Вплив технологічних режимів на фізичні властивості нанокристалів сульфіду кадмію отриманих електролітичним методом

Н.Б. Данілевська¹, М.В. Мороз^{2,*}, Б.Д. Нечипорук¹, М.Ю. Новоселецький¹, В.О. Юхимчук³

¹ Рівненський державний гуманітарний університет, вул. Остафова, 31, 33000 Рівне, Україна

² Національний університет водного господарства та природокористування, вул. Соборна, 11, 33000 Рівне, Україна

³ Інститут фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарєва НАН України, пр. Науки, 41, 03028 Київ, Україна

(Одержано 14.01.2016, у відредагованій формі – 15.06.2016, опубліковано online 21.06.2016)

Досліджено вплив концентрації тіосульфату натрію і температури електроліту на процес отримання нанокристалів сульфіду кадмію електролітичним методом з використанням кадмієвих електродів. Проведено рентгеноструктурні дослідження, результати яких були використані для визначення розмірів на кристалів за допомогою формули Дебая-Шеррера і методом Вільямсона-Холла. Здійснено порівняння результатів рентгеноструктурних досліджень з результатами дослідження спектрів комбінаційного розсіювання світла і диференціально-термічного аналізу.

Ключові слова: Сульфід кадмію, Рентгеноструктурні дослідження, Розміри наночастинок, Диференціально-термічний аналіз, Комбінаційне розсіювання світла.

DOI: 10.21272/jnep.8(2).02041

PACS numbers: 61.46.Df, 61.82.Fk, 61.05.C

1. ВСТУП

Сульфід кадмію (CdS) належить до напівпровідникових матеріалів, які вважаються перспективними матеріалами для виготовлення сонячних елементів, зокрема в якості поглинаючого і буферного шарів. Такі шари використовуються в сонячних елементах нового покоління з досить тонким поглинаючим шаром, ідея застосування якого базується на використанні досягнень нанотехнологій [1].

Для отримання наностуктурованого CdS використовують різні методи такі як: термічне напилювання, магнетронне напилювання, хімічне осадження, молекулярно-пучкова епітаксія, піроліз тощо. Сульфід кадмію кристалізується в термодинамічно стійкій гексагональній модифікації, структурі вюртциту, яка вивчена досить детально. Інформація про метастабільну кубічну фазу, структуру сфалериту, – обмежена. В останні роки з'явилися дані про вплив розмірів нанокристалів на їх кристалічну фазу [2, 3].

Метою даної роботи є дослідження впливу технологічних режимів на процеси отримання нанокристалів сульфіду кадмію електролітичним методом.

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Нанокристали сульфіду кадмію було отримано електролітичним методом в скляному електролізері з кадмієвими електродами. В якості електроліту використовувався розчин тіосульфату натрію в дистильованій води, концентрація якого змінювалася в межах (12,5-74,3) г/л. Процес електролізу проводився за температури електроліту, яка змінювалася від кімнатної до 100 °С. Тривалість експерименту складала 2 год, при густині струму від 3,4·10⁻³ до 1,0·10⁻² A/см². Живлення електролізера здійснювалося від регульованого стабілізованого джерела постійного струму. Для рівномірного використання кадмію здійснювався реверс напряму постійного струму. Час реверсування складав 30 хв.

Після закінчення електролізу електроліт фільтрували за допомогою паперового фільтру і отриманий порошок промивали п'ятикратним об'ємом дистильованої води. Зразки висушували на повітрі при кімнатній температурі. В кожному експерименті визначали масу кадмієвих електродів і масу отриманого порошку.

Іонометр И-130 М був використаний для визначення pH електроліту, який відповідно на початку і в кінці процесу отримання наночастинок складав 8,1 і 8,6. Рентгенівські дослідження проводилися на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-4 з використанням CuK_a випромінювання за кімнатної температури. Анодна напруга і сила струму складали відповідно 41 кВ і 21 мА. Крок сканування дифрактограми $0,05^{\circ}$, а час експозиції 5 с.

Запис кривих диференціально-термічного аналізу (ДТА) сплавів здійснено з використанням хромель-алюмелевої термопари. Швидкість нагріву (охолодження) зразків становила 6-7°С/хв. Похибка значень температур структурних змін в сплавах не перевищувала ± 5 К. ДТА проводився як на повітрі, так і в вакуумованих (залишковий тиск ~1 Па) ампулах із кварцового скла.

Спектри комбінаційного розсіювання світла (КРС) досліджували на спектрометрі Dilor з використанням лазерного випромінювання з довжиною хвилі 514,5 нм за кімнатної температури. Геометрія експерименту – «на відбивання».

3. ОТРИМАНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ІНТЕРП-РЕТАЦІЯ

Сульфід кадмію кристалізується в двох різних системах: кубічній (T_d^2) – типу сфалерит і гексагональній (C_{36V}^3) – типу вюрцит. В залежності від умов

^{*} riv018@i.ua

отримання його колір може змінюватися від золотисто-жовтого до жовто-червоного. В нашому випадку був отриманий порошок червоного кольору.

На рис. 1 наведено рентгенограму нанокристалів CdS отриманих електролітичним методом на протязі 2 год з реверсуванням напряму струму через 30 хв (концентрація електроліту 74,3 г/л, температура електроліту 98 °С, густина струму 1,0 10⁻² А/см²). Дифрактограма містить чотири широких рефлекси з кутовими положеннями 2*θ*: 26,75°; 44,19°; 52,45°; 71,33°. Використавши відомі міжплощинні відстані для обох модифікацій сульфіду кадмію і формулу Вульфа-Брега ми розрахували кутове положення рентгенівських рефлексів. Порівнявши результати розрахунків з експериментальною дифрактограмою ми зробили висновок про те, що при використанні електролітичного методу було отримано кубічну модифікацію CdS і рефлекси на дифрактограмі мають індекси Міллера: (111), (220), (311), (331) відповідно.



Рис. 1 – Дифрактограма нанокристалів сульфіду кадмію, отриманих при температурі електроліту 98 °С (концентрація електроліту 74,3 г/л)

Велика півширина рефлексів на дифрактограмі свідчить про малі розміри кристалів. Подібні результати отримали автори в роботі [4] при дослідженні CdS отриманого хімічним методом з використанням розчинів CdSO₄, Na₂S₂O₃ і HEC при опроміненні ультрафіолетовим випромінюванням за кімнатної температури. Для визначення розмірів частинок експериментальну дифрактограму обробляли описуючи кожний рефлекс функцією Гауса і в результаті була отримана наступна інформація: кутове положення 2θ , півширина (ширина на половині висоти) β , інтегральна інтенсивність. Отримані результати використовували для розрахунку розмірів нанокристалів з використанням формули Дебая-Шеррера [5]:

$D = 0.89\lambda/(\beta\cos\theta),$

де λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання; β – півширина рефлексу; θ – кут дифракції.

Фізичне значення півширини обчислено за формулою:

$$\beta = (\beta^2_1 - \beta^2_2)^{1/2},$$

де β_1 – експериментальне значення півширини рентгенівського рефлексу; β_2 – інструментальне значення півширини рентгенівського рефлексу. Інструментальне значення півширини рентгенівських рефлексів визначалося на основі аналізу рентгенівських дифрактограм еталонних порошків кремнію і Al₂O₃, які були отримані за таких самих умов.

Проведені розрахунки з використанням формули Дебая-Шеррера показали, що для різних рефлексів були отримані різні результати, а їх середні значення складають величини порядку 3,0 нм. Зазначимо, що розрахунки з врахуванням інструментального значення півширини і без врахування приводять практично до однакових результатів. Такий результат був прогнозований у зв'язку з тим, що експериментальне значення півширини набагато перевищує інструментальне.

Використання формули Дебая-Шеррера ґрунтуеться на залежності півширини рентгенівського рефлексу від розміру частинки, причому з зменшенням розміру півширина зростає. Крім того відомо, що на півширину впливають механічні напруження, які виникають за рахунок дефектів кристалічної структури. У випадку наночастинок дефекти можуть проявлятися за рахунок того, що в них значна частина атомів знаходиться на поверхні, крім того вклад поверхневих атомів буде зростати з зменшенням розмірів. Тому для визначення розміру і механічних напружень, які діють в нанокристалах CdS ми використали метод Вільямсона-Холла [6]. В цьому методі півширина рефлексу описується формулою:

$$\beta = 0.89\lambda/(D\cos\theta) + 4\varepsilon tg\theta,$$

де λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, ε – відносне видовження. В останній формулі перший доданок показує, який вклад в півширину вносить розмірний ефект, а другий – обумовлений вкладом механічних напружень. Останню залежність запишемо в вигляді:

$\beta \cos\theta = 0.89\lambda/D + 4\varepsilon \sin\theta.$

Якщо графік цієї залежності побудувати в системі координат $4\sin\theta$, $\beta\cos\theta$ то отримаємо пряму лінію з якої можна знайти розмір нанокристалів D і відносне видовження є. На рис. 2 наведено результати використання методу Вільямсонна-Холла для нашого зразка. Видно що спостерігається відхилення експериментальних точок від прямої лінії. Тому для отримання достовірних значень величини 0,89 // і відносного видовження є був використаний метод найменших квадратів. В результаті був отриманий розмір нанокристалів D = 8.6 нм і відносного видовження $\varepsilon = 0,017$. Видно, що використання формули Дебая-Шеррера дає менший розмір частинок ніж метод Вільямсона-Холла. Відносне видовження додатне, а це свідчить, що в нанокристалах діють розтягуючі напруження.

Аналогічні результати були отримані при зміні температури електроліту, яка варіювалась в межах 20-98 °С, що свідчить що при даній концентрації електроліту (концентрація електроліту 74,3 г/л) зміна його температури не впливає на результат отримання нанокристалів сульфіду кадмію. Подібні результати отримано в роботі [6], де автори досліджували наночастинки оксиду цинку, отримані хімічним методом з використанням цинк ацетату дигідрату, гідроксиду калію і метанолу при температурі 52 °С. В результаті проведення рентгеноструктурних досліджень автори отримали такі розміри наночастинок: 27 нм (з використанням формули Дебая-Шеррера) і 35 нм (метод Вільямсона-Холла). При зменшенні концентрації тіосульфату натрію в електроліті до 12,5 г/л результат отримання продукту залежить від температури електроліту. При зменшенні температури електроліту з 96 °С до 19 °С колір отриманого порошку змінюється з червоного до жовтого.



Рис. 2 – Результати використання методу Вільямсонна-Холла для нанокристалів CdS (концентрація електроліту 74,3 г/л, температура електроліту 98 °C)

На рис. 3 показано дифрактограми отриманих зразків при температурі 96 °С (а) і 19 °С (б) (концентрація електроліту 12,6 г/л, густина струму 6,4·10-3 А/см2). Дифрактограми нанокристалів CdS отриманих при концентраціях електроліту 74,3 г/л (рис. 1) і 12,6 г/л (рис. 3а) практично однакові. Дифрактограма зразка отриманого при 19 °C (рис. 3б) має більш складний характер. На ній присутні широкі смуги характерні для кубічної модифікації CdS. Крім того присутні набагато вужчі рефлекси з кутовими положеннями: 23,7°, 30,2°, 36,4°, 43,9°, 47,9°, 58,2°. Ці рефлекси характерні для CdCO₃, який був отриманий авторами роботи [7] при спробі синтезу гідроксиду кадмію електролітичним методом. Причому при температурі електроліту 98 °С було отримано суміш гідроксиду і карбонату кадмію, а за кімнатної температури лише CdCO₃. Отримання карбонату кадмію обумовлено присутністю розчиненого вуглекислого газу в воді, яка використовувалася для приготування електроліту, а також можливість надходження його в електролізер в процесі синтезу нанокристалів. Розміри наночастинок визначені за формулою Дебая-Шеррера складають 1,9 нм для CdS і 56 нм для CdCO₃.

На рис. 4 наведено термограми ДТА зразка отриманого за температури 96 °С (концентрація електроліту 12,6 г/л, густина струму $6,4\cdot10^{-3}$ А/см²). При першому нагріві невакуумованого сплаву (крива 1) зафіксовано значний тепловий ефект при температурі 100 °С, який обумовлений "видаленням" води із дрібнодисперсного порошку, яка була ним адсорбована в процесі отримання і наступного висушування порошку. Крива 2 рис. 4 ілюструє завершеність цього процесу. Третій нагрів здійснено у вакуумованій ампулі. На термограмі 3 рис. 4 зафіксовано незначні ендоефекти при температурах ~ 402 °С та ~ 450 °С. Можливо цим ефектам відповідає фазовий перехід сфалерит-вюрцит про що свідчать результати рентгено-фазового аналізу. Автори огляду [8] обговорють можливі варіанти пояснення структури нанокристалів сульфіду кадмію з яких слідує, що структура залежить від розміру наночастинок. При розмірі наночастинок більше 9 нм CdS кристалізується в структурі вюртциту, при розмірах від 3 нм до 9 нм в структурі «середньої» гратки, а при розмірах менших від 3 нм утворюється аморфна фаза. В нашому випадку розмір нанокристалів визначений методом Вільямсона-Холла дорівнює 8,6 нм. Тому, можливо, спочатку відбувається претворення «середньої» гратки в сфалерит, а потім сфалерит перетворюється в вюртцит. На дифрактограмі даного зразка після відпалу присутні лише рефлекси характерні для гексагонального сульфіду кадмію. Відсутність на кривій охолодження 4 рис. 4 теплових ефектів при зазначених температурах свідчить про необоротність процесів які відбуваються в сплаві під час його нагрівання.



Рис. 3 – Дифрактограма нанокристалів сульфіду кадмію, отриманих при температурі електроліту 98 °C (а) і 19 °C (б)

На рис. 5 наведено термограми ДТА зразка отриманого за температури 19 °С (концентрація електроліту 12,6 г/л, густина струму 6,4·10⁻³ А/см²). Інтерпретація кривих 1, 2 рис. 4, 5 близька за своїм фізичним змістом. Термограма 3 рис. 5 містить незначні теплові ефекти при температурах: ~ 367 °С, ~ 438 °С та 495 °С. Зазначимо, що при температурі ~ 530 °С ампула із досліджуваним зразком у печі вибухнула, що свідчить про наявність значної кількості газової



Рис. 4 – Криві ДТА нагріву (1-3) та охолодження (4) зразка отриманого за температури 96 °C: 1, 2 – невідпаяний зразок; 3, 4 – вакуумований зразок



Рис. 5 – Криві ДТА нагріву (1-3) та охолодження (4) зразка отриманого за температури 19 °C: 1, 2 – невідпаяний зразок; 3, 4 – вакуумований зразок

фази, яка утворилась під час нагрівання. Однією з причин утворення газової фази може бути реакція розкладу карбонату кадмію за реакцією:

$$CdCO_3 \rightarrow CdO + CO_2\uparrow$$
.

На рис. 6 показано спектр КРС нанокристалів сульфіду кадмію, отриманих за температури електроліту 98 °С (концентрація електроліту 74,3 г/л, густина струму $1,0\cdot10^{-2}$ А/см²). Спектр КРС отриманий з використання збудження з довжиною хвилі 514,5 нм за кімнатної температури в геометрії «на відбивання». З цього рисунку видно, що в спектрі присутні смуги розсіювання з частотним положенням 302 см⁻¹, 605 см⁻¹ і 906 см⁻¹, інтенсивність яких монотонно зменшується. Ці смуги обумовленні розсіюванням на LO фононах, локалізованих в нанокристалах відповідно першого, другого і третього порядку. Їх присутність спектрі КРС обумовлена резонансним характером розсіювання світла.

Автори роботи [11] досліджували наночастинки

CdS отримані хімічним методом з використанням розчинів Cd(NO₃)₂ 4H₂O і Na₂S 10H₂O в метанолі. Після синтезу проводився відпал отриманих зразків при температурах 473, 573, 673 і 773 К. Отримані зразки досліджувалися методом КРС, в результаті чого було встановлено, що при зміні розмірів від 5 до 10 нм відношення інтенсивностей смуг розсіювання I_{2LO}/I_{1LO} для кубічної модифікації сульфіду кадмію змінюється в межах 0,2-0,5, а для гексагональної модифікації це відношення більше 1. В нашому випадку відношення цих інтегральних інтенсивностей дорівнює 0,37, що підтверджує факт отримання кубічної модифікації CdS.

Смуга розсіювання 302 см^{-1} має значну півширину (20 см^{-1}), асиметрична і має явно виражене низькочастотне плече. Такий її вигляд може бути обумовлений розмірним ефектом, наявністю механічних напруг, присутністю смуги розсіювання на поверхневих оптичних фононах. Розмірний ефект приводить до зсуву смуги розсіювання в низькочастотну сторону і збільшення півширини смуги. Механічні напруги стиску приводять до зсуву смуги в високочастотну сторону, розтягу – до зсуву в низькочастотну сторону. Смуга розсіювання на поверхневих оптичних фононах лежить між смугами ТО і LO. Як було показано вище, в нанокристалах діють напруження розтягу, розміри наночастинок складають 8,6 нм, а тому в результаті дії всіх цих факторів частота смуги 302 см⁻¹ менша, а півширина більша, ніж для монокристалічних зразків, яка складає для CdS 305 см⁻¹ [12].



Рис. 6 – Спектри комбінаційного розсіювання світла нанокристалів сульфіду кадмію ($\lambda = 514,5$ нм), отриманих за температури електроліту 98 °C (концентрація електроліту 74,3 г/л)

В роботі [13] автори досліджували наночастинки отримані хімічним осадженням з використанням солі кадмію, сульфіду натрію, які після осадження витримувалися при температурі 150 °С впродовж 4, 8 і 16 год. Рентгенівські дослідження показали, що отримані зразки – наночастинки сульфіду кадмію, які кристалізуються в кубічній системі з розміром порядку 3 нм (формула Дебая-Шеррера). Використання методу Вільясона-Холла показало, що в наночастинках діють стискаючі напруження (кутовий коефіцієнт прямої – від'ємний). Автори досліджували спектри комбінаційного розсіювання світла використовуючи збудження з довжиною хвилі 514 нм. Смуга розсіювання на LO фононах має частотне положення 300 см⁻¹ і асиметрію в низькочастотну сторону. Термічний відпал при температурі 150 °С суттєво не впливає на спектри КРС. В нашому випадку смуга розсіювання на LO фононах локалізованих в нанокристалах першого порядку, має частотне вище положення 302 см⁻¹, що можливо обумовлено більшими розмірами нанокристалів (метод Вільямсона-Холла дає розмір 8,6 нм). Автори роботи [14] досліджували квантові точки CdS отримані на Si підкладці провели розрахунок залежності частотного положення смуги розсіювання на LO фононах від їх радіусу. Ці розрахунки дають для наночастинок розмірами 8,6 нм частотне положення смуги розсіювання на LO фононах 303,5 см-1, що дещо перевищує наше значення 302 см-1. Це можливо за рахунок дії розтягуючи механічних напружень про що свідчать результати використання методу Вільямсона-Холла і вкладу розсіювання на поверхневих оптичних фононах.

4. ВИСНОВКИ

1. Встановлено можливість отримання нанокристалів сульфіду кадмію кубічної модифікації розміром ~8,6 нм електролітичним методом з використання кадмієвих електродів і розчину тіосульфату натрію в якості електроліту, при температурі останнього 98 °C.

2. Розраховані з використанням методу Вільямсона-Холла розміри нанокристалів є більшими ніж у випадку формули Дебая-Шеррера з врахуванням інструментальної півширини рефлексів, в нашому випадку 8,6 нм і 3,0 нм відповідно.

 Дослідження спектрів комбінаційного розсіяння світла підтверджує отримання кубічної модифікації CdS.

4. Встановлено, що при концентрації електроліту (розчин тіосульфату натрію) 74,3 г/л не залежно від температури електроліту отримуються нанокристали сульфіду кадмію, а при концентрації 12,5 г/л в залежності від температури електроліту можна отримати кристали CdS або системи CdS-CdCO₃.

Влияние технологических режимов на физические свойства нанокристаллов сульфида кадмия полученного электролитическим способом

Н.Б. Данилевская¹, Н.В. Мороз², Б.Д. Нечипорук¹, Н.Е. Новоселецкий¹, В.А. Юхимчук³

1 Ровенский государственный гуманитарный университет, ул. Остафова, 31, 33000 Ровно, Украина

² Национальный университет водного хозяйства и природопользования, ул. Соборная, 11, 33000 Ровно,

Украина

³ Институт физики полупроводников имени В.Е. Лашкарева НАН Украины, пр. Победы, 41, 03028 Киев, Украина

Исследовано влияние концентрации тиосульфата натрия и температуры электролита на процесс получения сульфида кадмия электролитическим способом с использованием кадмиевых электродов. Рентгеноструктурные исследования были использованы для определения размера нанокристаллов с использованием формулы Дебая-Шеррера и способом Вильямсона-Холла. Проведено сравнение результатов ренгеноструктурных исследований с результатами спектроскопии комбинационного рассеяния света и дифференциально-термического анализа.

Ключевые слова: Сульфид кадмия, Рентгеноструктурные исследования, Размеры наночастиц, Дифференциально-термический анализ, Комбинационное рассеяние света.

The Influence of Technological Modes on the Physical Properties of Cadmium Sulfide Nanocrystals Derived by the Electrolyte Method

N.B. Danilevska¹, M.V. Moroz², B.D. Nechyporuk¹, N.E. Novoseletskiy¹, V.O. Yukhymchuk³

¹ Rivne State Humanitarian University, 31, Ostafova St., 33000 Rivne, Ukraine

² National University of Water Management and Nature Resources Use, 11, Soborna St., 33000 Rivne, Ukraine ³ V.Ye. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NAS of Ukraine, 41, Prosp. Peremohy, 03028 Kyiv, Ukraine

The effect of concentration of sodium thiosulfate and the temperature of the electrolyte in the process of obtaining cadmium sulfide nanocrystals electrolyte method using cadmium electrodes. X-ray diffraction studies were used to determine the size of the nanocrystals using the Debye-Scherrer formula and method of Williamson-Hall. Comparison of the results of XRD studies the results of Raman spectroscopy and differential thermal analysis.

Keywords: Cadmium sulphide, XRD study, Size of nanoparticles, DTA, Raman scattering.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- С.А. Гаврилов, А.А. Шерченков, А.Б. Апальков, Д.А. Кравченко, Рос. нанотехн. 1 №1-2, 228 (2006) (S.A. Gavrilov, А.А. Sherchenkov, А.В. Араl'kov, D.A. Kravchenko, Ros. nanotekhnol. 1 No 1-2, 228 (2006)).
- Ma Xiying, Lu Gongxuan, Yang Baojun, App. Surf. Sci. 187 No 3, 235 (2002).
- I.Kh. Akopyan, T.I. Ivanova, M.E. Labzovskaya, B.V. Novikov, A. Erdni-Goryayev, *Tech. Phys. Lett.* 36 No 3, 240 (2010).
- S.D. Wu, Z. Zhu, Z. Zhang, L. Zhang, *Mater. Sci. Eng. B* 90, 206 (2002).
- S. Liming, B. Ningzhong, K. Yanagisawa, K. Domen, A. Gupta, C.A. Grimes, *Nanotechnol.* 17, 5117 (2006).
- V.D. Mote, Y. Purushotham, B.N. Dole, J. Theor. App. Phys. 6 No 1, 2251 (2012).
- Н. Данілевська, Б. Нечипорук, М. Новоселецький,
 Б. Татарин, Науковий вісник Східноевропейського національного університету імені Лесі Українки. Серія: Фізичні науки 26, 44 (2013) (N. Danilevs'ka,
 B. Nechyporuk, M. Novoselets'kyy, B. Tataryn, Naukovyy

visnyk Skhidnoyevropeys'koho natsional'noho universytetu imeni Lesi Ukrayinky. Seriya: Fizychni nauky **26**, 44 (2013)).

- Н.С. Кожевникова, А.С. Ворох, А.А. Урицкая, Vcnexu химии 84 № 3, 225 (2015) (N.S. Kolesnikova, А.S. Vorokh, А.А. Uritskaya, Usp. Khimii 84 No 3, 225 (2015)).
- Свойства неорганических соединений: Справочник (Редактор В.А. Рабинович) (Ленинград: Химия: 1983) (Svoystva neorganicheskikh soyedineniy: Spravochnik (Red. V.A. Rabinovich) (Leningrad: Khimiya: 1983)).
- V.V. Ivanov, A.A. Shubin, L.A. Irtyugo, J. Siberial Federal University. Eng. Technol. 4, 409 (2009).
- V. Sivasubramanian, A.K. Arora, M. Premila, C.S. Sundar, V.S. Sastry, *Physica E* 31, 93 (2006).
- V.V. Lopushansky, J. Nano-Electron. Phys. 6 No 4, 04006 (2014).
- 13. R.R. Prabhu, M.A. Khadar, Bull. Mater. Sci. 31, 511 (2008).
- S. Biswas, M. Dutta, P. Snee, M.A. Stroscio, *Chin. J. Phys.* 49 No 1, 92 (2011).