتانول (cc/min و ۲۰۰۰ و ۲۰۰۰ و ۱۸۰۰ (۱۸۰۰ و ۱۸۰۰ و ۱۸۰۰) باریکهٔ الکتریکی (a) و سل ژل (b).



شکل ۸ مقاومت الکتریکی بر حسب زمان لایههای نازک TiO_r-SnO_r در حضور آهنگ شارشهای مختلف گاز اتانول (۲۴۰۰ cc/min و ۲۰۰۰ و ۱۸۰۰) باریکهٔ الکتریکی (a) و سل ژل (b).

روش تبخیر حرارتی به ضخامت ۱۰۰ نانومتر بر روی لایه پوشش دهی شد. نمونهٔ حاضر به دو میله متصل شده و در مدارالکتریکی مطابق شکل قرار گرفت.

آهنگ شارش آزمون گاز در طی فرایند برابر مقادیر ۲۰۰۰ و ۱۸۰۰ و ۱۸۰۰ در نظر گرفته شد. ولتاژ مدار برابر ۵ ولت، ولتاژ خروجی (Vout) مربوط به مقاومت موجود در مدار و دمای کاری حسگر ۲۰۰۰ درجه سانتی گراد بود. شکلهای ۷ و ۸ ولتاژ و مقاومت الکتریکی لایههای نازک را به عنوان تابعی از زمان در هردو روش در حضور آهنگ شارشهای مختلفی از گاز اتانول نشان میدهند. مطابق شکل ولتاژ با نفوذ گاز بالا رفته و به سرعت با کاهش گاز به مقدار اولیهاش بر می گردد.

در شکل ۸ مقاومت حسگر تحت حضور گاز افزایش یافت. این رفتار برگشتی میتواند به تغییر اندازهٔ دانه مرتبط باشد. اکسیژن در هوا توسط الکترونهای سطح به خاطر الکترونگاتیویته بالای آن محبوس میشود. الکترونهای بیشتر

جذب اکسیژن بیشتری را روی سطح ایجاد میکنند و در نتیجه به مقاومت کمتری در مواد منجر می شود و حساسیت به دلیل تغییر مهم در مقاومت بالا می رود [۱۵]. پاسخ یک حسگر به گاز به صورت فرمول زیر تعریف می شود [۱۶]:

$$S = R_{\rm g} / R_{\rm a} , \qquad (\texttt{f})$$

تغییرات پارامتر مذکور برای لایهٔ نازک TiOr-SnOr به عنوان تابعی از زمان برای اتانول، برای هر دو روش باریکهٔ الکترونی a و سل ژل d، در شکل ۹ نشان داده شده است. در روش سل ژل خاصیت حسگری اندکی کمتر است. نقص های شبکه مکانهای مناسبی برای مولکول های هوا میباشند، در نتیجه مقاومت لایه به وسیلهٔ محبوس کردن الکترون ها توسط مولکول های اکسیژن هوا افزایش مییابد. دلیل این رفتار ممکن است به دلیل محدودیت مناطق حسگری فعال باشد. آهنگ جذب شیمیایی و در نتیجه حساسیت نیز کمتر میشود [۱۷]. کاهش تدریجی در واکنش حسگری به دلیل رشد اندازهٔ ذره



شکل ۹. تغییر عامل حساسیت لایههای نازک TiO₇-SnO₇ در حضور آهنگ شارشهای مختلف گاز اتانول (T۴۰۰ cc/min و ۱۸۰۰ و ۱۸۰۰) باریکهٔ الکتریکی (a) و سل ژل (b).

است. یکی از عامل های مهم برای واکنش حسگری اتانول نسبت سطح به حجم بالای نانوساختارها است. وقتی اندازهٔ ذره افزایش یابد، نسبت سطح به حجم کاهش خواهد یافت، در نتیجه واکنش حسگر به گاز کم میشود. خواص حسگری گاز غالباً توسط جذب سطحی با ایجاد انرژی سطحی قابل کنترل است، بنابراین رسانش نیز تغییر میکند. در حالتهای مختلف جذبی، مولکول های گاز وابستگی های الکترونی متفاوت دارند که منجر به رسانش متفاوت حسگر بعد از جذب ترکیبات ارگانیک فرار میشود. این اثر انتقال الکترون را بین مولکول گاز و سطح ماده حسگری تحریک کرده و بنابراین حساسیت حسگر افزایش خواهد یافت [۱۸].

۶. نتیجهگیری

مراجع

در این مقاله از روش های لایه نشانی باریکهٔ الکترونی و سل ژل برای ساخت لایه های نازک TiOr-SnOr بهره گرفته شد و ریزساختار و خاصیت حسگری نمونه ها بررسی شد. لایه های

اندازهٔ دانه در روش باریکهٔ الکترونی کمتر از روش سل ژل بود. میزان عبور نور یا به عبارتی شفافیت لایهها در روش سل ژل به دلیل حضور TTIP کمتر بود. بنابراین پراکندگی به دلیل ناهمواری سطح افزایش یافت. آزمایشهای حسگری نشان داد حسگرهای لایه نازک نانوساختار ۲Or-SnO در روش باریکهٔ الکترونی از عملکرد بهتری برخوردار بودند. حساسیت خوب را می توان به دلیل توزیع تخلخل روی سطح و داشتن مناطقی با نسبت سطح به حجم بالا برای فرایندهای جذب و واجذب دانست. فعالیت سطحی نیز به دلیل اندازهٔ کوچک دانه، سپس جذب بیشتر یونهای اکسیژن در سطح بود. حساسیت در روش سل ژل نیز با توجه به تعدد نانوذرات در سطح لایه در مقیاس نانومتری قابل مقایسه با روش دیگر مشاهده شد. با توجه به این موضوع می توان نتیجه گرفت که روش موفق سل ژل، تولید

نازک تحت شرایط مختلف لایه نشانی به آسانی با تغییر ترکیب

شیمیایی، ریزساختار و مورفولوژی سطح تغییر کردند. میانگین

- Z M Shi and L Yan, Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008) 4654.
- F Edelman, H Hahn, S Seifried, and C Alof, et al., Materials Science and Engineering B 69 (2000) 386.
- Z M Shi and L Yan, Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008) 4654.
- 8. M Mehrabian, K Mirabbaszadeh, and H Afarideh, *Phys. Scr.* 88 (2013).
- 9. J Tauc, R Grigorvici, and A Bancu, *Phys. Status* Solid (1966) 15627.
- 1. F Edelman, H Hahn, S Seifried, ChAlof, and H Hoche, *Materials Science and Engineering B* **69** (2000) 386.
- Ch SMoon, H R Kim, G Auchterloni, J Drenna, and J H Lee, Sensors and Actuators B 131 (2008)556.
- 3. W Zeng, T Liu, and Z Wang, *Physica E* **43** (2010) 633.
- V Geraldo, L V A Scalvi, M J Saeki, T J Pereira, and C V Santilli, *RevistaBrasileira de Aplicações de* Vácuo 2 (2003).

- 14. M H Yeh, W S Hwang, G B Lee, Y M Lu, *Materials Transactions* **45** (2004) 3318.
- 15. R J Wu, C Y Chena, M H Chena, Y L Sun, Sensors and Actuators B 123 (2007) 1077.
- 16. M Parmar, K Rajanna, International Journal on Smart Sensing and Intelligent Systems 4 (2011) 710.
- 17. Z Wen, L Tianmo, Physica B 405 (2010) 1345.
- 10. H Ching Lee and W S Hwang, *Applied Surface Science* **253** (2006) 1889.
- 11. N Talebian and M R Nilforoushan, *Thin Solid Films* **518** (2010) 2210.
- 12. S Ray, P S Gupta, and G Singh, *Journal of Ovonic Research* 6 (2010) 63.
- S Mahanty, S Roy, S Sen, Journal of Crystal Growth 261 (2004) 77.