

سنتز نانوکامپوزیت‌های هسته - پوسته اکسید قلع - اکسید روی به روش سونوشیمیایی و بررسی خواص حسگر گازی آنها

محمد رضا واعظی^{۱*}، اصغر کاظم زاده^۲

^۱ پژوهشگاه مواد انرژی، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، کرج، ایران.

^۲ پژوهشگاه مواد انرژی، پژوهشکده نیمه‌هادیها، کرج، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۴/۲۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۵/۳/۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۳/۹

چکیده در این مقاله، نانوکامپوزیت‌های هسته - پوسته SnO_2/ZnO به روش سونوشیمیایی سنتز شده است. برای دستیابی به این هدف ابتدا نانوذرات اکسید روی با روش اولتراسونیک تهیه و سپس در مرحله بعدی نانوکامپوزیت‌های هسته پوسته در حضور ذرات ZnO (تهیه شده در مرحله قبل) و اضافه نمودن پیش ماده $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ به سل در حین اعمال امواج اولتراسونیک تهیه شدند. پس از سنتز این نانوکامپوزیت‌ها، ویژگی‌های آنها با استفاده از آنالیزهای TG-XRD و DTA مورد بررسی قرار گرفت. نانوکامپوزیت‌های هسته - پوسته SnO_2/ZnO سنتز شده دارای ساختار آمورف می‌باشند که پس از عملیات کلسیناسیون در دمای 650°C درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت، ساختار آمورف آنها به کریستالی تبدیل شد. همچنین ویژگی حسگری گاز نانوکامپوزیت‌های هسته - پوسته SnO_2/ZnO نیز مورد بررسی قرار گرفت. برای انجام تست‌های حسگری ذرات سنتز شده به روش پرس پودر به صورت قرص تهیه و تست حسگری پودرها نسبت به گازهای متانول، منوکسید کربن و هیدروژن انجام شد. نتایج نشان داد که به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد ذرات نیمه‌هادی هسته - پوسته در مکانیزم جدایش بار، ویژگی حسگر گازی نانوکامپوزیت‌های هسته - پوسته از ذرات اکسیدی خالص بیشتر است.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت، هسته - پوسته، اولتراسونیک، SnO_2 ، ZnO ، حسگری گاز.

Synthesis of SnO_2/ZnO Core-Shell Nanocomposites via Sonochemical Method and Evaluation of their Gas Sensing Properties

Mohammad Reza Vaezi^{1*}, Asghar Kazemzadeh²

¹Materials and Energy Research Center, Division Of Advance Materials and Nanotechnology, Karaj, Iran.

² Materials and Energy Research Center, Department of Semiconductors, Karaj, Iran.

Abstract In this paper, SnO_2/ZnO core - shell nanocomposites were synthesized via sonochemical processing. To achieve this, ZnO nanoparticles were prepared by ultrasonic method. In the next stage, the core-shell nanocomposites in the presence of ZnO particles (prepared in the previous step) and adding precursor $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ was prepared by ultrasonic. After synthesizing the nanocomposites, their properties were studied by XRD, TG-DTA and TEM analyses. The synthesized SnO_2/ZnO core - shell nanocomposites have amorphous structure that can be changed to crystalline structure after calcination at 650°C for 1 hour. Also, the gas sensing characteristics of SnO_2/ZnO core- shell nanocomposite was studied. For evaluating the gas sensing properties, the synthesized particles were prepared by pressing the powder into pills and gas sensing test was performed with respect to the various gases such as methanol, CO , and H_2 . Due to the unique properties of the core - shell semiconductor particles in the mechanism of charge separation, the gas sensing properties of core - shell particles are higher than those of pure oxides.

Keywords: Nanocomposite, Core/ Shell, Ultrasonic, SnO_2/ZnO , Gas Sensing.

*عهده‌دار مکاتبات

۱- مقدمه

نانوذرات نیمه‌هادی به دلیل ویژگی‌های فیزیکی وابسته به اندازه ذره و پتانسیل‌های کاربردی در زمینه‌های گوناگون مانند بیودارویی، لومینسانس، فوتوکاتالیستی، پیل‌های خورشیدی، صفحات نمایشگر، ترانزیستورهای الکترونی، حسگرهای گازی و ... مورد توجه هستند [۱-۴]. در چند سال گذشته پوشش‌دهی سطح نانوذرات نیمه‌هادی با یک لایه آلی یا غیرآلی یا مواد زیست فعال برای تشکیل نانوذرات هسته-پوسته توجه زیادی را به خود اختصاص داده است. ساختار، اندازه و ترکیب این ذرات به آسانی می‌تواند به روش کنترل‌پذیری برای دستیابی به ویژگی‌های مغناطیسی، نوری، مکانیکی، گرمایی، الکتریکی، الکترواپتیکی و کاتالیستی تغییر کند. مواد هسته پوسته‌ای شامل یک زمینه ساختاری هسته هستند که با یک پوسته پوشش‌دهی شده‌اند. این مواد ممکن است از مواد متنوعی مانند پلیمرها، جامدات غیرآلی و فلزات ساخته شوند [۵]. نانوذرات هسته پوسته‌ای بر پایه نانوذرات نیمه‌هادی به طور آشکار خاصیت فوتولومینسانس را افزایش داده، پایداری عوامل اکسیداسیون، فوتوشیمیایی و واکنش‌پذیری را نیز بهبود می‌بخشند [۶]. همچنین نانوذرات هسته پوسته‌ای انتخاب حسگرهای گازی را افزایش داده و پایداری آنها را بهبود می‌بخشد [۷].

حسگرهای نیمه‌هادی گاز بر اساس تغییر در خواص فیزیکی یا شیمیایی مواد حسگری آنها کار می‌کنند. این تغییرات در نتیجه حضور گازهای مختلف صورت می‌پذیرد. یکی از مهمترین معایب این نوع حسگرها فقدان قابلیت تشخیص همزمان چند نوع گاز با هم و پایداری و تثبیت زمانی آنهاست [۸-۱۰] که می‌توان با انتخاب ماده حسگری مناسب و کامپوزیتی کردن آنها و ایجاد ساختارهای هسته-پوسته تا حد زیادی این معایب را مرتفع نمود. به طور کلی پارامترهای مهمی نظیر حساسیت، انتخاب‌پذیری، پایداری، زمان‌های پاسخ و بازیابی و همچنین طول عمر در بررسی کیفی این گونه حسگرها باید مد نظر قرار گیرند [۱۱] و [۱۲].

در این مقاله، نانوکامپوزیت‌های هسته - پوسته ZnO/SnO_2 با استفاده از روش سونوشیمیایی سنتز شده و در

ادامه کار برای تجزیه و تحلیل نتایج به دست آمده در این فرایند، نانوکامپوزیت‌های حاصل از جهت ساختار، مورفولوژی و خواص حسگری گاز مورد بررسی قرار گرفته‌اند. جنبه‌های نوآوری این تحقیق با روش‌های متداول دیگر سنتز نانوکامپوزیت‌های هسته-پوسته به شرح زیر می‌باشد:

۱. بهره‌گیری از تابش امواج التراسونیک که مستلزم دقت بالا در انتخاب نوع مواد و زمان فرآیند برای تولید نانو ذرات چند وجهی
۲. عدم استفاده از کاتالیزورهای اضافی برای احیای یون‌های فلزی
۳. کنترل دقیق دامنه توزیع اندازه متوسط ذرات
۴. کنترل مورفولوژی نانو ذرات سنتز شده با محاسبه دقیق نسبت زمان تابش‌دهی به توان تابش‌دهی
۵. کاهش چشم‌گیر مدت زمان انجام فرآیند نسبت به روش‌های متداول دیگر

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه

مواد مورد استفاده برای سنتز نانوکامپوزیت هسته-پوسته

پوسته

ZnO/SnO_2 عبارتند از :

استات روی دوآبه $Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot (H_2O)_2$

کلرید قلع IV پنج آبه $(SnCl_4 \cdot (H_2O)_5)$

هیدروکسید سدیم (NaOH)

آب یون زدایی شده

پلی وینیل پیرولیدین (PVP)

لازم به ذکر است کلیه مواد مصرفی استفاده شده در این

پژوهش ساخت شرکت Merck آلمان با خلوص ۹۹/۹۹ درصد است.

۲-۲- روش آزمایش

۲-۲-۱- سنتز نانوکامپوزیت:

ابتدا محلول‌های ۰/۵ مولار پلی‌وینیل پیرولیدین،

۰/۳ مولار استات روی $Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot (H_2O)_2$ ، ۰/۳ مولار

کلرید قلع $(SnCl_4 \cdot (H_2O)_5)$ و محلول ۱ مولار هیدروکسید

دمای کلسیناسیون نانوکامپوزیت با استفاده از آزمون حرارتی هم‌زمان توسط دستگاه PLSTA۱۶۴۰ در محدوده دمایی ۲۵ تا ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و نرخ گرمایش ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه مورد تحلیل و بررسی قرار گرفته است. به منظور بررسی تغییرات حرارتی در ماده تولید شده از آنالیز حرارتی TGA استفاده گردید.

برای تعیین اندازه ذرات و همچنین بررسی ساختار و نیز تشکیل ذرات هسته پسته از آنالیز TEM (Philips CM ۲۰۰) استفاده شد. برای آماده سازی نمونه‌ها، مقداری از پودرها را در حلال متانول حل کرده و برای جداسازی بهتر ذرات از اولتراسونیک استفاده شد. پس از این مرحله یک قطره از این سوسپانسیون را بر روی گرید مسی قرار داده و تصویربرداری انجام گرفت.

برای انجام تست‌های حسگری، پودرهای تهیه شده می‌بایست به صورت قرص درآید که بدین منظور از روش پرس پودر استفاده شد. علت انتخاب این روش سادگی و پاسخ مناسب نمونه‌های ساخته شده با این روش است. برای تهیه قرص، ۰/۲ گرم از پودر مورد نظر وزن شده و در قالب ۱۰ میلی‌متری با فشار ۳۵ بار پرس شدند. در پرس ذرات از هیچ ماده افزودنی استفاده نشد. نمونه‌های تهیه شده به این روش استحکام اولیه مناسبی داشته و می‌توان با کنترل فشار اعمالی بر پودر، مقدار تخلخل را کنترل نمود. نمونه‌ها پس از آماده شدن برای ایجاد استحکام مکانیکی مناسب در دمای ۵۰۰ و دمای زیتتر نمونه‌ها به مدت ۱ ساعت حرارت دهی شدند. در مورد دمای ۵۰۰ درجه نمونه‌ها به طور کامل زیتتر نمی‌شوند، ولی استحکام مکانیکی مناسب را برای استفاده در حسگرها پیدا می‌کنند.

رفتار حسگر گازی نمونه‌ها مطابق مرجع [۱۳] بررسی شد. حسگر مورد بررسی با عبور جریان از المان حرارتی گرم و دمای آن در نقطه کار مورد نظر تثبیت شد. حسگر به طور ناگهانی وارد محفظه گردید. نگهدارنده حسگر دارای یک صفحه افقی است که بلافاصله پس از ورود حسگر، دهانه ورودی محفظه را بسته و از نشت گاز به بیرون جلوگیری می‌کند. برای ایجاد اتصالات اهمی بر روی قرص حساس، دو سیم نازک پلاتینی با استفاده از خمیر نقره به فاصله ۵ میلی‌متر

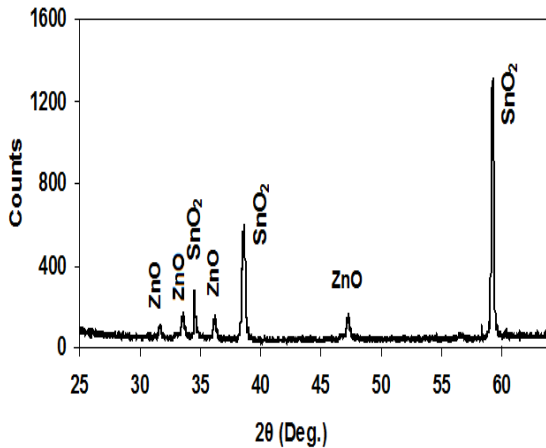
سدیم (NaOH) با حلال آب مقطر به طور مجزا تهیه و هر کدام به حجم ۵۰ میلی‌لیتر رسانده شد. سپس در حالی که ۵۰ میلی‌لیتر محلول استات روی $Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot (H_2O)_2$ در بشر قرار داشت و توسط دستگاه سونیکیتور امواج مافوق صوت توسط پروب دستگاه، به آن اعمال و محلول هم‌زده می‌شد، ۵۰ میلی‌لیتر محلول پلی وینیل پیرولیدین (PVP) به آن اضافه و سپس ۲۵ میلی‌لیتر از محلول ۱ مولار هیدروکسید سدیم، توسط بورت به صورت قطره قطره و با سرعت در حدود ۱/۵ میلی‌لیتر بر دقیقه به بشر اضافه شد و پس از انجام این اختلاط در مدت ۳۰ دقیقه (تا زمانی که بورت از محلول هیدروکسید سدیم خالی شود)، ۵۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۳ مولار کلرید قلع به راکتور اضافه گردید و سپس ۲۵ میلی‌لیتر از باقی‌مانده محلول ۱ مولار هیدروکسید سدیم، توسط بورت با همان شرایط فوق به بشر اضافه شد. بعد از خالی شدن بورت در این مدت، محلول حاصل تحت تأثیر امواج مافوق صوت با توان ۵۰ وات قرار گرفت. پس از پایان فرآیند، نانوکامپوزیت حاصل توسط سانتریفیوژ رسوب‌دهی و رسوب حاصل در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۲۴ ساعت در خشک‌کن، خشک گردید [۱۳].

از آنجایی که نانو ذرات تهیه شده از روش اولتراسونیک دارای ساختار آمورف می‌باشند نمونه‌های سنتز شده در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد و با نرخ گرمایش ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه به مدت ۶ ساعت برای کلسیناسیون در کوره تیوبی قرار داده شدند تا به نانوکامپوزیت SnO_2/ZnO با ساختار کریستالی تبدیل شود.

۲-۲-۲- مشخصه‌یابی:

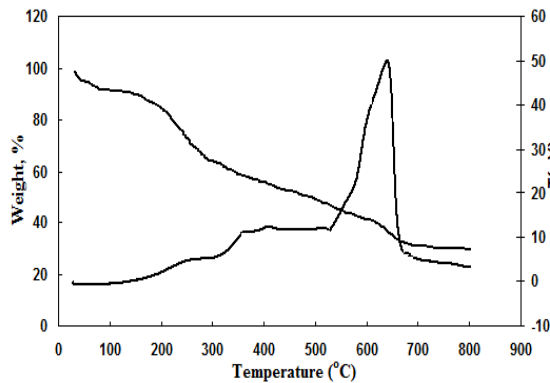
برای مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت SnO_2/ZnO کلسینه شده، آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی عبوری، آنالیز حرارتی افتراقی و پراش اشعه ایکس بر روی آن انجام شد.

در هر مرحله پس از سنتز ذرات برای تعیین فازهای تشکیل شده در طی فرآیند از آنالیز XRD استفاده می‌شد. پراش اشعه ایکس نمونه‌ها با استفاده از پراش سنج اشعه ایکس مدل Siemens D5۰۰۰ با تابش $CuK\alpha$ تعیین گردید. طیف XRD در زوایای ۲θ بین ۲۰ تا ۸۰ درجه و با گام‌های ۰/۰۲ درجه‌ای انجام شد.



شکل ۱. طیف پراش اشعه ایکس نانوکامپوزیت هسته-پوسته ZnO/SnO₂.

منحنی‌های مربوط به نتایج آنالیزهای حرارتی DTA-TG در شکل (۲) آورده شده است. همان‌طور که در شکل نشان داده شده، آنالیز TG مشخص نمود که عملیات کلسیناسیون در محدوده دمایی کمتر از ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد کاهش جرم به همراه دارد و پس از دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد کاهش جرمی مشاهده نمی‌شود که بیانگر اتمام مواد آلی در نمونه است. در گستره دمایی کمتر از ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد آب موجود در پودر حاصل از مواد اولیه تبخیر می‌شود.



شکل ۲. آنالیزهای حرارتی DTA-TG نانوکامپوزیت هسته-پوسته ZnO/SnO₂.

منحنی DTA نشان می‌دهد که مشخصات نیمه‌هادی تنها پس از آنیل شدن در دمای بالای ۶۴۰ درجه سانتی‌گراد به دست می‌آیند، چرا که در کمتر از این دما ملکول‌های آلی و حلال باقی‌مانده می‌توانند به‌عنوان مانع در برابر انباشت و انتقال حامل‌های بار در باند هدایت عمل کنند. همچنین استحاله فازی از حالت آمورف به حالت کریستالی نیز در این دما اتفاق

از هم بر روی آن چسبانده شدند. سپس نمونه بر روی یک پایه دیرگداز از جنس میکا چسبانده و پس از آن دو سر نمونه توسط سیم‌های پلاتینی به دو سر منبع تغذیه سیستم اندازه‌گیری حسگری متصل شدند تا حساسیت نمونه مورد بررسی قرار گیرد.

۳- نتایج و بحث

شکل (۱) طیف پراش اشعه ایکس نانوذرات کامپوزیتی ZnO/SnO₂ را نشان می‌دهد و مشخص می‌سازد که نانوکامپوزیت دارای ساختار کریستالی است. پیک‌های اندیس گذاری شده بیانگر صفحات کریستالی (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰) و (۱۰۳) متعلق به اکسیدروی به ترتیب در زوایای تفرق ۳۱/۸۶، ۳۴/۵۴، ۳۶/۳۶، ۴۷/۶۸، ۵۶/۷۴ و ۶۲/۹۸ درجه و با فواصل صفحه ۲/۸۰۸، ۲/۵۹۷، ۲/۴۷۰، ۱/۹۰۶، ۱/۶۲۱ و ۱/۴۷۳ آنگسترم (مطابق با کارت شماره ۱۴۴۵-۴۱) و همچنین صفحات کریستالی (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۱۱)، (۲۲۰) و (۰۰۲) متعلق به دی‌اکسیدقلع به ترتیب در زوایای تفرق ۳۳/۹۷، ۳۸/۲۷، ۵۲/۰۵، ۵۴/۰۵ و ۵۸/۹۶ درجه و با فواصل صفحه ۲/۶۴، ۲/۳۶، ۱/۷۵، ۱/۶۷ و ۱/۵۸ آنگسترم (مطابق با کارت ۱۴۵۱-۳۶) در تطابق خوبی با فاز کریستالی ورتزیت اکسیدروی و روتایل دی‌اکسیدقلع است. به‌علاوه هیچ پیک دیگری مربوط به ناخالصی تشخیص داده نشده است. میانگین اندازه کریستالیت‌ها توسط رابطه دبای شرر در پهنای نصف پیک ماکزیمم (FWHM) طبق رابطه زیر محاسبه شده است:

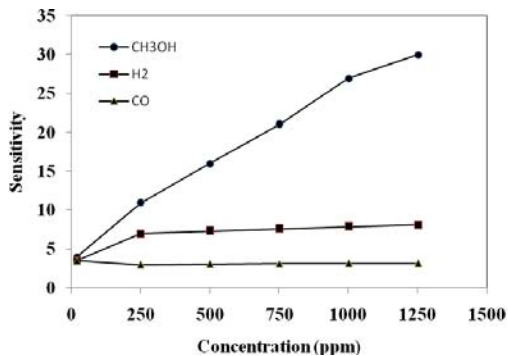
$$D = k\lambda / \beta \cos\theta \quad \text{(معادله ۱)}$$

که در رابطه فوق، D معرف اندازه میانگین کریستالیت‌ها در جهت عمود بر تابش پرتو ایکس، k ثابت شکل (برای ذرات کروی تقریباً برابر با ۰/۹)، λ طول موج اشعه ایکس تابشی (نانومتر ۰,۱۵۴۱۷۸) و β پهنای پیک در نصف ارتفاع شدت ماکزیمم (صفحات (۰۰۲)) است [۱۴]. اندازه کریستالیت بدست آمده بر اساس رابطه شرر حدود ۲۲ نانومتر می‌باشد.

$$S = \frac{R_a}{R_g} = \frac{G_g}{G_a} \quad \text{معادله (۲)}$$

مکانیزم حسگری حسگرهای مقاومتی گاز بر مبنای تغییر مقاومت الکتریکی در سطح ماده است. زمانی که حسگر مقاومتی در معرض گاز اکسند و یا کاهنده قرار می‌گیرد بین اکسیژن‌های یونی مستقر در سطح ماده که می‌توانند به صورت یون‌های O_2^- ، O^- و یا O^{2-} باشند و گاز مورد شناسایی، واکنش اتفاق می‌افتد. افزایش و یا کاهش مقاومت سطحی حسگر در معرض گاز قرار گرفته به n-type یا p-type بودن ماده که به ترتیب دهنده و پذیرنده الکترون هستند و نوع گاز واکنش دهنده با سطح حسگر که می‌تواند عامل اکسند و یا کاهنده در واکنش باشد بستگی دارد.

همان‌گونه که از شکل (۴) ملاحظه می‌شود نانوکامپوزیت هسته-پوسته SnO_2/ZnO حساسیت بالایی به متانول ($S=30$) نشان می‌دهد ولی به گازهای منوکسید کربن و هیدروژن پاسخ ضعیفی نشان می‌دهد. این موضوع پیشنهاد می‌کند که نانوکامپوزیت SnO_2/ZnO یک ماده حسگر خوب برای تشخیص گازهای الکلی نظیر متانول می‌باشد.



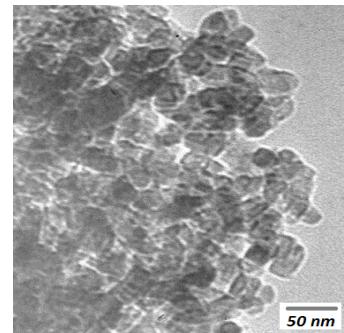
شکل ۴. منحنی حساسیت نانو کامپوزیت هسته-پوسته SnO_2/ZnO برحسب غلظت گازهای مختلف در دمای $300^\circ C$.

۴- نتیجه‌گیری

الف) نانوکامپوزیت‌های هسته-پوسته SnO_2/ZnO به روش سونوشیمیایی برای نخستین بار در کشور سنتز شد. این نانو ذرات کامپوزیتی دارای مورفولوژی کروی و شبه کروی هستند.

می‌افتد. باید توجه شود که هیچ تغییر وزنی در دمای بالای $650^\circ C$ درجه سانتی‌گراد وجود ندارد که بیانگر این است که دمای کلسیناسون بالای $650^\circ C$ درجه سانتی‌گراد جهت حذف حلال و پلیمر و تجزیه استات‌روی، کلرید قلع و پلی و نیل الکل به فاز خالص SnO_2/ZnO مورد نیاز است. به این ترتیب دمای مناسب کلسیناسیون بیش از $650^\circ C$ درجه سانتی‌گراد تعیین شد و خلوص نانو کامپوزیت حاصل با آنالیز پراش اشعه ایکس تایید گردید.

برای تعیین اندازه ذرات و همچنین بررسی تشکیل ساختار و نیز تشکیل نانوکامپوزیت هسته-پوسته از آنالیز TEM استفاده گردید. شکل (۳) تصویر حاصل از این آنالیز را نشان می‌دهد. با توجه به شکل (۳)، پوشش ذرات ZnO با لایه‌ای از SnO_2 تا حدودی قابل مشاهده است. همچنین میانگین اندازه ذرات نانو کامپوزیت در نمونه حدود 30 نانومتر می‌باشد.



شکل ۳. تصویر TEM نانو کامپوزیت هسته-پوسته ZnO/SnO_2 .

حساسیت نانوکامپوزیت هسته-پوسته SnO_2/ZnO نسبت به غلظت‌های مختلف گازهای متانول، منوکسید کربن و هیدروژن در محدوده غلظت 20 ppm تا 1250 ppm و در دمای $300^\circ C$ درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری و نتایج آن در شکل ۴ آورده شده است. قابل ذکر است که حساسیت حسگر مقاومتی به صورت نسبت اندازه مقاومت حسگر در هوای خالص به اندازه مقاومت حسگر در هوای آلوده به گاز هدف تعریف شده است. لذا حساسیت حسگرهای مقاومتی، به صورت زیر بیان می‌شود که در این رابطه، R_a مقاومت الکتریکی در هوای خالص و R_g مقاومت الکتریکی در محیط آلوده به گاز هدف است.

ب) نانوکامپوزیت‌های هسته- پوسته SnO_2/ZnO سنتز شده به روش سونوشیمیایی دارای ساختار آمورف می‌باشند که باید عملیات کلسیناسیون بر روی نانوذرات انجام شود.

ج) نانوکامپوزیت‌های هسته- پوسته SnO_2/ZnO سنتز شده دارای میانگین اندازه ذرات حدود ۳۰ نانومتر می‌باشد.

د) پاسخ حسگری ذرات نانوکامپوزیت نسبت به گاز متانول بالاتر از گازهای منوکسید کربن و هیدروژن است. پس این ماده پاسخ حسگری بالاتری نسبت به الکل دارد.

مراجع

1. Yang, Y. , Chen, O. ,Angerhofer, A., Cao, Y. C. , *J. American Chemistry Soc*, 128, 2006, 574.
2. Liao, M. H. , Hsu, C. H., Chen, D. H., *J. Solid State Chemistry*, 179, 2006, 2020.
3. Wang, Y.D. , Ma, C. L., Li, H. D., Zhang, S., *J. materials chemistry and physics*, 107, 2008, 248.
4. Meng, S., Cao, Z., Fu, X., Chen, S., *Applied Surface Science*, 24, 2015, 188.
5. Dong, W., Pan, F., Xu, L., Zheng, M., Haur Sow, C., Wu, K., Qin Xu, G., Chen, W., *Applied Surface Science*, 349, 2015, 279.
6. Della Pelle, A. M. , Maliakal, A., Sidorenko, A., Thayumanavan, S., *Thin Solid Films*, 520, 2012, 6262.
7. Zhang, Y.F. , Qiu, L.G. , Yuan, Y.P. , Zhu, Y.J. , Jiang, X., Xiao, J.D. , *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, 2014, 863.
8. Yu, Q. , Zhu, J. , Xu, Z. , Huang, X. , *Sensors and Actuators B: Chemical*, 213, 2015, 27.
9. Kim, H. , Jin, C. , Park, S., Lee, C., *Materials Research Bulletin*, 47, 2012, 2708.
10. Park, S., Ko, H., Lee, S., Kim, H., Lee, C., *Thin Solid Films*, 570, 2014, 298.
11. Park, S., Ko, H., Kim, S., Lee, C., *Ceramics International*, 40, 2014, 8305.
12. Hyodo, T., Yuzuriha, Y., Nakagoe, O., Sasahara, T., Tanabe, S., Shimizu, Y., *Sensors and Actuators B: Chemical*, 202, 2014, 748.
13. Vaezi, M.R. , Sadrnezhad, S.K. , *Materials Science & Engineering B*, 140, 2007, 73.
14. Cullity, B.D. , “Elements of X-ray diffraction”, 2nd Edition, Addison-Wesley Company, U.S.A., 1978.