



Influencia de la potencia de depósito en la morfología de películas delgadas de óxidos de molibdeno depositadas por el método de sputtering.

A. N. Mora-Leyva^a, M. R. Alfaro Cruz^{b,c*} y Leticia M. Torres-Martínez^{c,d}

^aUniversidad Autónoma de Nuevo León, CICFIM-Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, Av. Universidad S/N, San Nicolás de los Garza, 66455, Nuevo León, México.

^bCONACYT-Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Civil, Departamento de Ecomateriales y Energía, Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, C.P. 66455, México.

^cUniversidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Civil, Departamento de Ecomateriales y Energía, Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, C.P. 66455, México.

^dCentro de Investigación en Materiales Avanzados, S. C. (CIMAV), Miguel de Cervantes No. 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chih., CP, 31136, México

* malfaroc@uanl.edu.mx

Recibido 30 septiembre 2022, Aceptado 19 octubre 2022

Resumen

En este trabajo se presenta la influencia de la potencia en el depósito por sputtering en la morfología de películas delgadas de óxidos de molibdeno. Las películas fueron depositadas variando la potencia de depósito en 10, 20, 30, 40 y 50 W, en donde los espesores de las películas fueron de 46, 72, 218, 222 y 226 nm respectivamente. Las películas de óxido de molibdeno tienen una contribución de diferentes fases de los óxidos de molibdeno como MoO₂ (tetragonal y ortorrómbica), MoO₃ (ortorrómbica) y el Mo₃O (cúbica). La variación en la potencia de depósito permite el crecimiento preferencial de ciertos planos cristalinos de los óxidos de molibdeno. Las películas a bajas potencias presentaron una superficie homogénea con la aparición de algunos precipitados. Mientras que las películas depositadas con una potencia mayor presentaron una morfología en forma de barras orientadas en diferentes direcciones. El índice de refracción de las películas con una morfología de barras es mayor que el índice de refracción de las películas depositadas a una menor potencia. Lo que confirma que el paso de la luz a través de la superficie es mucho más lento para las películas depositadas a potencias mayores de 30 W que para las películas depositadas a 10 y 20 W.

Palabras clave: óxidos de molibdeno, películas delgadas, sputtering, morfología.

1. Introducción

Las películas delgadas de óxidos semiconductores han permitido el desarrollo de la tecnología actual, lo que ha llevado a un incremento en el avance tecnológico al ser aplicadas en dispositivos electrónicos más eficientes, tales como celulares, computadoras, televisiones, etc., los cuales han facilitado la comunicación alrededor del mundo, el almacenamiento de datos, el desarrollo de dispositivos inteligentes, etc. Además, las películas delgadas también han sido aplicadas exitosamente en la generación y almacenamiento de energías limpias, principalmente en el desarrollo de celdas solares, baterías y su uso en procesos fotoinducidos, demostrando buenas eficiencias para la generación y almacenamiento de energía de una manera limpia y sustentable [1-4]. Asimismo, la aplicación de las películas delgadas también ha extendido su uso en superficies antibacteriales, recubrimientos autolimpiantes, o en herramientas para proporcionar dureza [5-7]. En donde, las propiedades fisicoquímicas (estructurales, ópticas, eléctricas, químicas, etc.) de los materiales semiconductores permiten que las películas delgadas puedan tener todas estas aplicaciones. En este sentido, las propiedades fisicoquímicas de los semiconductores en

una película delgada van a depender de las condiciones utilizadas durante el depósito. Por lo que, para la obtención y modificación de las propiedades de las películas, podemos utilizar tanto técnicas físicas como técnicas químicas de depósito, las cuales nos van a permitir modificar dichas propiedades en las películas.

Cuando las películas son depositadas por métodos químicos, las propiedades finales de estas dependen principalmente de las concentraciones de los precursores utilizados, la temperatura de síntesis de la solución, la viscosidad, etc. Al tener que considerarse diferentes variables durante el proceso de obtención del material, es necesario tener un estricto control experimental para determinar cuál de las variables utilizadas durante los experimentos influyen las propiedades finales de los materiales. A diferencia de los métodos químicos de depósito, las técnicas físicas para obtener películas delgadas permiten la modificación de las propiedades fisicoquímicas de las películas de una manera más controlada, permitiendo la modificación de las propiedades finales de los materiales de una manera más eficiente. En este sentido, la técnica de sputtering (o pulverización catódica) es una técnica física de depósito de películas delgadas que ofrece la obtención de materiales de alta pureza, ya que al ser una técnica que

utiliza alto vacío permite una menor cantidad de defectos en el material, mejorando las propiedades finales de estos. Los sistemas de sputtering están conformados por un cátodo y un ánodo, en donde el material a depositar (también llamado blanco), es colocado en el cátodo, mientras que el sustrato se coloca en el ánodo. Mientras que, el depósito del material se realiza mediante la ayuda de un gas ionizado, el cual es acelerado a causa de un campo eléctrico hacia la superficie del material o blanco, causando el desprendimiento del material para ser depositado sobre el sustrato. Durante el depósito, es importante considerar los parámetros que definirán las propiedades fisicoquímicas de las películas.

En la técnica de sputtering, dos de los parámetros fundamentales a considerar durante el depósito son la presión de trabajo y la potencia en el depósito. La presión de trabajo que se utiliza para un depósito define la energía con la que las partículas del material viajan y se depositan sobre el sustrato. Ya que, cuando los depósitos se realizan a bajas presiones de trabajo, las partículas viajan dentro de la cámara con una mayor energía. Resultando que, durante su trayecto, estas tengan pocas colisiones con las partículas del gas y entre ellas mismas, lo que disminuye la energía con la que las partículas chocan con la superficie del sustrato sea mayor. Por otro lado, cuando la presión de trabajo durante el depósito es mayor, las colisiones entre las partículas del material y las partículas del gas se incrementa, provocando que el número de colisiones en el trayecto sea mayor. Cuando la presión de trabajo es mayor la energía con la que las partículas colisionan contra el sustrato favorece un crecimiento preferencial de ciertos planos cristalinos en los materiales [8-16]. Por otro lado, la potencia de depósito está definida como la corriente (W) que se aplica en el cátodo para desprender el material. La potencia utilizada nos describe principalmente la tasa de erosión del material, lo que nos permite variar el espesor de las películas y modificar la morfología [8-16]. Por lo que, independientemente del material semiconductor que se deposite, al cambiar la potencia de depósito y la presión de trabajo durante el depósito, las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas finales de las películas van a sufrir cambios considerables.

Por todo esto, en este trabajo, se presenta un estudio sobre la influencia que tiene la potencia de depósito en la morfología de películas delgadas de óxidos de molibdeno depositados por el método de sputtering. El óxido de molibdeno es un semiconductor tipo-n con un band gap en la región entre 2.4-2.9 eV y que se caracteriza por tener 3 estructuras cristalinas básicas, como lo son la estructura α -MoO₃ (ortorrómbica) que es termodinámicamente estable, la estructura β -MoO₃ (monoclínica) que es metaestable y la estructura hexagonal h -MoO₃ la cual también es una estructura metaestable [17, 18]. El estudio de las propiedades fisicoquímicas del MoO₃ es importante debido a que este material es ampliamente utilizado en dispositivos termocrómicos, fotocromáticos, electrocromáticos, sensores de gas, como capas transportadoras de huecos en celdas

solares, en sistemas fotocatalíticos para la descontaminación de aguas, etc. [19-22]. Por lo que, es de suma importancia el poder estudiar y discutir las diferencias en sus propiedades fisicoquímicas y la influencia que tiene sobre estas el variar las condiciones de depósito durante el crecimiento de películas delgadas de MoO₃ por la técnica de sputtering. Otra de las ventajas de trabajar con este material es que se pueden obtener óxidos de molibdeno con diferentes morfologías como nanotubos, nanorods, nanolistones, nanoflores, nanoesferas, etc. [17, 23-27], por lo que la variedad de morfologías en las que se puede obtener este material incrementa las posibilidades de sus aplicaciones. El análisis aquí presentado consiste en el estudio de las propiedades estructurales y ópticas de las películas delgadas de óxido de molibdeno obtenidas variando la potencia de depósito de 10 a 50 W. Los resultados se discuten a continuación.

2. Parte experimental

Las películas delgadas fueron depositadas durante un tiempo de 30 minutos sobre sustratos de vidrio, los cuales fueron limpiados previamente en diferentes baños de ultrasonido, utilizando soluciones de acetona, isopropanol y agua desionizada, durante un periodo de 10 minutos. Al finalizar, los sustratos se secaron con aire para evitar la contaminación de estos. Como fuente de molibdeno se utilizó un blanco metálico de Mo de la marca Kurt J. Lesker con una pureza del 99.998%. El depósito del material se realizó mediante el uso de una fuente de corriente directa (DC) variando la potencia de depósito en 10, 20, 30, 40 y 50 W. El procedimiento del depósito inicia al evacuar la cámara de sputtering a una presión de vacío de 9.6×10^{-6} Torr, mediante el uso de una bomba turbomolecular. Este procedimiento se realiza con el propósito de que el depósito se realice en condiciones con la menor contaminación para que el crecimiento del material pueda tener una mayor pureza. Una vez alcanzada la presión de vacío, se introduce dentro de la cámara argón, el cual, al ser un gas inerte no reacciona con la superficie del blanco, lo que evita la formación de especies secundarias durante el proceso. Al estar dentro de la cámara, el argón es ionizado, lo que permite que los iones Ar choquen con la superficie del blanco, desprendiendo el material para ser depositado sobre la superficie de los sustratos y se forme una película de Mo. Al finalizar el depósito, las películas obtenidas fueron tratadas térmicamente a una temperatura de 500°C por un tiempo de una hora. La estructura cristalina de las películas se midió con un difractor de Rayos-X de la marca PANalytical, con una radiación de 1.54 Å (Cu Ka) en el modo de ángulo rasante. Las imágenes de la superficie se obtuvieron utilizando las películas con un microscopio electrónico

de barrido (MEB Hitachi TM 4000 plus, Microscopio de Barrido de Emisión de Campo JSM7401F) y un microscopio de fuerza atómica en modo contacto (Nanosurf NaioAFM). El espesor de las películas se midió con un perfilómetro de la marca Alpha Step D-600, mientras que las propiedades ópticas fueron analizadas mediante el uso de un espectrofotómetro Cary 5000 UV-VIS-NIR (Agilent Cary Eclipse) y un elipsómetro de ángulo fijo de a marca Horiba, Jobin Yvon UVISEL HR 320.

3. Resultados y discusión

El espesor de las películas fue medido mediante perfilometría, en donde encontramos que conforme se incrementa la potencia de depósito el espesor de las películas también incrementa. Ya que los espesores medidos para las películas depositadas a 10, 20, 30, 40 y 50 W fueron de 46, 72, 218, 222 y 226 nm.

En la Figura 1 se presentan los resultados de difracción de rayos X de las películas de óxidos de molibdeno depositadas por el método de sputtering. La naturaleza de las películas depositadas con una potencia de 10 y 30 W es amorfa, mientras que las películas depositadas con 20, 40 y 50 W son policristalinas. El cambio en la potencia de depósito permite la contribución de diferentes fases de los óxidos de molibdeno como lo son el MoO_2 , en su fase tetragonal y ortorrómbica, el MoO_3 , en su fase ortorrómbica y el Mo_3O en su fase cúbica. A bajas temperaturas, el MoO_3 es amorfo [21, 22], sin embargo, para nuestros depósitos solo las películas depositadas a 10 y 30 W son amorfas (Figura 1). Como ya se mencionó, la potencia utilizada durante el depósito nos permite una tasa de depósito mas grande, lo que pudiera permitir que al momento del tratamiento térmico hubiera una mayor cantidad de material permitiendo una mayor cristalización.

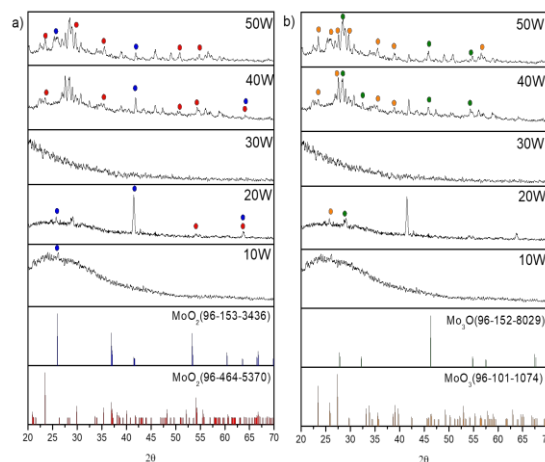


Figura 1. Patrones de difracción de Rayos X de las películas delgadas de óxidos de molibdeno depositadas a diferentes potencias comparadas con las tarjetas de difracción de los a) MoO_2 tetragonal y ortorrómbica y b) Mo_3O ortorrómbico y MoO_3 cúbico.

Las imágenes de la superficie obtenidas con el microscopio electrónico de barrido (SEM) se presentan en la Figura 2. En general, observamos que conforme la potencia en el depósito aumenta para cada película, la morfología de la superficie de las películas de óxidos de molibdeno va cambiando. La película depositada con una menor potencia (10 W) presenta una superficie homogénea (Figura 2a). Sin embargo, se puede observar la presencia de precipitados, los cuales pueden ser debidos a el bombardeo al azar de los átomos del material, los cuales crean sitios de nucleación desordenados, dando lugar a la formación de precipitados. Al incrementar la potencia en el depósito, a 20 y 30 W (Figura 2b, c), los precipitados en la superficie también se incrementan, pues observamos que en algunas zonas la superficie luce homogénea y en otras es muy irregular. Cuando las películas se depositan a una potencia de 40 y 50 W, los precipitados en la superficie tienen la forma de barras orientadas en diferentes direcciones (Figura 2d, e).

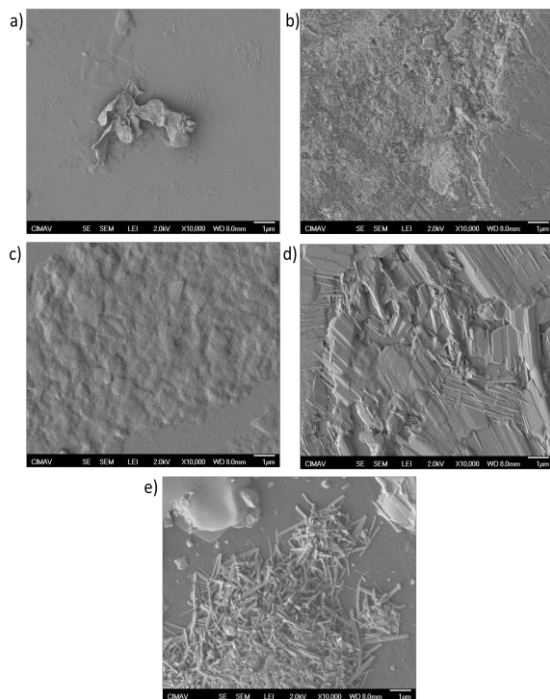


Figura 2. Imágenes de la superficie de las películas de óxidos de molibdeno depositadas con una potencia de a) 10 W, b) 20 W, c) 30 W, d) 40 W y e) 50 W.

En la Figura 3, se observan las imágenes de la superficie de las películas de óxidos de molibdeno analizadas por microscopia de fuerza atómica (AFM) en un área de escaneo de $10 \times 10 \mu\text{m}$, aproximadamente. Como se observó en la Figura 2, la superficie de las películas esta formada con la presencia de diferentes precipitados a lo largo del sustrato, los cuales observamos de una manera más detallada con las imágenes de microscopia de fuerza atómica. En donde encontramos precipitados de diferentes tamaños, que como ya se mencionó, se forman a partir de la variación en la potencia y la presión de trabajo utilizada en los depósitos. Cuando las películas se depositan con una potencia de 10 W, las partículas tienen una longitud entre 1.5 y $2.2 \mu\text{m}$ (Figura 3a) y una rugosidad de 116 nm . Al aumentar la potencia de depósito a 20 y 30 W (Figura 3b y c), encontramos precipitados desde $1.5 \mu\text{m}$ hasta precipitados de una mayor longitud ($14 \mu\text{m}$). La rugosidad de la superficie de estas películas se encuentra en los 137 y 119 nm para las películas depositadas a 20 y 30 W, respectivamente.

Por otro lado, en la Figura 3d observamos la morfología en forma de barras de los depósitos realizados con una potencia de 40 W. La longitud de estas barras, en las imágenes de microscopia de fuerza atómica se da entre 1 y $3 \mu\text{m}$ y la rugosidad de la superficie fue de 27 nm . Finalmente, la superficie de las películas depositadas a 50 W presenta tanto los precipitados como las barras en la superficie. En donde, el tamaño de estos precipitados se encuentra entre 1.2 hasta $12 \mu\text{m}$ aproximadamente,

mientras que la rugosidad se encuentra en los 185 nm . Independientemente de la potencia de depósito utilizada, los precipitados se presentan en la superficie de las películas, ya que como la presión de trabajo para todos los depósitos es la misma, no hay una variación significativa en la velocidad con la que viajan los átomos a la superficie.

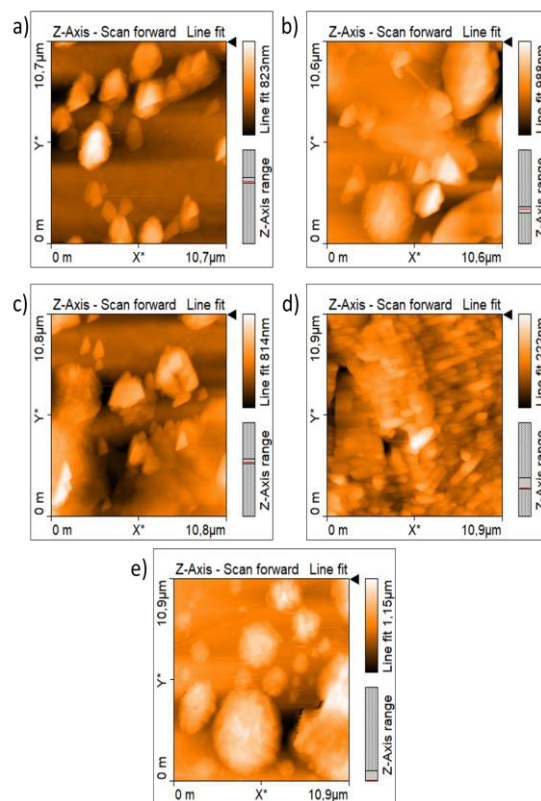


Figura 3. Imágenes de microscopia de fuerza atómica de la superficie de las películas de óxidos de molibdeno depositadas con una potencia de a) 10 W, b) 20 W, c) 30 W, d) 40 W y e) 50 W.

Por otro lado, los espectros de absorción de las películas de óxidos de molibdeno se muestran en la Figura 4a. Conforme se incrementa la potencia en el depósito observamos que la absorción de las películas en la región visible y ultravioleta también aumenta. Sin embargo, la película depositada con 50 W de potencia disminuye su absorción en la región ultravioleta por debajo de la absorción de las películas depositadas a 30 y 40 W de potencia. Mientras que la absorción de la película 50 W en la región visible, es mayor que la de las demás películas (Figura 4a). Se ha reportado que las primeras bandas de absorción, en longitudes de onda menores, pueden deberse a diferentes transiciones de la banda prohibida del MoO_3 [28, 29]. El valor del band gap de las películas se calculo utilizando la función Kubelka-Munk, los cuales fueron de 2.6 , 3.4 , 2.6 , 2.7 y 2.3 eV para las películas depositadas a 10, 20, 30, 40 y 50 W respectivamente, los cuales coinciden con lo reportado en

la literatura [17].

Por otro lado, los cambios en la morfología afectan significativamente las propiedades ópticas del material. Una de las propiedades ópticas más significativas para la aplicación de las películas semiconductoras en dispositivos ópticos es el índice de refracción. Ya que el índice de refracción nos permite conocer cómo se propaga la luz en un medio a través de la relación $n=C/v$, en donde C es la velocidad a la que se propaga la luz en el vacío y v es la velocidad con la que se propaga la luz en el medio. En la Figura 4b se observa el índice de refracción de las películas depositadas a diferentes potencias. Observamos que en las películas depositadas a 10, 40 y 50 W, el índice de refracción en la región ultravioleta se encuentra entre 1.5 y 1.58 y va disminuyendo hacia la región visible. Sin embargo, la película depositada con 40 W de potencia no sigue este comportamiento, ya que disminuye en la región visible, pero vuelve a incrementar su valor a partir de los 600 nm (Figura 4b). Por otro lado, el índice de refracción en la región visible de la película 20 W es de 1.47 y se va incrementando hasta 1.51 en la región visible. Para la película depositada a 40 W de potencia, el índice de refracción es constante, alrededor de 1.50, desde la región UV hasta el visible (Figura 4b). Se ha reportado que el índice de refracción de las películas de óxidos de molibdeno se encuentra entre 1.8 y 2.2 [30, 31], por lo que los valores obtenidos para las películas depositadas a diferentes potencias de depósito son menores que los reportados, lo que puede deberse a la contribución de las diferentes fases de los óxidos de molibdeno en las películas. Además, se observó que, el índice de refracción de las películas delgadas con una morfología en forma de barras es mayor que las películas en cuya superficie es homogénea y que tienen la presencia de diferentes precipitados. Por lo que el cambio en la morfología también influencia significativamente las propiedades ópticas de las películas.

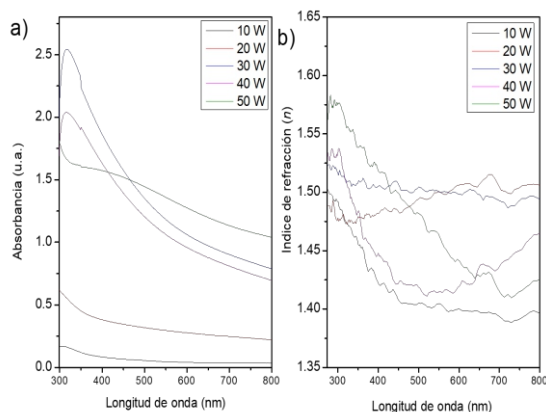


Figura 4. a) Espectro de absorción y b) índice de refracción de las películas de óxidos de molibdeno.

4. Conclusiones

Se depositaron películas delgadas de óxidos de molibdeno por la técnica de sputtering variando la potencia de depósito. Las películas se trataron térmicamente a una temperatura de 500°C por un tiempo de 1 h. Todas las películas tuvieron una contribución de diferentes fases estructurales de óxidos de molibdeno, tal como se comprobó en el análisis de difracción de rayos X. La morfología de las películas fue influenciada por la potencia utilizada en cada depósito, ya que las películas depositadas a bajas potencias tuvieron morfologías no definidas. Mientras que, al incrementar la potencia, se encontró que la morfología de las películas se encontraba en forma de barras. El cambio en la morfología en la superficie influye en las propiedades ópticas del material, ya que las películas depositadas a 10 y 20 W tienen una absorción muy baja a diferencia de las películas depositadas a mayor potencia. Además, el índice de refracción de las películas delgadas con morfología en barras es mayor que las películas con una superficie que tiene presencia de diferentes precipitados.

4. Agradecimientos

Los autores agradecen a CONACYT por su apoyo a través de los proyectos Cátedras CONACYT-363 y FC-2016-1725. También se agradece a la UANL por su apoyo para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto PAICYT-CE1771-21. A. N. Mora-Leyva agradece al Departamento de Ecomateriales y Energía y al programa PROVERICYT UANL - XXIII Verano de Investigación Científica y Tecnológica 2021, por la beca otorgada para el desarrollo del verano de investigación 2021. Además, agradecemos el apoyo de CIMAV unidad Chihuahua y de los Doctores Virginia Collins Martínez, Juan Candelario Pantoja Espinoza, Cesar Cutberto Leyva Porras y Andrés Isaak González Jacquez por las facilidades otorgadas en la medición de las películas delgadas en difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

5. Referencias

1. O. Erken, O.M. Ozkendir, M. Gunes, E. Harputlu, C. Ulutas, C. Gumus, *Ceram Int* 45 (2019) 19086–19092.
2. Sushant Gupta, B.C. Yadav, Prabhat K. Dwivedi, B. Das, *Mater Res Bull* 48 (2013) 3315–3322.
3. Vinod Kumar, Vijay Kumar, S Som, J H Neethling, Mike Lee, O M Ntwaeaborwa, H C Swart, *Nanotechnology* 25: 135701.
4. Jingting Luo, Wei Xiong, Guangxing Liang, Yike Liu, Haozhi Yang, Zhuanghao Zheng, Xianghua Zhang, Ping Fan, Shuo Chen, *J Alloy Compd* 826 (2020) 154235.
5. O. Erken, O.M. Ozkendir, M. Gunes, E. Harputlu, C. Ulutas, C. Gumus, *Ceram Int* 45 (2019) 19086–19092.

6. Sushant Gupta, B.C. Yadav, Prabhat K. Dwivedi, B. Das, *Mater Res Bull* 48 (2013) 3315–3322.
7. Vinod Kumar, Vijay Kumar, S Som, J H Neethling, Mike Lee, O M Ntwaeaborwa, H C Swart, *Nanotechnology* 25: 135701.
8. O. Erken, O.M. Ozkendir, M. Gunes, E. Harputlu, C. Ulutas, C. Gumus, *Ceram Int* 45 (2019) 19086–19092.
9. Sushant Gupta, B.C. Yadav, Prabhat K. Dwivedi, B. Das, *Mater Res Bull* 48 (2013) 3315–3322.
10. Vinod Kumar, Vijay Kumar, S Som, J H Neethling, Mike Lee, O M Ntwaeaborwa, H C Swart, *Nanotechnology* 25: 135701.
11. Jingting Luo, Wei Xiong, Guangxing Liang, Yike Liu, Haozhi Yang, Zhuanghao Zheng, Xianghua Zhang, Ping Fan, Shuo Chen, *J Alloy Compd* 826 (2020) 154235.
12. Aida V. Rudakova, Alexei V. Emeline, Kirill M. Bulanin, Lyudmila V. Chistyakova, Maria V. Maevskaya, Detlef W. Bahnemann, *J Photoch Photobio A* 367 (2018) 397–405.
13. F. Kahleyss, R. Lima de Miranda, T. Surmann, C. Zamponi, C. Machai, D. Biermann, E. Quandt, *J Mater Eng Perform* 20 (2011) 500–505.
14. Sattam Alotaibi, Krishna Nama Manjunatha, Shashi Paul, *Diam Relat Mater* 90 (2018) 172–180.
15. S. Kaya, E. Yilmaz, H. Karacali, A.O. Cetinkaya, A. Akgtag, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 33 (2015) 42–48.
16. J.L. Andujar, F.J. Pino, M.C. Polo, A. Pinyol, C. Corbella, E. Bertran, *Diam. Relat. Mater.* 11 (2002) 1005–1009.
17. Y. Nakanishi, K. Kato, M. Horikawa, M. Yonekura, *Thin Solid Films* 612 (2016) 231–236.
18. X.D. Zhou, X.H. Xiao, J.X. Xu, G.X. Cai, F. Ren, C.Z. Jiang, *Europhys. Lett.* 93 (2011) 57009.
19. Divya Dixit, K.V. Madhuri, *Superlattices and Microstruct* 156 (2021) 106936.
20. Mohamed Mokhtar Mohamed, Tarek M. Salamab, M. Morsyc, Rabab M. Abou Shahbad, S.H. Mohamed, *Sens. Actuators B Chem.* 299 (2019) 126960.
21. Qiaonan Han, Rui Wang, Hongbing Zhu, Meixiu Wan, Yaohua Mai, *Mater Sci Semicond Process* 126 (2021) 105686.
22. M. Ponce-Mosso, M. Pérez-González, P.E. García-Tinoco, H. Crotte-Ledesma, M. Morales-Luna, S.A. Tomás, *Catalysis Today* 349 (2020) 150–158.
23. J.V. Silveira, J.A. Batista, G.D. Saraiva, J. Mendes Filho, A.G. Souza Filho, S. Hu, X. Wang, *Vib. Spectrosc.* 54 (2010) 179–183.
24. U.K. Sen, S. Mitra, *RSC Adv.* 2 (2012) 11123–11131.
25. X. Chen, W. Lei, D. Liu, J. Hao, Q. Cui, G. Zou, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 21582–21585.
26. R.K. Sharma, G. Reddy, *J. Phys. D Appl. Phys.* 47 (2014) 065305.
27. L. Fang, Y. Shu, A. Wang, T. Zhang, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 2401–2408.
28. Arumugam Manivel, Gang-Juan Lee, Chin-Yi Chen, Jing-Heng Chen, Shih-Hsin Ma, Tzzy-Leng Horng, Jerry J. Wu, *Mater. Res. Bull.* 62 (2015) 184–191.
29. M. Abinaya, K. Saravanakumar, E. Jeyabharathi, V. Muthuraj, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* (2019) 29:101–110.
30. Maria Vasilopoulou, Ioannis Kostis, Antonios M. Douvas, Dimitra G. Georgiadou, Anastasia Soultati, Giorgos Papadimitropoulos, Nikos A. Stathopoulos, Stelios S. Savaidis, Panagiotis Argitis, Dimitris Davazoglou, *Surf Coat Tech* 230 (2013) 202–207.
31. Akpeko Gasonoo, Hyeon-Sik Ahn, Eun-Jeong Jang, Min-Hoi Kim, Jin Seog Gwag, Jae-Hyun Lee, Yoonseuk Choi, *Materials* 14 (2021) 2437.