

لایه‌های نازک اکسید قلع آلاییده با فلئور دارای شاخص شایستگی بالا رشدیافته به روش گرما کافت افشانه‌ای: اثر مقدار آلاییده بر ویژگی‌های فیزیکی

حسن زارع اصل^{۱*}، سیدمحمد روضاتی^۲

۱- گروه فیزیک، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء بهبهان، بهبهان، ایران

۲- گروه فیزیک، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۵/۸، نسخه نهایی: ۱۴۰۳/۷/۲۳)

چکیده: لایه‌های نازک اکسید قلع آلاییده با فلئور (FTO) با روش گرماکافت افشانه‌ای روی بستر لام شیشه‌ای رشد داده شدند. مقدار آلاییده فلئور (نسبت اتمی $[F]/[Sn]$) در محلول پیش‌ماده به ترتیب برابر با ۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد اتمی در نظر گرفته شد. با ورود F به ساختار SnO_2 ، بافت لایه‌های نازک دچار تغییراتی شد. این تغییرات عامل اصلی بهبود تحرک حامل‌های بار تشخیص داده شد. بهبود تحرک حامل‌های بار در کنار افزایش غلظت آنها در اثر جایگزینی O^{2-} با F^- ، باعث افزایش قابل توجه رسانندگی در لایه‌های آلاییده شد. آلاییده F همچنین باعث افزایش شفافیت و جابه‌جایی لبه جذب لایه‌های نازک FTO به سمت طول موج‌های پایین‌تر گردید. سرانجام لایه نازک FTO با آلاییده ۳۰ درصد اتمی مقاومت ویژه $1.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ ، مقاومت سطحی $16 \Omega/sq$ و متوسط عبور ۸۷/۴۷٪ را فراهم آورد که در نتیجه آن شاخص شایستگی $1.0 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$ برای آن محاسبه گردید.

واژه‌های کلیدی: لایه نازک FTO؛ آلاییده؛ مقاومت ویژه؛ عبور؛ شاخص شایستگی؛ گرما کافت افشانه‌ای.

مقدمه

استفاده، میزان رسانندگی و شفافیت در لایه‌های نازک مورد اشاره راهبینه نمود. از سویی با آلاییده مناسب این مواد، می‌توان بدون ایجاد تهیجای اکسیژن، به صورت مؤثر غلظت حامل‌های بار آزاد را افزایش داد. بر این اساس، آلاییده ZnO با فلزهای آلومینیوم (Al) و ایندیم (In) به ترتیب منجر به پیدایش لایه‌های نازک اکسید رسانای شفاف AZO [۶] و IZO [۷] گردید. همچنین، آلاییده In_2O_3 با فلز قلع (Sn) و آلاییده SnO_2 با عنصر فلئور (F) به ترتیب ITO [۸] و FTO [۹] را بوجود آوردند. لایه‌های نازک آلاییده جدید به طور قابل توجهی در هر دو زمینه رسانندگی و شفافیت از اکسیدهای فلزی پایه خود پیشی گرفتند. رسانندگی در نیمرساناها ارتباط مستقیم با دو عامل غلظت

دارا بودن همزمان رسانندگی و شفافیت بالا، لایه‌های نازک اکسید رسانای شفاف (TCO) را به گزینه مطلوب برای بسیاری از کاربردهای فناوری چون سلول‌های خورشیدی [۱]، دیودها [۲]، سلول‌های الکتروشیمیایی [۳] و پنجره‌های هوشمند [۴] تبدیل کرده است. به طور کلی، اکسیدهای فلزی SnO_2 ، ZnO و In_2O_3 ، که همه به طور ذاتی نیمرساناهایی از نوع n هستند، پایه غالب اکسیدهای رسانای شفاف هستند [۵]. سازوکار اصلی در ایجاد و افزایش غلظت حامل‌های بار آزاد در این مواد، وجود تهیجای اکسیژن در ساختار آنهاست. البته تهیجای اکسیژن خود باعث افزایش جذب در گستره طیفی نور مرئی می‌شود. سرانجام می‌توان با تنظیم دقیق عوامل لایه‌نشانی در روش مورد

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۶۳۷۱۵۹۵۰، پست الکترونیکی: zare@bkatu.ac.ir



نازک محاسبه شد. مقاومت ویژه $10^{-4} \times 8.09 \Omega \cdot \text{cm}$ و متوسط عبور 88.57% برای نمونه با مقدار آلایند $30 \text{ at.}\%$ بدست آمد. این مقادیر با بهترین نتایج بدست آمده برای لایه‌های نازک FTO لایه‌نشانی شده به روش افشانه ای قابل مقایسه است. افزون بر مشخصه‌یابی‌های الکتریکی و اپتیکی، مشخصه‌های ساختاری و ریختاری نمونه‌های FTO رشدیافته نیز بررسی گردید. به این ترتیب افزون بر یافتن مقدار بهینه آلایند F، لایه‌های نازک FTO با شاخص شایستگی بالا و قابل مقایسه با بهترین نتایج بدست آمده به روش گرما کافت افشانه ای رشد داده شدند.

مواد و روش‌ها

لایه نشانی

برای تهیه محلول پیش‌ماده لایه نازک خالص SnO_2 ، از محلول 0.3 M کلرید قلع دوآبه ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) در ترکیبی از حلال-های اسید کلریدریک (HCl) 37% ، آب و متانول با نسبت‌های به ترتیب $10:29:1$ استفاده شد. به این ترتیب که نخست مقدار 0.677 gr از $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ در 25 ml از حلال HCl حل شد تا محلولی کاملاً شفاف بدست آمد. بررسی‌ها نشان داده است که HCl باعث شکسته شدن پیوندهای قوی یونی $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ شده و در نتیجه واکنش میان آن‌ها، مولکول-های به نسبت ناپایدار HSnCl_3 در محلول بوجود می‌آیند [۱۵]. روشن است که حضور این مولکول‌های ناپایدار به عنوان منبع قلع در واکنش گرماکافت باعث تسریع فرآیند رشد لایه نازک می‌شود. البته، وجود HCl اضافی در محلول پیش‌ماده خود ممکن است منجر به تشکیل ترکیب‌هایی با پایداری بیشتر گردد که لزوم یافتن مقدار بهینه HCl را نشان می‌دهد. مقدار HCl استفاده شده در این پژوهش با مقادیر بهینه بدست آمده در بررسی‌های مشابه همخوانی قابل قبولی دارد [۱۶]. در مرحله بعد، محلول بدست آمده با 25 ml آب یون زدوده رقیق شد و در پایان، 2.5 ml متانول به محلول پیش‌ماده اضافه گردید. در نتیجه 10 ml محلول پیش‌ماده برای لایه‌نشانی لایه نازک خالص SnO_2 بدست آمد. به منظور آلایند F در شبکه بلوری SnO_2 ، مقادیر متناسب با نسبت‌های اتمی $[\text{F}]/[\text{Sn}]$ معادل 0 ، 20 ، 30 و $40 \text{ at.}\%$ از آمونیوم فلوراید (NH_4F) به محلول پیش‌ماده اضافه شد (جدول ۱). لایه‌های نازک FTO بدست آمده به ترتیب F1، F2، F3 و F4 نامیده شدند.

حامل‌های بار آزاد و همچنین مقدار تحرک آنها دارد. اگرچه آلایند اکسیدهای فلزی نیم‌رسانای ذاتی با فلزهای مناسب باعث افزایش قابل توجه غلظت حامل بار در آنها می‌گردد، اما بررسی‌ها نشان داده است که حضور فلز به صورت آلایند در ساختار این مواد باعث ایجاد آشفستگی در نوار رسانش آنها می‌شود. این امر باعث محدود شدن مقدار تحرک و در نتیجه رسانندگی در این مواد می‌شود. در مقابل، استفاده از آلایند-های غیرفلزی چون F، آشفستگی را به نوار ظرفیت محدود مرده و شرایط را برای دستیابی به تحرک بیشتر مهیا می‌سازد. افزون بر این، FTO در میان اکسیدهای رسانای شفاف تقریباً دارای کمترین مقدار سمیت، کمترین هزینه تولید، بالاترین دوام مکانیکی و شیمیایی و بیشترین پایداری گرمایی است [۱۰].

بر این اساس، در سال‌های اخیر پژوهش‌هایی با هدف یافتن مقدار بهینه آلایند F در ساختار لایه‌های نازک SnO_2 و دستیابی همزمان به بالاترین مقدار رسانندگی و شفافیت انجام شده است. بن‌ها و همکاران [۱۱]، مقدار آلایند F را از ۳ تا 12% وزنی در لایه‌های نازک FTO تهیه شده به روش گرما کافت افشانه ای تغییر دادند و ویژگی‌های فیزیکی لایه‌ها را بررسی کردند. آنها کمترین مقاومت ویژه ($10^{-4} \times 1.47 \Omega \cdot \text{cm}$) را برای نمونه با آلایند 6% وزنی گزارش کردند. توین و همکاران [۱۲] در پژوهشی در سال ۲۰۱۹، با روش افشانه ای فراصوت لایه‌های نازک FTO را از محلول‌های پیش‌ماده دارای مقادیر متفاوت F تهیه نمودند. آنها مقاومت ویژه $10^{-4} \times 1.47 \Omega \cdot \text{cm}$ و متوسط عبور 86.5% را برای مقدار آلایند F برابر با 5.1 درصد اتمی ($\text{at.}\%$) به دست آوردند. در به روزترین پژوهش انجام شده پیرامون مقدار بهینه آلایند F در لایه‌های نازک FTO، رامیرز-آمدور و همکاران [۱۳] پس از تغییر مقدار آلایند شاخص شایستگی را محاسبه کردند. آنها شاخص شایستگی $34.5 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ را برای غلظت مولی $F/\text{Sn} = 0.5$ بدست آوردند.

در این پژوهش از روش گرما کافت افشانه ای برای تهیه لایه‌های نازک FTO استفاده شد و پس از تعیین دیگر عوامل لایه نشانی افشانه ای بر اساس بررسی‌های پیشین [۹، ۱۴]، مقدار بهینه برای آلایند F به دست آمد. به این منظور، نسبت اتمی $[\text{F}]/[\text{Sn}]$ در محلول پیش‌ماده به ترتیب برابر با 0 ، 20 ، 30 و $40 \text{ at.}\%$ در نظر گرفته شد. با استفاده از مشخصه‌های الکتریکی و اپتیکی شاخص شایستگی $34.5 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ برای هر نمونه لایه

جدول ۱ مقادیر نمک‌های موجود در ۱۰ ml محلول پیش‌ماده استفاده شده در لایه‌نشانی لایه‌های نازک FTO به‌همراه نام نمونه‌ها

نام نمونه	SnCl ₂ .2H ₂ O gr	NH ₄ F gr	نسبت اتمی [F]/[Sn] at.%	ضخامت nm
F1	۰٫۶۷۷	۰	۰	۳۸۰
F2	۰٫۶۵۵	۰٫۰۲۲	۲۰	۴۱۰
F3	۰٫۶۴۵	۰٫۰۳۲	۳۰	۵۱۰
F4	۰٫۶۳۵	۰٫۰۴۲	۴۰	۴۴۵

(با گروه فضایی P42/mnm) هستند که با کارت استاندارد شماره ۰۴۱-۱۴۴۵ همخوانی دارند [۱۷]. در هر چهار لایه F1 تا F4، صفحه‌های بلوری (۱۱۰) و (۲۱۱) دارای شدت غالب هستند اما شدت بیشتر صفحه‌های بلوری با تغییر مقدار آلاییده F کمی تغییر می‌کند.

با هدف بررسی کمی تغییر شدت قله‌های پراشی ضریب بافت (TC) براساس شدت قله‌های XRD مربوط به صفحه‌های بلوری دارای شاخص‌های میلر (hkl) و $I(hkl)$ ، شدت قله‌ها در کارت استاندارد شماره ۰۴۱-۱۴۴۵ $I_0(hkl)$ و با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد [۱۸].

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{\frac{1}{N} \sum_N I(hkl)/I_0(hkl)} \quad (۱)$$

نتایج TC بدست آمده برای چهار صفحه بلوری (۱۱۰)، (۲۰۰)، (۲۱۱) و (۳۰۱) در جدول ۲ ارائه شده‌اند و همچنین تغییرات آن‌ها برای نمونه‌های F1 تا F4 در شکل ۲ الف نمایش داده شده است. چنان که دیده می‌شود، TC(۱۱۰) به تدریج با افزایش مقدار آلاییده F کاهش می‌یابد و به مقدار کمینه خود در نمونه با آلاییده ۳۰ at.% (F3) می‌رسد و سپس دوباره در نمونه F4 کمی افزایش می‌یابد. روند تغییرات TC(۳۰۱) کاملاً برعکس است و بیشینه آن در نمونه F3 رخ می‌دهد.

ثابت‌های شبکه (a و c) و حجم یاخته یک (V) ساختار بلوری چارگوشی برای لایه‌های نازک FTO با استفاده از فاصله میان صفحه‌های بلوری (d) (۱۱۰) و (۱۰۱) و روابط زیر محاسبه گردید [۱۹].

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (۲)$$

$$V = a^2 c \quad (۳)$$

سرانجام، ۱۰ ml محلول پیش‌ماده تهیه شده با استفاده از نازل شیشه‌ای روی بستر لام شیشه‌ای پاشیده گردید. طی پاشش محلول پیش‌ماده، زیرلایه باتوسط سطح داغ در دمای ۵۰۰°C نگه داشته شد. برای گاز حامل از هوای پالاییده و خشک شده با فشار ۰٫۹ bar استفاده شد. فاصله نازل تا سطح بستر برابر با ۲۸۷ mm تنظیم شد.

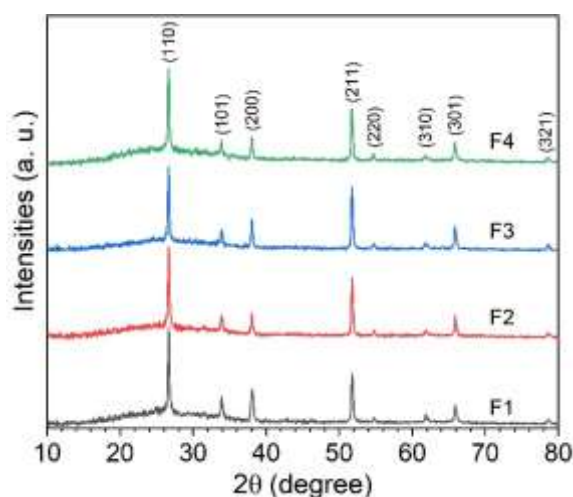
مشخصه یابی

از پراش سنج X'Pert PRO PANalytical (با لامپ Cu-K α با طول موج ۱٫۵۴۲ Å) برای ثبت الگوی پراش پرتوی X (XRD) لایه‌های نازک FTO بدست آمده در گستره زاویه‌ای ۱۰ تا ۸۰° و گام‌های ۰٫۰۲۶° استفاده شد. ریختار و ضخامت لایه‌های FTO رشدیافته با مقادیر متفاوت F، توسط تصاویر تهیه شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل MIRA3-TESCAN-XMU بررسی گردید. برای اندازه‌گیری ویژگی‌های الکتریکی شامل مقاومت ویژه، تحرک و چگالی حامل‌های بار، قطعه‌های ۵×۵ mm از لایه‌های نازک FTO با پیکربندی تماس‌های همسطح ون در پاوو، در دستگاه اثر هال (PhyTech) قرار داده شدند. مقدار عبور و بازتاب آینه‌وار لایه‌های نازک FTO در گستره طول موجی ۲۰۰-۹۰۰ nm با طیف‌سنج نوری Perkin-Elmer Lambda 25 اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

ویژگی‌های ساختاری

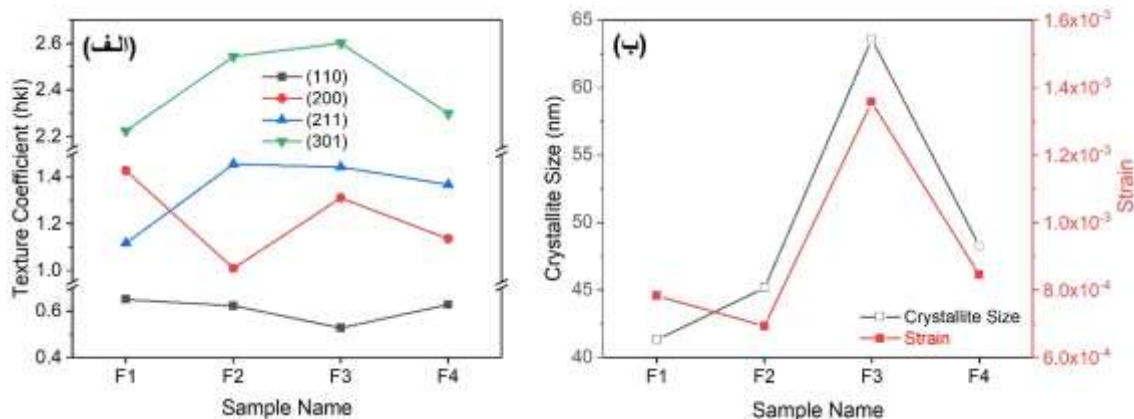
الگوهای XRD لایه‌های نازک FTO تهیه شده به روش گرما کافت افشانه‌ای با مقادیر آلاییده متفاوت در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. هشت قله مشخص در این الگو به ترتیب مربوط به صفحه‌های بلوری (۱۱۰)، (۱۰۱)، (۲۰۰)، (۲۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۰)، (۳۰۱) و (۳۲۱) از ساختار بسبلوری چارگوشی SnO₂



شکل ۱ الگوهای XRD لایه‌های نازک FTO با مقادیر متفاوت آلایند F تهیه شده به روش گرما کافت افشانه‌ای

جدول ۲ ویژگی‌های ساختاری و مقادیر گاف انرژی محاسبه شده برای لایه‌های نازک FTO با مقادیر متفاوت فلونور

نام نمونه	ضریب بافت	(۲۰۰)	(۲۱۱)	(۳۰۱)	a (Å)	c (Å)	$V(\text{Å}^3)$	اندازه بلورک	کرنش	گاف انرژی
		(۱۰۰)						D (nm)	$\epsilon \times 10^{-10}$	E_g (eV)
F1	۰.۶۵۰	۱.۴۲۸	۱.۱۱۶	۲.۲۲۵	۴.۷۲۸	۳.۱۸۸	۷۱.۲۷	۴۱	۷.۸۳	۳.۶۸
F2	۰.۶۲۳	۱.۰۰۹	۱.۴۵۶	۲.۵۴۳	۴.۷۳۰	۳.۱۸۸	۷۱.۳۳	۴۵	۶.۹۴	۳.۷۳
F3	۰.۵۲۸	۱.۳۱۱	۱.۴۴۴	۲.۶۰۱	۴.۷۳۲	۳.۱۸۸	۷۱.۳۸	۶۴	۱۳.۵۸	۳.۷۷
F4	۰.۶۲۸	۱.۱۳۶	۱.۳۶۹	۲.۲۹۹	۴.۷۳۲	۳.۱۹۱	۷۱.۴۶	۴۸	۸.۴۶	۳.۸۸



شکل ۲ تغییرات (الف) ضریب بافت مربوط به صفحه‌های بلوری (۱۰۰)، (۲۰۰)، (۲۱۱) و (۳۰۱) و (ب) اندازه بلورک و کرنش لایه‌های نازک FTO رشد یافته با مقادیر متفاوت آلایند F

دلیل این تغییرات ناچیز را می‌توان به نزدیک بودن شعاع یونی F^- (1.36 Å) و O^{2-} (1.40 Å) نسبت داد [۱۴]. گفتنی است که به دلیل تشابه شعاع یونی و همچنین مقدار نزدیکی انرژی-

مقادیر ثابت‌های شبکه بلوری برای لایه‌های F1 تا F4 در جدول ۲ آورده شده‌اند. هر سه ثابت شبکه با افزایش آلایند F در ساختار شبکه SnO_2 به مقدار بسیار ناچیزی افزایش یافتند.

آلاینده F و کاهش دوباره آن در مقادیر بالای در بسیاری از بررسی‌ها گزارش شده است [۱۲، ۲۲، ۲۳]. روند به نسبت مشابهی برای کرنش وجود دارد. کمترین مقدار کرنش برای لایه نازک F2 برابر با $۶/۹۴ \times 10^{-4}$ و بیشترین آن برای نمونه F3 برابر با $۱/۳۶ \times 10^{-3}$ است.

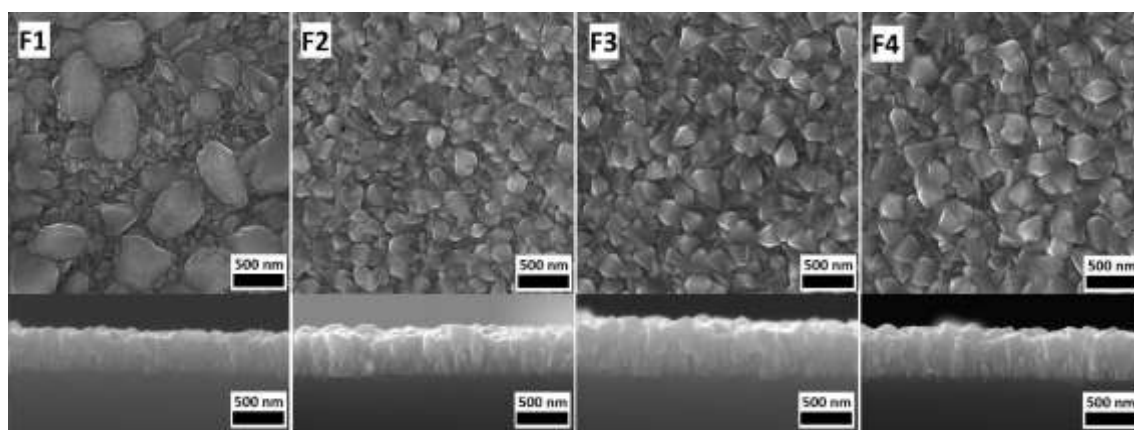
ویژگی‌های ریخت‌شناسی

تصاویر FESEM تهیه شده از مقطع عرضی و ریختار سطح لایه‌های نازک FTO با مقادیر ۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ at.% از آلاینده F لایه نشانی شده به روش گرما کافت افشانه‌ای (نمونه‌های F1 تا F4) در شکل ۳ آورده شده‌اند. به طور کلی هر چهار نمونه دارای ریختار سطح منسجم و فشرده و بدون هرگونه شکاف یا نقص هستند. دانه‌های با مرز مشخص نیز در سطح هر چهار نمونه دیده می‌شوند. البته شکل و اندازه دانه‌ها در نمونه F1 آشکارا متفاوت است. در سطح لایه نازک F1 دو گروه از دانه‌ها، شامل دانه‌های جزیره شکل با اندازه بزرگتر و دانه‌هایی با شکل برگ با اندازه کوچکتر، رشد کرده است. با ورود آلاینده F، سطح لایه در نمونه F2، به طور کلی تغییر کرده است و دانه‌هایی با شکل و توزیع اندازه به نسبت یکسان رشد یافته‌اند. شکل دانه‌ها نیز پس از آلاینده F به صورت چاروجهی‌های هرمی است. البته در این نمونه همچنان در نواحی محدودی دانه‌های کوچک برگ شکل دیده می‌شود. ریختار سطح نمونه‌های F3 و F4 نیز شبیه F1 است، اما متوسط اندازه دانه‌ها به صورت پیوسته با افزایش مقدار آلاینده F افزایش یافته و توزیع اندازه آن‌ها نیز یکنواخت‌تر شده است.

های پیوندی Sn-O و Sn-F، جایگزینی O با F محتملترین حالت ورود آلاینده F به ساختار SnO_2 شناخته می‌شود [۲۰]. از جمله دیگر کمیت‌های ساختاری که اثر غیر قابل انکاری بر ویژگی‌های فیزیکی بلور دارد، اندازه بلورک (D) و همچنین کرنش به‌جامانده (E) در شبکه بلوری است. هر دوی این کمیت‌ها باعث پهن‌شدگی قله‌های الگوی XRD می‌شوند. روش مرسوم برای محاسبه این مقادیر روش ویلیامسون-هال است که براساس پهن‌شدگی قله‌های پراشی و با برازش خطی منحنی بدست آمده، اندازه بلورک (D) و کرنش به‌جامانده (E) در شبکه بلوری برآورد می‌شود.

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta \quad (۴)$$

در این رابطه، ثابت K برابر با ۰/۹، طول موج پرتوی λ (۱/۵۴۲ Å)، زاویه براگ مربوط به صفحه بلوری (hkl) و β_{hkl} پهنای در نصف شدت بیشینه قله‌های الگوی XRD است [۲۱]. مقادیر اندازه بلورک و کرنش برآورد شده بر این اساس، برای لایه‌های نازک FTO با مقادیر متفاوت آلاینده F در جدول ۲ ارائه شده و همچنین تغییرات آن‌ها در شکل ۲ ب نشان داده شده است. چنان که دیده می‌شود، اندازه بلورک از مقدار ۴۱ nm برای لایه نازک خالص SnO_2 به مقدار ۴۵ nm برای لایه نازک FTO با ۲۰٪ آلاینده F افزایش می‌یابد. با افزایش بیشتر آلاینده، جهشی قابل توجه در اندازه بلورک برای نمونه F3 (۶۴ nm) رخ داده و سرانجام برای نمونه با بیشترین آلاینده (F4) به مقدار ۴۸ nm کاهش می‌یابد. رفتار مشابهی برای افزایش اندازه بلورک در لایه‌های نازک FTO پس از ورود



شکل ۳ تصاویر FESEM از سطح و مقطع عرضی نمونه‌های لایه نازک F1، F2، F3 و F4

پی دارد. اگرچه روند افزایش حجم یاخته یک‌ه در لایه نازک با ۴۰ at.% آلایند F همچنان ادامه دارد، کاهش اندازه بلورک، افزایش دوباره شدت قله (۱۱۰) و همچنین فاصله گرفتن از شرایط بهینه لایه‌نشانی به دلیل افزایش مقدار آلایند، می‌تواند از جمله دلایل کاهش ضخامت در لایه F4 باشند.

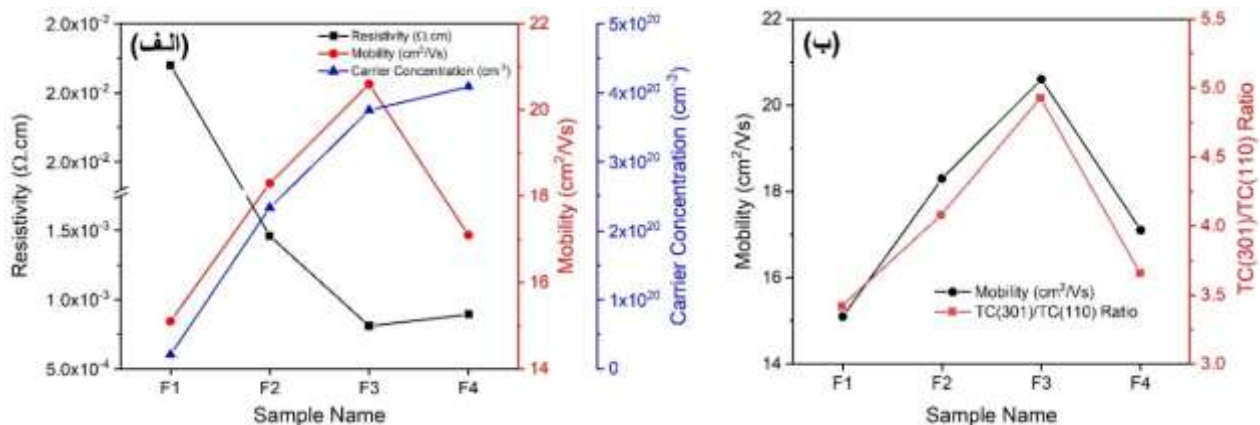
ویژگی‌های الکتریکی

نمودار تغییرات ویژگی‌های الکتریکی شامل مقاومت ویژه، تحرک و غلظت حامل‌های بار آزاد برای لایه‌های FTO با مقادیر متفاوت آلایند F در شکل ۴ الف نشان داده شده و مقادیر آن‌ها در جدول ۳ آورده شده است. چنان‌که دیده می‌شود، پس از ورود آلایند F، مقدار مقاومت ویژه لایه نازک F2 ($1.46 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) به مقدار قابل توجهی در مقایسه با نمونه F1 (لایه نازک خالص SnO_2 با $2.02 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) کاهش می‌یابد. روند کاهش مقاومت ویژه با افزایش آلایش F تا نمونه F3 ($8.93 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) ادامه یافته و در پایان برای نمونه F4 ($8.93 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) معکوس می‌گردد.

شکل ۳ همچنین به خوبی تغییرات ضخامت لایه‌های نازک FTO تهیه شده را نشان می‌دهد. چنان‌که در جدول ۱ نیز گزارش شده است، ضخامت آن‌ها از ۳۸۰ nm برای لایه نازک SnO_2 خالص به تدریج افزایش می‌یابد تا به بیشینه مقدار خود در لایه F3 (۵۱۰ nm) می‌رسد و دوباره در لایه F4 (۴۴۵ nm) با کمی کاهش همراه است. در پژوهش کوروتکوف و همکاران [۲۴] پیرامون اثر جهت‌گیری‌های غالب بلوری در لایه‌های نازک SnO_2 ، رابطه‌ای معکوس میان مقدار $TC(110)$ و ضخامت لایه گزارش شد. در پژوهش ما نیز وضعیت مشابهی دیده می‌شود. راستای بلوری (۱۱۰) به عنوان فشرده‌ترین صفحه بلوری در ساختار SnO_2 شناخته می‌شود. این امر می‌تواند به خوبی افزایش ضخامت در پی کاهش ضریب بافت این صفحه را توضیح دهد. از سویی به نظر می‌رسد که افزایش اندازه بلورک و همچنین افزایش کم حجم یاخته یک‌ه پس از آلایش F تا نمونه F3، نیز می‌تواند در نتیجه تغییر در بافت لایه‌های نازک رشدیافته باشد که خود افزایش ضخامت را در

جدول ۳ مقادیر تحرک، غلظت حامل بار، مقاومت سطحی و ویژه، متوسط عبور و شاخص شایستگی بدست آمده برای لایه‌های نازک FTO

نام نمونه	تحرک	غلظت حامل بار	مقاومت سطحی	مقاومت ویژه	متوسط عبور	شاخص شایستگی
	$\mu (\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$n (\times 10^{20} \text{ cm}^{-3})$	$R_{sh} (\Omega/\text{sq})$	$\rho (\times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm})$	$T_{av} (400-900 \text{ nm}) \%$	$\Phi (\times 10^{-3} \Omega^{-1})$
F1	۱۵٫۱	۰٫۲۰۵	۵۳۲	۲۰٫۲	۸۱٫۳۷	۰٫۲۳۹
F2	۱۸٫۳	۲٫۳۴	۳۶	۱۴٫۶	۸۶٫۱۷	۶٫۳۴
F3	۲۰٫۶	۳٫۷۵	۱۶	۸٫۰۹	۸۷٫۴۷	۱۶٫۵
F4	۱۷٫۱	۴٫۰۹	۲۰	۸٫۹۳	۸۸٫۵۷	۱۴٫۸



شکل ۴ تغییرات (الف) ویژگی‌های الکتریکی شامل تحرک، غلظت حامل بار و مقاومت ویژه (ب) تحرک و نسبت $TC(301)/TC(110)$ برای نمونه‌های F4 و F3، F2، F1.

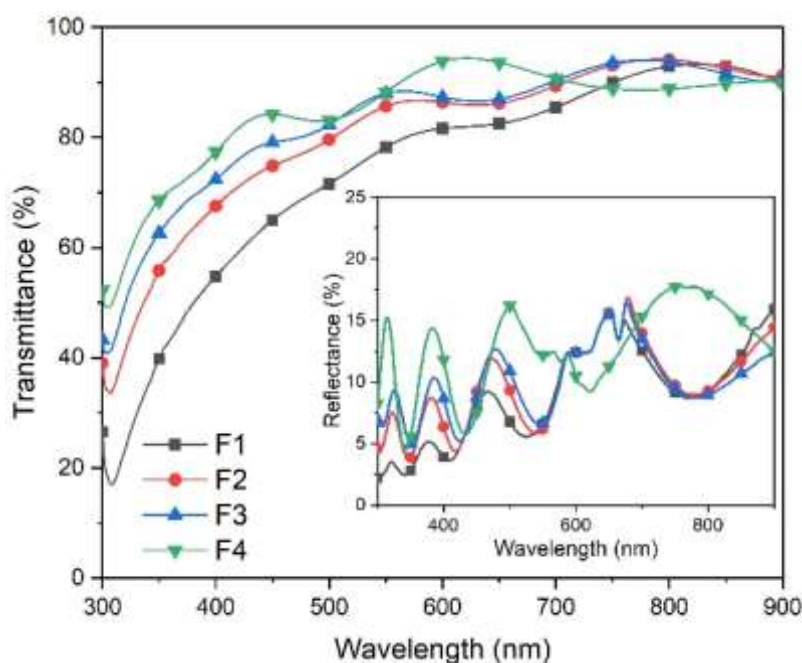
مشخص شده است که برای غلظت حامل‌های بار آزاد بیشتر از $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ و دمای بالاتر از ۱۰۰ K، سازوکار غالب برای پراکندگی نوسان شبکه بلوری است. این امر همخوانی خوبی با نتایج بدست آمده در این پژوهش دارد. چنان که در شکل ۴-ب دیده می‌شود، روند تغییرات تحرک و نسبت $TC(301)/TC(110)$ کاملاً بر هم منطبق هستند. چنان که پیشین تر اشاره شد، کوروتکوف و همکاران از محلول‌های پیش‌ماده متفاوت برای رشد لایه‌های نازک SnO_2 با جهت-گیری‌های بلوری غالب متفاوت استفاده کردند. یافته‌های آن‌ها نشان داد که بیشترین تحرک حامل بار در لایه نازک با راستای بلوری غالب (۳۰۱) رخ می‌دهد [۲۴]. افزون بر این، بیشترین فشردگی در ساختار بلوری SnO_2 برای راستای بلوری (۱۱۰) گزارش شده است [۲۴، ۲۹، ۳۰]. بر این اساس، کاهش مقدار $TC(110)$ همزمان با افزایش مقدار $TC(301)$ ، در راستای کاهش پراکندگی حامل‌های بار به دلیل نوسان شبکه بلوری است. بر اثر همزمان دو کمیت غلظت حامل‌های بار آزاد و تحرک آن‌ها منجر به دستیابی به کمینه مقاومت ویژه در لایه نازک FTO با ۳۰ at.% آلاییده F شده است.

ویژگی‌های اپتیکی

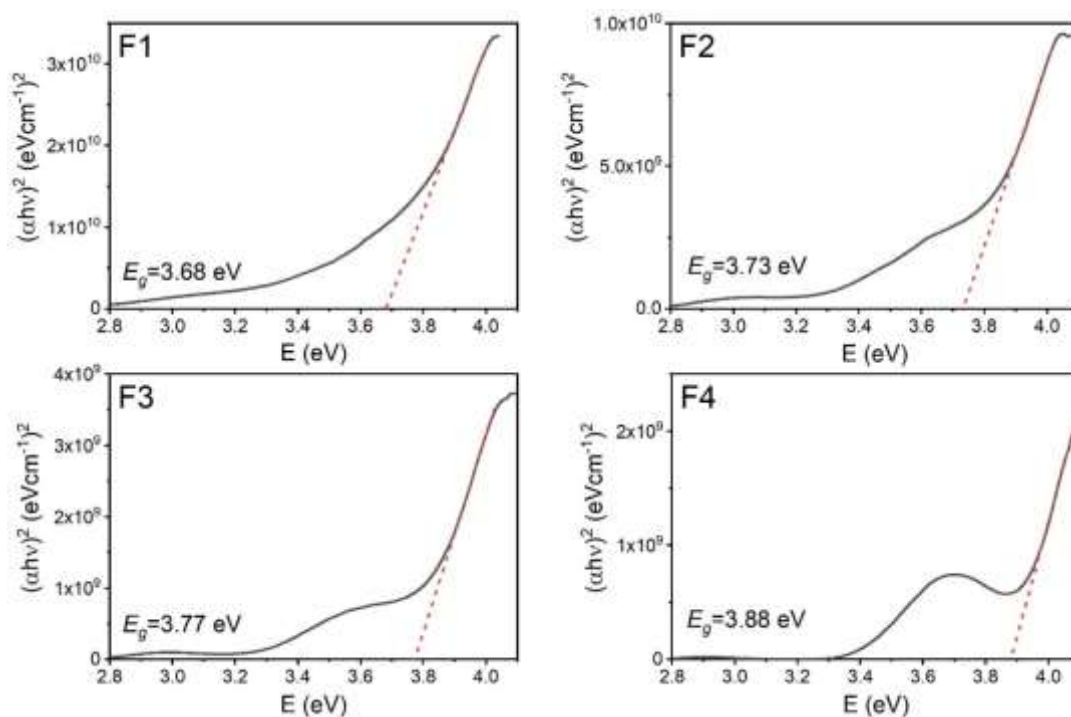
مقادیر عبور و بازتاب آینه‌وار لایه‌های نازک FTO با مقادیر متفاوت آلاییده F، در گستره طول موجی ۳۰۰-۹۰۰ nm شکل ۵ نشان داده شده است. دیده می‌شود که مقدار عبور به صورت پیوسته با افزایش آرایش F بویژه در طول موج‌های پایین‌تر، افزایش می‌یابد. این امر با وجود افزایش تدریجی ضخامت لایه از نمونه F1 تا F3 رخ می‌دهد. به نظر می‌رسد که افزایش کم در طول موج‌های بالاتر به دلیل حضور F در ساختار و جایگزینی O^{2-} با F^- در لایه‌های نازک FTO باشد. اما عامل مشهود در بهبود مقدار عبور، جابه‌جایی لبه جذب لایه-های نازک FTO با افزایش آرایش F به سمت طول موج‌های پایین‌تر است. جابه‌جایی لبه جذب در نتیجه تغییر در گاف انرژی اتفاق رخ می‌دهد. از این رو مقدار گاف انرژی (E_g) لایه های نازک F1 تا F4 با استفاده از مقادیر بدست آمده برای عبور (T)، بازتاب آینه‌وار (R) و ضخامت (t) برآورد شد. با استفاده از این مقادیر می‌توان نخست ضریب جذب (α) را محاسبه کرد. سپس با برون‌یابی بخش خطی نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ (انرژی پرتوی فرودی) تا مقدار صفر روی محور انرژی، $(\alpha h\nu)^2=0$ ، مقادیر گاف انرژی به دست می‌آید [۳۱، ۳۲] (شکل ۶).

به طور کلی تغییر مقاومت ویژه ناشی از تغییر غلظت حامل‌های بار آزاد و تحرک آن‌ها در ساختار لایه‌های نازک است [۲۵]. غلظت حامل‌های بار آزاد در مواد نیم‌رسانای نوع n، بیشتر برآمده از تهیجای اکسیژن در ساختار و یا در نتیجه ورود آلاییده مناسب به ساختار بلوری این مواد است [۲۶]. بر این اساس، در لایه نازک خالص SnO_2 بیشتر حامل‌های بار آزاد (با غلظت $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) باید ناشی از نقص تهیجای اکسیژن باشند. چنان که انتظار می‌رود، افزودن نمک F به محلول پیش‌ماده و در نتیجه آن جایگزینی اکسیژن در شبکه بلوری SnO_2 باعث افزایش چشمگیر غلظت حامل‌های بار آزاد می‌شود. پیشتر اشاره شد که به دلیل نزدیک بودن مقادیر شعاع یونی F^- و O^{2-} و همچنین نزدیکی انرژی‌های پیوندی Sn-O و Sn-F ، این جایگزینی بسیار محتمل است. هر جایگزینی O^{2-} با F^- باعث بوجود آمدن یک الکترون آزاد می‌شود. افزایش چشمگیر غلظت حامل بار آزاد حتی در نمونه F2 با کمترین مقدار آلاییده F ($2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) نیز دیده می‌شود. افزایش غلظت حامل‌های بار آزاد به طور پیوسته با افزایش آلاییده F در نمونه‌های F3 و F4 نیز ادامه یافته است. البته چنان که در نمودار تغییرات غلظت حامل بار در شکل ۴ الف دیده می‌شود، شیب این افزایش در نمونه F4 کاهش می‌یابد.

بر اساس نتایج بدست آمده، عامل تعیین کننده در کمینه بودن مقاومت ویژه نمونه F3، بیشینه بودن تحرک حامل بار در این لایه نازک است. تحرک نیز مانند غلظت حامل بار با آلاییده F افزایش می‌یابد اما در نمونه F3 به مقدار بیشینه ($5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) می‌رسد و سپس کاهش می‌یابد. کاهش قابل توجه تحرک در نمونه F4 بر افزایش غلظت حامل بار در این نمونه غلبه کرده و در نتیجه آن شاهد کاهش مقاومت ویژه در مقایسه با نمونه F3 هستیم. پراکندگی حامل‌های بار آزاد در شبکه بلوری عامل محدودکننده تحرک است [۲۷]. حامل‌های بار آزاد ممکن است از مرزهای میان بلورک‌ها دچار پراکندگی شوند. دلیل این پراکندگی وجود پیوندهای آویزان و در نتیجه سد پتانسیل شکل گرفته در مرز دانه‌هاست. بررسی‌ها نشان داده است که در نیم‌رساناهای آلاییده به دلیل بی نظمی بوجود آمده در ساختار، مسافت آزاد میانگین حامل‌های بار آزاد از چند نانومتر تجاوز نمی‌کند. از سویی با در نظر گرفتن اندازه بزرگ بلورک‌ها لایه‌های نازک FTO (۴۱-۶۴ nm) در این پژوهش، پراکندگی از مرز بلورک‌ها نمی‌تواند عامل اصلی محدودکننده تحرک باشد. در پژوهش ژانگ و همکاران [۲۸] پیرامون سازوکارهای پراکندگی در لایه‌های نازک اکسید رسانای شفاف



شکل ۵ مقادیر تجربی عبور و بازتاب اپتیکی لایه‌های نازک FTO تهیه شده به روش گرما کافت افشانه‌ای.



شکل ۶ نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ برای برآورد گاف انرژی لایه‌های نازک FTO رشد یافته به روش گرما کافت افشانه‌ای.

مقدار آلایندگی (F) افزایش یافته است. در لایه‌های رسانای شفاف که رسانندگی آن‌ها به دلیل آلایندگی بهبود یافته است، سطح فرمی با افزایش مقدار آلایش به سمت مقادیر بالاتر جابه‌جا می‌شود [۳۳]. این امر باعث جابه‌جایی لبه جذب به سمت طول

مقادیر بدست آمده برای گاف انرژی نمونه‌های F1 تا F4 در جدول ۲ آورده شده است. چنان که انتظار می‌رفت، گاف انرژی از مقدار ۳/۶۸ eV برای نمونه F1 (نمونه خالص SnO_2) به صورت پیوسته تا مقدار ۳/۸۸ eV برای نمونه F4 (با بیشترین

موج‌های کوچکتر و در نتیجه افزایش گاف انرژی می‌شود. به این پدیده جابه‌جایی بورستین-موس می‌گویند [۶]. روند مشابه در افزایش پیوسته گاف انرژی و غلظت حامل‌های بار آزاد گویای اثر این پدیده بر مقدار گاف انرژی لایه نازک FTO تهیه شده به روش افشانه‌ای در این پژوهش است. سرانجام دیده شد که با افزایش آلاینده از نمونه F1 تا نمونه F4، متوسط عبور در گستره طول موجی ۴۰۰-۹۰۰ nm به ترتیب از ۸۱٫۳۷٪ تا ۸۸٫۵۷٪ افزایش یافته است (جدول ۳).

شاخص شایستگی

با هدف کمی‌سازی اثر هر یک از عوامل رسانندگی و عبور در لایه‌های نازک رسانای شفاف، شاخص شایستگی با رویکردهای متفاوتی استفاده شد. مقادیر بالای شاخص شایستگی در مرحله اول نشان‌دهنده رسانندگی و شفافیت بالا در لایه نازک رسانای شفاف است و در مرحله بعد نشان می‌دهد که این دو کمیت در ارتباط با هم در حالت بهینه قرار دارند. یکی از مرسوم‌ترین روابط برای محاسبه شاخص شایستگی که با تاکید بر میزان شفافیت طراحی شده، شاخص شایستگی Φ ، $\Phi = T_{10}/R_{sh}$ است. در این رابطه، R_{sh} مقاومت سطحی و T مقدار عبور لایه نازک مورد نظر است [۳۴]. در این بررسی، T به صورت متوسط عبور در گستره طول موجی ۴۰۰-۹۰۰ nm در نظر گرفته شده است و به همراه مقاومت سطحی و شاخص شایستگی Φ محاسبه شده برای چهار لایه FTO تهیه شده

به روش افشانه‌ای در جدول ۳ آورده شده است. مقادیر آشکارا نشان می‌دهند که تفاوت چشمگیری میان شاخص شایستگی لایه نازک خالص SnO_2 (Ω^{-1} ۱۰-۲۳۹) و لایه‌های نازک با آلاینده F وجود دارد. با ورود F در نمونه F2، شاخص شایستگی بیش از بیست برابر می‌شود (Ω^{-1} ۱۰-۶۳۴). بیشینه مقدار شاخص شایستگی مربوط به نمونه F3 (Ω^{-1} ۱۰-۱۶۵) و در نتیجه بهبود همزمان هر دو کمیت عبور و مقاومت سطحی این لایه پس از آلاینش F است. اگرچه متوسط عبور در نمونه F4 کمی از نمونه F3 بیشتر است، فاصله قابل توجه مقاومت سطحی در نمونه F3 باعث پیشی گرفتن آن شده است.

شاخص شایستگی بدست آمده در این پژوهش برای نمونه F3 در مقایسه با بهترین نتایج بدست آمده برای لایه‌های نازک FTO تهیه شده به روش افشانه‌ای، قابل توجه است. به منظور مقایسه، در جدول ۴ نتایج برخی از بهترین لایه‌های نازک FTO تهیه شده به روش افشانه‌ای با مقادیر شاخص شایستگی قابل توجه گردآوری شده است [۱۳، ۳۵-۳۸]. از آنجا که در برخی از این بررسی‌ها از بیشینه عبور نقطه‌ای در محاسبه شاخص شایستگی استفاده شده است، شاخص شایستگی F3 با در نظر گرفتن بیشینه عبور نقطه‌ای نیز محاسبه و در جدول ۴ گزارش شده است.

جدول ۴ مقایسه مقدار رسانندگی و عبور نمونه F3 با بهترین نتایج بدست آمده برای لایه‌های نازک FTO تولید شده به روش افشانه‌ای.

مقاومت سطحی	مقاومت ویژه	عبور	شاخص شایستگی	مرجع
$R_{sh} (\Omega/\text{sq})$	$\rho (\Omega.\text{cm})$	$T (\%)$	$\Phi (\times 10^{-3} \Omega^{-1})$	
۱۶	8.09×10^{-4}	۸۷٫۴۷ (۴۰۰-۹۰۰ nm)	۱۶٫۵	این پژوهش
۱۶	8.09×10^{-4}	(بیشینه عبور) ۹۴٫۰۳	۳۴٫۰۶	این پژوهش
۴٫۵	1.90×10^{-4}	(بیشینه عبور) ۸۲	۳۴٫۵	[۱۳]
۸٫۴	-	۸۳٫۷۸ (۵۵۰ nm)	۲۰٫۲۹	[۳۵]
۱۸٫۹	0.74×10^{-4}	۸۷ (۵۵۰ nm)	۱۳٫۱	[۲۶]
-	8.9×10^{-4}	۷۹	۲٫۶	[۳۷]
۸٫۴	1.0×10^{-4}	۷۴ (۵۵۰ nm)	۵٫۹	[۳۸]

برداشت

روش گرما کافت افشانه‌ای برای رشد لایه‌های نازک FTO با شاخص شایستگی بالا استفاده شد. مقدار آلایند F در لایه‌های تهیه شده به ترتیب ۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ at.% (نمونه‌های F1، F2، F3 و F4) انتخاب شد. در نتیجه تغییر در مقدار آلایند F، اندازه بلورک و کرنش به‌جامانده در ساختار بلوری لایه‌های FTO، نخست افزایش یافت و در نمونه F3 به بیشترین مقدار خود رسید، سپس در نمونه F4 کمی کاهش دیده شد. مقادیر ضریب بافت برای لایه‌های FTO تهیه شده محاسبه گردید. دیده شد که رابطه مستقیم میان تغییرات بوجود آمده در بافت لایه‌های نازک FTO و تحرک حامل‌های بار در آن‌ها وجود دارد. این امر غلبه اثر پراکندگی حامل‌های بار به دلیل نوسان-های شبکه بلوری را در لایه‌های FTO نشان می‌دهد. با افزایش مقدار آلایند F، مقدار عبور اپتیکی به صورت پیوسته تا حدی افزایش یافت. جابه‌جایی لبه جذب و در نتیجه افزایش گاف انرژی در اثر پدیده جابه‌جایی بورستین-موس، دلیل عمده افزایش عبور بود. افزایش پیوسته غلظت حامل‌های بار در پی افزایش آلایش F و بیشینه بودن تحرک در نمونه F3، منجر به دستیابی به مقاومت ویژه $10^{-4} \times 8.9 \Omega \cdot \text{cm}$ گردید. با در نظر گرفتن متوسط عبور قابل توجه ۸۷/۴۷٪ در گستره طول موجی ۴۰۰-۹۰۰ nm، شاخص شایستگی $10^{-1} - 1.65 \times 10^{-2} \Omega$ برای نمونه F3 بدست آمد. این مقدار قابل مقایسه با بهترین مقادیر شاخص شایستگی بدست آمده برای لایه‌های نازک FTO است. با توجه به مزایای روش لایه‌نشانی گرما کافت افشانه‌ای شامل مقرون به صرفه بودن و امکان استفاده در تولید انبوه، لایه‌های FTO تولید شده می‌توانند گزینه مناسبی برای استفاده در دستگاه‌های بر پایه TCO باشند.

قدردانی

نویسندگان از حمایت مالی دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء بهبهان (قرارداد پژوهانه شماره ۳/۲/۶۹۳۲) قدردانی می‌نمایند.

مراجع

- to silicon wafer solar cells", *Thin Solid Films* 555 (2014) 28-32.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.08.109>
 [2] Asl, H.Z., Rozati, S.M., "Some physical properties of n-IZO/p-CuO thin film heterojunction diodes completely made by spray pyrolysis", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 29 (2018) 4365-4372. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8385-1>
 [3] Belaidi, A., Chaqour, S.M., Gorochoy, O., Neumann-Spallart, M., "Photoelectrochemical and physical properties of titanium dioxide films obtained by aerosol pyrolysis", *Materials Research Bulletin* 39 (2004) 599-608. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2003.12.012>
 [4] Chu, J., Li, X., Cheng, Y., Xiong, S., "Electrochromic properties of Prussian Blue nanocube film directly grown on FTO substrates by hydrothermal method", *Materials Letters* 258 (2020) 126782. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126782>
 [5] Pakniyat, S., Motevalizadeh, L., Jami, S., "The effect of Ga-doping on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis (in Persian)", *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy* 27 (2019) 747-752. <https://doi.org/10.29252/ijcm.27.3.747>
 [6] Malekiyan, M., Fadavieslam, M., Ardyanian, m., "Investigation of the structural, optical and gas sensing properties of Aluminum doped zinc -oxide nanoparticles synthesized by solvo-thermal method", *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy* 27 (2019) 975-984. <https://doi.org/10.29252/ijcm.27.4.975>
 [7] Asl, H.Z., Rozati, S.M., "High-Performance Spray-Deposited Indium Doped ZnO Thin Film: Structural, Morphological, Electrical, Optical, and Photoluminescence Study", *Journal of Electronic Materials* 47 (2018) 3568-3576. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6201-1>
 [8] Hinna, M., Hartiti, B., Gouya, A., Labrim, H., Fadili, S., Tahri, M., Belfhailli, A., Siadat, M., Thévenin, P., "Synthesis of ITO thin films by Spray pyrolysis based on Taguchi design", *Materials Today: Proceedings* 66 (2022) 447-455. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.06.323>
 [9] Asl, H.Z., Rozati, S.M., "Influence of texture coefficient on the electrical properties of spray-deposited fluorine-doped tin oxide thin film",

- [1] Djessas, K., Bouchama, I., Gauffier, J.L., Ayadi, Z.B., "Effects of indium concentration on the properties of In-doped ZnO films: Applications

- [17] Gaber, A., Attia, S.Y., Salem, A.M.S., Mohamed, S.G., El-Hout, S.I., "Microwave-assisted fabrication of SnO₂ nanostructures as electrode for high-performance pseudocapacitors", *Journal of Energy Storage* 59 (2023) 106358. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.106358>
- [18] Asl, H.Z., Rozati, S.M., "Photoluminescence and Optical Properties of CuO Thin Films Deposited via Spray Pyrolysis: Influence of Substrate Temperature", *JTAP* 18 (2024) 182421-182432. <https://doi.org/10.57647/j.jtap.2024.1802.21>
- [19] Padmaja, B., Dhanapandian, S., Ashokkumar, K., Krishnakumar, N., "Cobalt ions doped SnO₂ nanoparticles for enhanced photocatalytic and supercapacitor applications", *Inorganic Chemistry Communications* 155 (2023) 110948. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110948>
- [20] Zhang, B., Tian, Y., Zhang, J.X., Cai, W., "The role of oxygen vacancy in fluorine-doped SnO₂ films", *Physica B: Condensed Matter* 406 (2011) 1822-1826. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.02.037>
- [21] Rozati, S.M., Seyed Hashemi, S.A., "Fabrication and characterization of physical and electrochemical properties of ZnO/ZnS and ZnO/ZnS/ZnO nanostructured composite thin films", *Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy* 31 (2023) 795-810. <https://doi.org/10.61186/ijcm.31.4.795>
- [22] Benhaoua, B., Abbas, S., Rahal, A., Benhaoua, A., Aida, M.S., "Effect of film thickness on the structural, optical and electrical properties of SnO₂: F thin films prepared by spray ultrasonic for solar cells applications", *Superlattices and Microstructures* 83 (2015) 78-88. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.03.017>
- [23] Moholkar, A.V., Pawar, S.M., Rajpure, K.Y., Bhosale, C.H., Kim, J.H., "Effect of fluorine doping on highly transparent conductive spray deposited nanocrystalline tin oxide thin films", *Applied Surface Science* 255 (2009) 9358-9364. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.07.035>
- [24] Korotkov, R.Y., Ricou, P., Farran, A.J.E., "Preferred orientations in polycrystalline SnO₂ films grown by atmospheric pressure chemical vapor deposition", *Thin Solid Films* 502 (2006) 79-87. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.07.248>
- Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 32 (2021) 1668-1676. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04936-w>
- [10] Gordon, R.G., "Criteria for Choosing Transparent Conductors", *MRS Bulletin* 25 (2000) 52-57. <https://doi.org/10.1557/mrs2000.151>
- [11] Benhaoua, A., Rahal, A., Benhaoua, B., Jlassi, M., "Effect of fluorine doping on the structural, optical and electrical properties of SnO₂ thin films prepared by spray ultrasonic", *Superlattices and Microstructures* 70 (2014) 61-69. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2014.02.005>
- [12] Tuyen, L.T.C., Jian, S.-R., Tien, N.T., Le, P.H., "Nanomechanical and Material Properties of Fluorine-Doped Tin Oxide Thin Films Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis: Effects of F-Doping", *Materials* 12 (2019) 1665. <https://doi.org/10.3390/ma12101665>
- [13] Ramírez-Amador, R., Alvarado-Pulido, J.J., Martínez-Hernández, H.P., Cortes- Maldonado, R., Alcántara-Iniesta, S., Flores-Carrasco, G., Ojeda-Durán, E., Malik, O., Morales-de la Garza, L., Méndez-Rojas, M.Á., Panecatl-Bernal, Y., Luna-López, J.A., López-Salazar, P., "Study of fluorine-doped tin oxide thin films deposited by pneumatic spray pyrolysis and ultrasonic spray pyrolysis: a direct comparison", *Materials Research Express* 10 (2023) 066402. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/acda1a>
- [14] Asl, H.Z., Rozati, S.M., "High-quality spray-deposited fluorine-doped tin oxide: effect of film thickness on structural, morphological, electrical, and optical properties", *Applied Physics A* 125 (2019) 689. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2943-8>
- [15] Abdelkrim, A., Rahmane, S., Abdelouahab, O., Abdelmalek, N., Brahim, G., "Effect of solution concentration on the structural, optical and electrical properties of SnO₂ thin films prepared by spray pyrolysis", *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* 127 (2016) 2653-2658. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.11.232>
- [16] Smith, A., Laurent, J.-M., Smith, D.S., Bonnet, J.-P., Clemente, R.R., "Relation between solution chemistry and morphology of SnO₂-based thin films deposited by a pyrosol process", *Thin Solid Films* 266 (1995) 20-30. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)06648-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)06648-9)

- [32] Tajabor, N., Alinejad, M.R., Iranmanesh, P., "Preparation of SrTiO₃ thin films by spray pyrolysis technique and study of their structural and optical properties (in Persian)", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 16 (2008) 225-232.
- [33] Mahmoudi, T., Masoudi, M., "An experimental and theoretical study on the physical properties of Al doped ZnO thin films (in Persian)", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 27 (2019) 487-494. <https://doi.org/10.29252/ijcm.27.2.487>
- [34] Shinde, S.S., Shinde, P.S., Pawar, S.M., Moholkar, A.V., Bhosale, C.H., Rajpure, K.Y., "Physical properties of transparent and conducting sprayed fluorine doped zinc oxide thin films", Solid State Sciences 10 (2008) 1209-1214. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.11.031>
- [35] Wang, L.K., Chen, J.J., Yu, J.Y., Zhao, H.L., Yang, J.K., "Highly textured spray-deposited SnO₂:F films with high haze for solar cells", Vacuum 169 (2019) 108879. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.108879>
- [36] Mahmoudiamirabad, Z., Eshghi, H., "Achievements of high figure of merit and infra-red reflectivity in SnO₂:F thin films using spray pyrolysis technique", Superlattices and Microstructures 152 (2021) 106855. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2021.106855>
- [37] Thomas, R., Mathavan, T., Ganesh, V., Yahia, I.S., Zahran, H.Y., AlFiafy, S., Kathalingam, A., "Investigation of erbium co-doping on fluorine doped tin oxide via nebulizer spray pyrolysis for optoelectronic applications", Optical and Quantum Electronics 52 (2020) 248. <https://doi.org/10.1007/s11082-020-02376-8>
- [38] Memarian, N., Rozati, S.M., Elamurugu, E., Fortunato, E., "Characterization of SnO₂:F thin films deposited by an economic spray pyrolysis technique", physica status solidi (c) 7 (2010) 2277-2281. <https://doi.org/10.1002/pssc.200983738>
- [25] Asl, H.Z., Rozati, S.M., "Spray-deposited CuO:In₂O₃ nanocomposite thin film: Enhancement in electrochemical performance", Journal of Alloys and Compounds 928 (2022) 167211. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167211>
- [26] Karthick, P., Saravanakumar, K., Sanjeeviraja, C., Jeyadheepan, K., "Realization of highly conducting and transparent SnO₂ thin films by optimizing F/Sn molar ratio for electrochemical applications", Thin Solid Films 713 (2020) 138362. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138362>
- [27] Calnan, S., Tiwari, A.N., "High mobility transparent conducting oxides for thin film solar cells", Thin Solid Films 518 (2010) 1839-1849. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.09.044>
- [28] Zhang, D.H., Ma, H.L., "Scattering mechanisms of charge carriers in transparent conducting oxide films", Applied Physics A 62 (1996) 487-492. <https://doi.org/10.1007/bf01567122>
- [29] Zhu, B.L., Liu, F., Li, K., Lv, K., Wu, J., Gan, Z.H., Liu, J., Zeng, D.W., Xie, C.S., "Sputtering deposition of transparent conductive F-doped SnO₂ (FTO) thin films in hydrogen-containing atmosphere", Ceramics International 43 (2017) 10288-10298. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.058>
- [30] Kumar, M., Kumar, A., Abhyankar, A.C., "Influence of texture coefficient on surface morphology and sensing properties of W-doped nanocrystalline tin oxide thin films", ACS applied materials & interfaces 7 (2015) 3571-3580. <https://doi.org/10.1021/am507397z>
- [31] Javadian, A., Fadavieslsm, M.R., "Effect of substrate temperatures, spray rates, solution volumes, and nickel concentration on structural and optical properties of NiO thin films prepared by spray pyrolysis", Iranian Journal of Crystallography and Mineralogy 31 (2023) 165-182. <https://doi.org/10.52547/ijcm.31.1.165>