

دراسة أفلام رقيقة من أكسيد القصدير المشاب بتراكيز مختلفة من الفلور $F: SnO_2$

الدكتور أحمد حميد خضرو*

الدكتور ناصر سعد الدين**

(تاريخ الإيداع 22 / 4 / 2009. قُبِلَ للنشر في 24/6/2009)

□ الملخص □

تم ترسيب أفلام رقيقة شفافة من أكسيد القصدير النقي والمشاب بالفلور $F: SnO_2$ بتراكيز مختلفة للاشابة بنسب وزنية ضمن المجال (5-20 wt%) على قواعد من الزجاج العادي بتقنية البخ الحراري Spray pyrolysis باستخدام محاليل من كلوريد القصدير ذي الصيغة $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ وفلوريد الأمونيوم NH_4F . أكدت دراسة انعراج الأشعة السينية أن الأفلام المحضرة متعددة التبلور تملك بنية بلورية (Tetragonal) تنتمي إلى المجموعة الفراغية (P_{42} / mnm) . تتوجه الأفلام النقية وفق المستوي (211) بينما يتغير هذا التوجه للأفلام المشابة إلى المستوي (200). تم حساب المجال المحظور للأفلام حيث لوحظ زيادة في طاقة المجال المحظور مع زيادة تركيز الفلور حتى القيمة 15Wt%. وبلغت أقل مقاومة نوعية عند التركيز 15Wt%، مما يدل على أنه التركيز الأمثل للحصول على خصائص بنيوية وضوئية وكهربائية جيدة.

الكلمات المفتاحية: فيلم رقيق - أكسيد القصدير المشاب بالفلور - البخ الحراري - انعراج الأشعة السينية.

* أستاذ مساعد - قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

** أستاذ مساعد - قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سورية.

Studying of F-Doped Tin Oxide Thin Films F With Different Concentration:SnO₂

Dr. Ahmad Hamed Khadro*

Dr. Nasser Saad Al-Din**

(Received 22 / 4 / 2009. Accepted 24/6/2009)

□ ABSTRACT □

Thin films of fluorine-doped tin oxide (SnO₂:F) on glass substrates were deposited by spray pyrolysis technique using (SnCl₂:2H₂O) and ammonium fluoride (NH₄F) as precursors with the various fluorine doping levels ranging from (5 to 20) wt%. X-ray diffraction (XRD) studies revealed that the films have Tetragonal structure

S.G : (P_{42}/mmm). It revealed that the undoped films grow along the preferred orientation of (211), whereas all the doped films grow along (200). The band gap energy was calculated. Eg values were found to initially increase with increasing the fluorine content up to 15 wt.%. The minimum resistivity were observed for films doped with 15 wt.% . So, it is optimal concentration for getting a good structural, optical and electrical properties.

Key words: thin film- SnO₂:F – spray pyrolysis –X– ray diffraction

* Associate professor, Physics Department Faculty of Sciences, University of Tishreen, Lattakia , Syria.

** Associate professor, Physics Department Faculty of Sciences , AL-Baath University , Homs , Syria.

مقدمة:

لاقت الأفلام الرقيقة نصف الناقل الشفافة في الآونة الأخيرة اهتماماً كبيراً لأنها اقتصادية (ذات كلفة تحضير منخفضة)، وبسبب تطبيقاتها الواسعة في تقنيات أنصاف النواقل كونها مستقرة كيميائياً وحرارياً [1]، حيث تُعد هذه الأفلام ذات نفوذ ضوئية عالية ومقاومة كهربائية منخفضة، لذا تعد عناصر مهمة في تصنيع الخلايا الشمسية القائمة على الأفلام الرقيقة [2]. جذب أكسيد القصدير الاهتمام كونه نصف ناقل ذا مجال محظور عريض، حيث يتم ترسيبه بسهولة كطبقة رقيقة بعدة تقنيات منخفضة التكلفة. يتبلور أكسيد القصدير وفق بنية Tetragonal، حيث يملك مجالاً محظوراً مباشراً مساوياً لـ $(3.67 eV)$ عند درجة حرارة المخبر [4][3]. يتميز بالثباتية الكيميائية لذا يُعد عازلاً في حالته النقية ويتم تقليل مقاومته وزيادة ناقلية الكهربية عن طريق الاشابة Doping [5]. تستخدم أفلام أكسيد القصدير المشاب بشكل واسع كالالكترودات ناقلة شفافة في الكثير من الأجهزة الإلكترونية والكهروضوئية مثل الخلايا الشمسية solar cells وأجهزة العرض المسطحة Flat Panel Displays بسبب ناقلية الكهربية العالية والنفوذ العالية في المجال المرئي والانعكاسية العالية في المجال تحت الأحمر [9][5]. تستخدم الكثير من الشوائب مثل الأنتيموان والزرنيخ والفسفور والأنديموم والفلور والكلور لتحسين الخصائص الضوئية والكهربائية لأفلام أكسيد القصدير، وذلك باستبدال إما شوارد الأنتيموان Sb^{5+} بمواقع شوارد القصدير Sn^{4+} كما في عملنا [6] أو شوارد الفلور F^- بمواقع شوارد الأكسجين O^{2-} في الشبكة البلورية كما في العمل الحالي، مما ينتج عنه توليد إلكترونات إضافية [2]. من التوزيع الإلكتروني للفلور $2s^2 2p^5$ والأكسجين $2s^2 2p^4$ نجد أن ذرة الفلور تعطي إلكترونات حرراً عندما تحل في موقع الأكسجين من ناحية، ومن ناحية أخرى يكون نصف القطر الأيوني للفلور (1.33 \AA) أقل بقليل منه للأكسجين (1.40 \AA) لذلك تحدث الإشابة بسهولة [5]. تكون إشابة أكسيد القصدير بالفلور مفضلة على الأنتيموان، لأنه عند تراكيز الإشابة العالية بالأنتيموان تتناقص الحركية بسبب تأثيرات الحدود الحبيبية والذي لا يحدث في حالة الإشابة بالفلور، يُلاحظ قيم عالية للحركية في الأفلام المشابة بالفلور مما ينتج عنه مقاومة أقل بكثير [5].

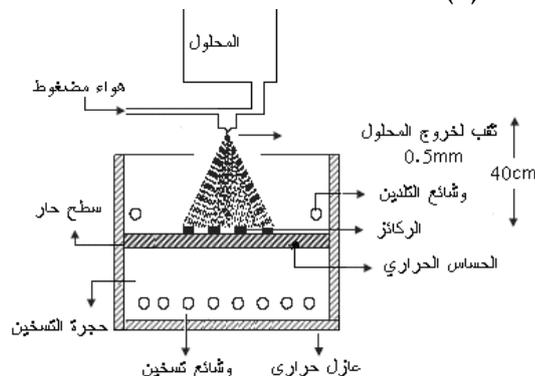
تم استخدام الكثير من تقنيات الترسيب لتحضير أفلام نقيه أو مشابة من أكسيد القصدير مثل الترسيب البخار الكيميائي CVD والترديز Sputtering والتبخير الحراري thermal evaporation والبخ Spray pyrolysis. تحتاج بعض هذه التقنيات مثل Sputtering و thermal evaporation إلى تخلية (vacuum)، لذا تصبح مكلفة عندما يتطلب الحصول على مساحة واسعة، وكذلك الأفلام المحضرة بـ CVD تتطلب نقاوة عالية وكميات كبيرة من محاليل البدء، مما يجعل هذه التقنيات أكثر تكلفة. تُعد طريقة البخ الحراري Spray pyrolysis بسيطة وتجهيزاتها التجريبية غير مكلفة، ولها فوائد مثل سهولة التحكم بمادة الإشابة وإمكانية الإعادة ومعدل الترسيب العالي وإمكانية إنتاج طبقات واسعة المساحة ومنظمة تكون مرغوبة للتطبيقات الصناعية والخلايا الشمسية [8][7].

أهمية البحث وأهدافه:

1- تحضير أفلام رقيقة من أكسيد القصدير النقي والمشاب بالفلور $SnO_2 : F$ على ركائز زجاجية باستخدام طريقة بسيطة وغير مكلفة هي تقنية البخ الحراري Spray pyrolysis، ودراسة تأثير الإشابة بالفلور بتراكيز مختلفة على الخصائص البنيوية والضوئية والكهربائية.

طرائق البحث ومواده :

1 - جهاز ترسيب الأفلام الرقيقة باستخدام طريقة البخ الحراري Spray pyrolysis مصنع محلياً. يتم تزويده بمولد لتأمين الهواء المضغوط الشكل (1).



الشكل (1) مخطط تمثيلي لجهاز البخ وهو مصنع محلياً.

2 - المقياس الطيفي (سبيكتروفوتومتر) نوع Spectrophotometer Double Beam Jasco V-570 موصول مع حاسوب.

3 - جهاز انعراج الأشعة السينية (PW 1840) ذو مصعد من النحاس من إنتاج شركة (PHILIPS) مربوط مع حاسب مزود ببرنامج لمعالجة طيف الانعراج يعطي أشعة سينية ذات طول موجي $\lambda_{\alpha_1} = 1.54056(A^0)$ و $\lambda_{\alpha_2} = 1.54439(A^0)$.

4 - جهاز تنظيف الشرائح الزجاجية بالأمواج فوق الصوتية نوع Trans sonic T700/H.

5 - مواد كيميائية نقية $NH_4F - SnCl_2 \cdot 2H_2O$ وشرائح زجاجية عادية أبعادها $25.4 \times 25.4 \times 1mm$ - قفازات - كامات.

6 - منظومة قياسات هول إنتاج شركة Leybold-GMBH.

النتائج والمناقشة :

تم تنظيف الركائز الزجاجية باستخدام تقنية الأمواج فوق الصوتية (Transonic T700/H) بعد غسلها بحمض كلور الماء الممدد لإزالة الدهون والشوائب (نتيجة ملامستها باليد) ثم غسلت بالكحول ثم بالماء المقطر بشكل جيد حتى الحصول على قطرة مستمرة. حضرت أفلام نقية من SnO_2 و مشابهة بالفلور $SnO_2:F$ على ركائز من الزجاج العادي ضمن مجال تراكيز للفلور (5-10-15-20Wt%) باستخدام تقنية البخ الحراري Spray pyrolysis.

1 - تحضير المحلول الكيميائي :

لتحضير أفلام رقيقة نقية من SnO_2 تم حل كمية من كلوريد القصدير ذي الصيغة $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ في الماء بوجود الكحول الإيزوبروبيلي CH_3CH_2OH توضع كمية مناسبة من حمض كلور الماء HCL لجعل المحلول شفافاً [10].

أما للحصول على طبقات مشابهة بالفلور فقد استخدمنا فلوريد الامونيوم NH_4F ، حيث تمت إضافة هذا المحلول إلى المحلول السابق بنسب وزنية محددة تعتمد على نسبة الإشابة المرغوب بها. تمت عملية البخ على ارتفاع $40cm$ من سطح القواعد التي بلغت درجة حرارتها $450 C$ باستخدام ضغط الهواء العادي. تم تغيير تركيز

الاشابة بالفلور ضمن مجال تراكيز (5-10-15-20Wt%) في محلول البخ.

يعتمد تشكيل ثنائي أكسيد القصدير على مبدأ تفكك الروابط بحلّ المادة بالماء ومذيب عضوي (organic solvent)، وعلى درجة حرارة القاعدة لتشكيل الروابط المطلوبة علماً أنه يمكننا بخ المحلول باستخدام ضغط غاز معين (كالأكسجين مثلاً لتحسين عملية الأكسدة)، أو باستخدام ضغط الهواء العادي. حصلنا على طبقات رقيقة نقية ومشابة من ثنائي أكسيد القصدير SnO_2 . تم التأكد من بنيتها باستخدام انعراج الأشعة السينية X-ray. باستخدام برنامج Film thickness الذي يعتمد على الطريقة الضوئية (طيفا النفوذية والانعكاسية) والموجود ضمن برمجيات جهاز الطيف الفوتوني Jasco V-570، تم تقدير السماكة الوسطى للعينات المحضرة، حيث بلغت $d = 500nm$.

2 - دراسة تأثير تركيز الفلور F على البنية البلورية للأفلام المحضرة :

تتأثر البنية البلورية للأفلام المحضرة بشكل كبير بعوامل عدة : نذكر منها طبيعة القاعدة ودرجة حرارتها ، والتدرج الحراري الذي يتبع المسافة بين جهاز البخ والقاعدة ومعدل تدفق المحلول ، معدل تدفق الغاز (في حال استخدام غاز معين) . تركيب المحلول حجم حبيبات الرذاذ.

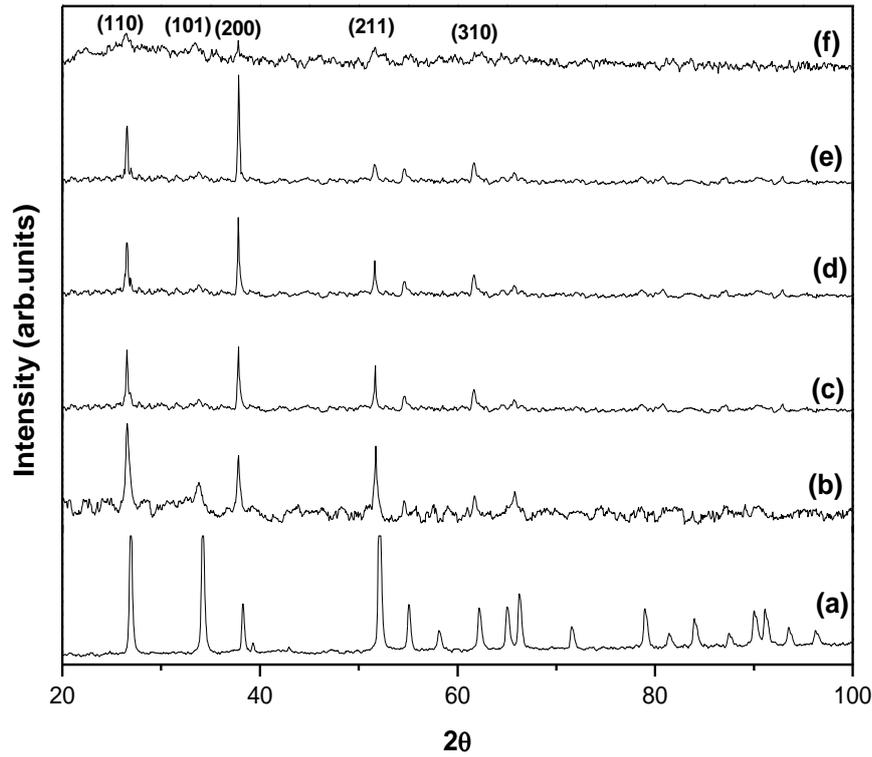
سجلت أطياف انعراج الأشعة X-Ray على الأفلام المحضرة عند قيم التشغيل الآتية: جهد التغذية 40KV وتيار الفتيل 30mA زاوية البدء $2\theta^0 = 20.025^0$ و زاوية النهاية $2\theta^0 = 99.975^0$. زمن خطوة المسح 0.500s. وطول موجة الأشعة $(A^0) = 1.54056 Cu K_{\alpha 1}$. باستخدام بنك المعلومات وإجراء البحث عن المركبات القريبة في البنية في JCPDS تبين بأن المادة المرسبة هي ثنائي أكسيد القصدير التي تتبلور وفق البنية الرباعية (Tetragonal) تنتمي للمجموعة الفراغية (P_{42} / mnm) . تم تحديد ثوابت الشبكة البلورية وفقاً لمعطيات بنك المعلومات JCPDS على النحو الآتي : $a = b = 4.737 A^0$ و $c = 3.186 A^0$ و $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$ ، حددت قرائن ملر للمستويات البلورية الموافقة لقمم الانعراج على النحو الآتي: (110),(101),(200),(211)(310). يتبلور أكسيد القصدير ببنية بلورية Tetragonal، حيث تأخذ المواقع الذرية لذرات القصدير الإحداثيات (0,0,0) و $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. أما ذرات الأكسجين فقد تأخذ المواقع الآتية: $\pm(u, u, o)$ و $\pm(u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2})$ حيث $u = 0.307$. عندما تتم اشابة أكسيد القصدير بالفلور، فإن ذرات الفلور تندمج بثلاث طرائق [11] :

1 - في مواقع الأكسجين الأساسية عند $\pm(u, u, o)$ و $\pm(u + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2})$.

2 - في المواقع الحشوية مثل $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ و $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

3 - في مواقع الأكسجين الأساسية وفي المواقع الحشوية باحتمالية متساوية.

يبين الشكل (2) أطياف انعراج الأشعة السينية لأفلام أكسيد القصدير النقية والمشابة بالفلور بتراكيز مختلفة.



الشكل (2) أطياف انعراج الأشعة السينية على الأفلام المحضرة من أكسيد القصدير (a) المادة الأساسية (البودرة) و (b) فلم نقي 0 wt% (c) فلم مشاب بالفلور بنسبة 5 wt% و (d) 10 wt% و (e) و (f) 20 wt% .

نلاحظ من الشكل (2) أن قمم الانعراج للأفلام السابقة تتطابق مع قمم المادة الأساسية (البودرة) SnO_2 ، ولكنها ذات شدات ضعيفة. بالمطابقة مع البطاقات المرجعية في بنك المعلومات JCPDS تبين أن الأفلام المحضرة تملك بنية بلورية رباعية (Tetragonal) تشبه بنية المادة الأساسية ولها ثوابت الخلية نفسها (أي أن الأشابة لم تغير البنية البلورية). لوحظ توجه الأفلام النقية وفق المستوي (211) بينما تتوجه كل الأفلام المشابة بالفلور وفق المستوي (200)، وتمت ملاحظة ظهور المستويات (110) و (101) و (221) ولكن بشدات منخفضة.

تبين أيضاً أن شدة القمة العائدة للمستوي (200) تزداد مع زيادة تركيز الفلور حتى التركيز 15 wt% ومن ثم تعود لتتناقص مع زيادة تركيز الفلور.

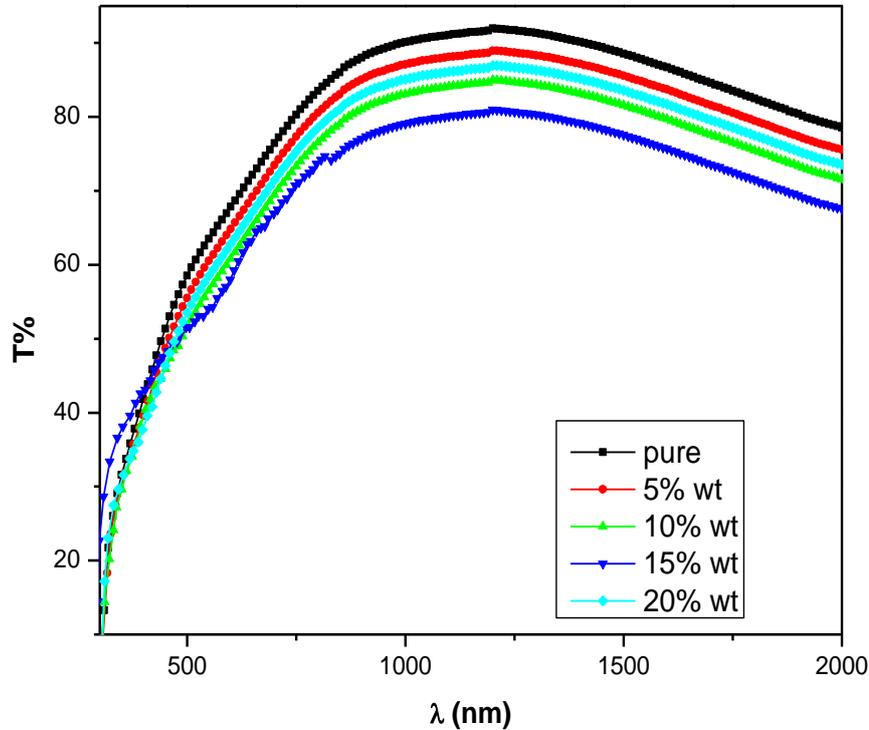
وفق معطيات أطياف الانعراج نلاحظ أن اتجاهات المستويات البلورية للأفلام المحضرة تتبع تراكيز الشائبة، فمن أجل التراكيز المنخفضة يبدو جلياً تناقص في الاتجاه [110] أما بزيادة التركيز فيمكن ملاحظة ازدياد الاتجاه [200] حتى التركيز 15 wt% .

يعزى ذلك إلى أن شوارد الفلور عند التراكيز المنخفضة تتوضع في فراغات وفجوات الشبكة البلورية لـ SnO_2 بشكل يؤثر على الشدة النسبية لقمم الانعراج ويخفضها. أما عند تركيز 15 wt%، فإن شوارد الفلور تحل محل شوارد الأكسجين عند مواقع الذرات الأصلية في الشبكة البلورية مما يزيد الشدات النسبية لقمم الانعراج.

أما عند التراكيز العالية فإن شوارد الفلور تدخل في الفجوات والفراغات الشبكية ومواقع الذرات الأصلية في البناء الشبكي، مما يؤدي إلى تخريب البنية البلورية [6] و لا معنى للحديث عن انخفاض شدات القمم البلورية .

3 - دراسة تأثير تركيز الفلور F على الخصائص الضوئية للأفلام المحضرة :

تمت دراسة أطياف النفوذية للأفلام المحضرة النقية و المشابة بالفلور ضمن المجال (300 – 2200 nm). الشكل (3) أطياف النفوذية بدلالة طول الموجة للأفلام المحضرة.



الشكل (3) النفوذية بدلالة الطول الموجي.

أن الأفلام المحضرة ، وفي جميع تراكيز الاشابة الشكل (3) تبدو بأنا أقل شفافية في المجال المرئي وبالذات مقارنة مع باقي مجالات الطيف الكهرطيسي. كما يلاحظ أن نفوذيتها تتبع تركيز الشائبة. حيث يظهر تدرج في قيم النفوذية بالقرب من منطقة حد الامتصاص (المجال المحظور).

تم حساب المجال المحظور للأفلام المحضرة، وذلك من طيف الامتصاص absorption spectrum للمادة عند حافة الامتصاص absorption edge. حيث تم تحديد قيمة معامل الامتصاص α للأفلام المحضرة النقية

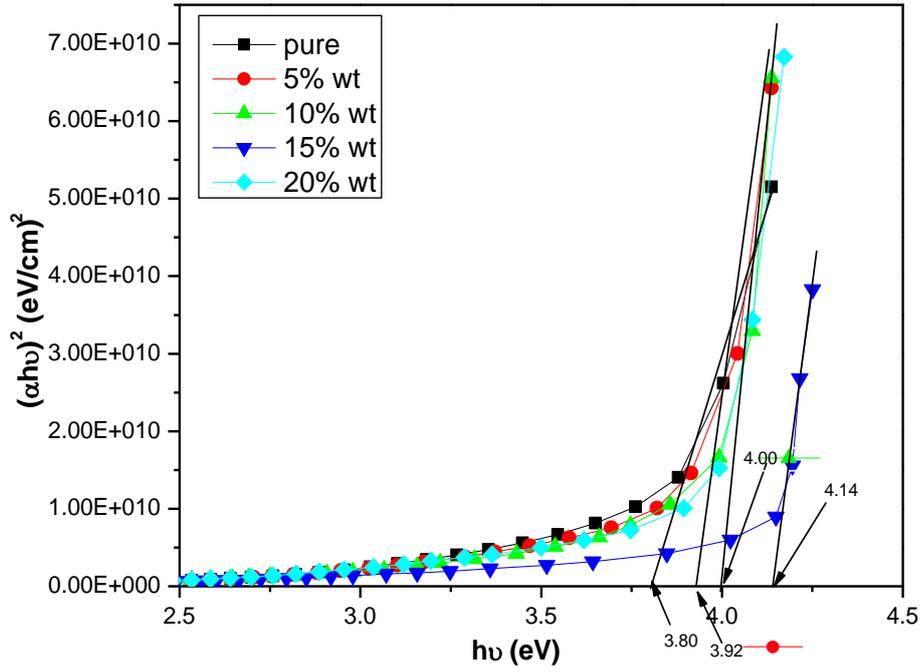
والمشابة باستخدام العلاقة التالية : $\alpha = 2.303 \frac{A}{d}$ على اعتبار أن $A = \log\left(\frac{1}{T}\right)$ سماكة الفليم المدروس.

تعطى علاقة معامل الامتصاص كتابع لطاقة الفوتون الساقط $h\nu$ على النحو الآتي [8][2] :

$$\alpha = (A/h\nu)\{h\nu - E_g\}^m \quad (1)$$

حيث A ثابت تختلف قيمته بالنسبة إلى الانتقالات المسموحة وغير المسموحة التي تتطابق مع القيم المختلفة لـ E_g و m قيمة المجال المحظور الموافق للانتقال.

تحدد قيمة m نوع الانتقال الذي يمكن أن يحدث فعندما تأخذ القيمة 0.5 يكون الانتقال مباشراً ومسموحاً، وعندما تأخذ القيمة 1.5 يكون الانتقال مباشراً ومحظوراً أما عندما تأخذ القيمة 2 فيكون الانتقال غير مباشر ومسموح، وعندما تأخذ القيمة 3 يكون الانتقال غير مباشر ومحظوراً. برسم تغيرات قيمة $(ah\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون الساقط $h\nu$ يتم تحديد طاقة المجال المحظور الشكل (4).



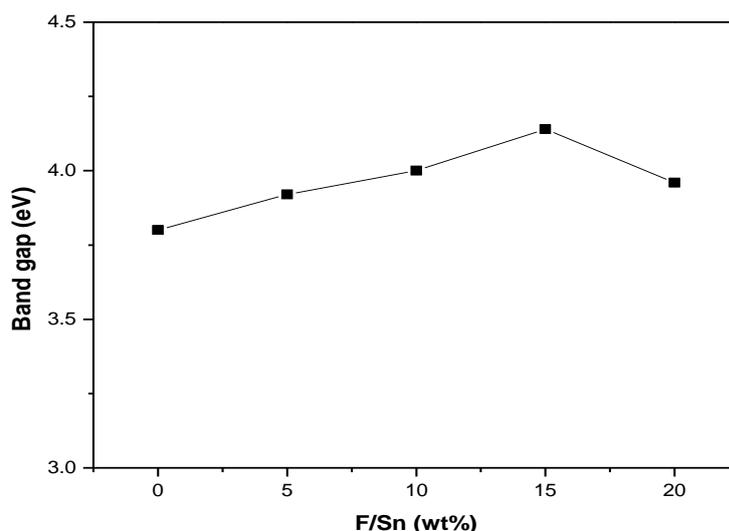
الشكل (4) تغيرات $(\alpha h\nu)^2$ بدلالة طاقة الفوتون الساقط $h\nu$.

من الشكل (4) نلاحظ تزايد بطيء (قيم متقاربة) في قيم المجال المحظور عند التراكيز [0-10wt%] حتى القيمة [15wt%] ويعود للانخفاض من جديد عند القيمة [20wt%] حتى تبدو قيمة E_g ثابتة تقريباً. يبين الجدول (1) قيم المجال المحظور المحسوبة من الشكل (4) للأفلام المحضرة النقية والمشابة بالفلور.

الجدول (1) قيم طاقة المجال المحظور المحسوبة بدلالة تركيز الشائبة

طاقة المجال المحظور E_g (ev)	تركيز الشائبة wt%
3.80	0
3.92	5
4.00	10
4.14	15
3.96	20

يبين الشكل (5) تغير طاقة المجال المحظور E_g بدلالة تراكيز الفلور في الأفلام المحضرة النقية والمشابة.



الشكل (5) قيم طاقة المجال المحظور بدلالة تراكيز الفلور في الأفلام المحضرة.

يلاحظ أن قيم المجال المحظور للأفلام المحضرة تزداد مع زيادة محتوى الفلور في الأفلام حتى التركيز 15Wt%، ثم تتناقص بعد ذلك. تعزى هذه الزيادة إلى أثر Burstein-Moss في الانزياح حيث تتزاح حافة الامتصاص باتجاه الطاقات الأعلى مع زيادة تركيز الحوامل نتيجة دخول الشائبة F^{-1} في مواقع للشاردة O^{-2} [2]. أما تناقص قيم E_g فوق قيمة التركيز 15Wt% فقد يعود إلى سبب وجود حد لانحلال الشاردة F^{-1} في الشبكة البلورية لـ SnO_2 . وتلعب الشاردة F^{-1} دور أخذة بعد قيمة التركيز 15Wt%، مما يؤدي إلى نقصان في تركيز الحوامل [2].

وهذا ما يظهر جلياً في عرض المجال المحظور E_g (انظر الجدول (1))، حيث نلاحظ من القيم السابقة زيادة طاقة المجال المحظور بازدياد تركيز الشائبة F حتى القيمة 15wt% الأمر الذي يؤكد تأثير طريقة التحضير وتركيز الشائبة على الخصائص البنيوية والضوئية للأفلام المحضرة .

4 - دراسة تأثير تركيز الفلور F على الخصائص الكهربائية للأفلام المحضرة :

تعد مقاومة الصفيحة (الفيلم الرقيق) من العوامل الضرورية لتوصيف الأفلام المحضرة كهربائياً وبشكل خاص تلك الأفلام المستخدمة في التطبيقات الفوتوفلطائية. قيست المقاومة السطحية للأفلام المحضرة بالاعتماد على طريقة النقاط الأربع (Four Points). التي تفترض وجود أربع نقاط تماس المسافة بين كل نقطتين حوالي 0.5mm. حيث استخدم معجون خاص من الفضة (Silver Conductive Adhesive 18DB70x) للحصول على نقاط التماس . تعطى المقاومة النوعية بالعلاقة الآتية [12]:

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} \cdot \frac{|\Delta V|}{I} \quad (2)$$

حيث ΔV : فرق الكمون الناتج بين طرفي النقطتين المدروستين ، d : سماكة الطبقة المدروسة. بتطبيق

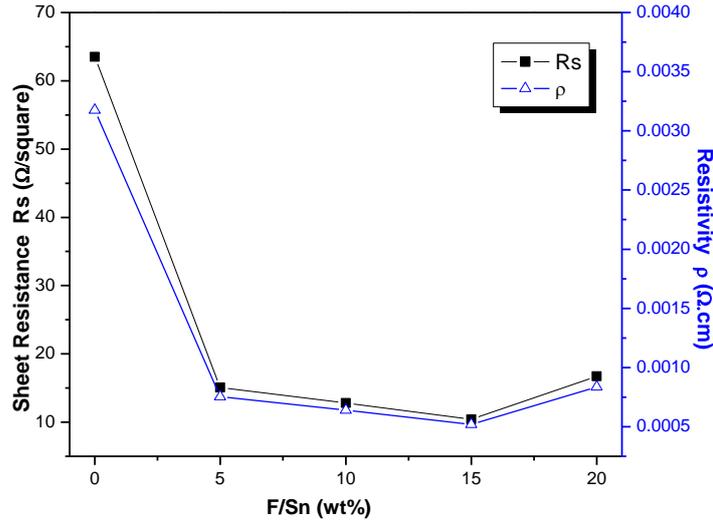
العلاقة (2) بعد معرفة السماكة المتوسطة للعينة d، حسبنا المقاومة النوعية للعينات. وباستخدام العلاقة [13][2]:

$$R_{\square} = \frac{\rho}{d} \quad (3)$$

الجدول (2) قيم المقاومة المربعة R_□ و المقاومة النوعية للأفلام بدلالة تراكيز الإشابة.

الطبقة	R _□ Ω/□	ρ (Ω·cm) × 10 ⁻⁴
SnO ₂ نقي	63.50	31.75
5% wt مشاب SnO ₂	15.070	7.535
10% wt مشاب SnO ₂	12.795	6.398
15% wt مشاب SnO ₂	10.398	5.199
20% wt مشاب SnO ₂	16.725	8.36

يمكن تفسير انخفاض قيمة المقاومة لأفلام أكسيد القصدير إلى الإشابة (Doping) بالفلور على النحو الآتي : إن شاردة الفلور F يمكن أن تحل محل شاردة O⁻² أي عندما تشاب طبقات SnO₂ بـ F فإن جزءاً من ذرات الأكسجين ذات التكافؤ الثنائي من الشكل O⁻² تستبدل بشوارد F⁻¹ الأحادية التكافؤ مؤدية إلى تولد إلكترونات ناقليية، وبذلك تقل مقاومة الصفيحة [7][2]. لهذا السبب يلاحظ نقصان مستمر لمقاومة الطبقة حتى نسبة الإشابة 15Wt% ثم يلاحظ أنه فوق هذه النسبة تزداد مرة أخرى الشكل (6).

الشكل (6) تغيرات المقاومة R_□ والمقاومة النوعية للأفلام المحضرة بدلالة تراكيز الإشابة .

يعزى هذا التغير إلى أنه فوق نسبة الإشابة 15Wt% للإشابة بـ F لوجود حد للانحلال أي أن شوارد الفلور لم تعد تستطيع أن تحل محل أي شاردة من O⁻² ضمن الشبكة البلورية ، لذا فإن الزيادة في محتوى الفلور تعمل على تخريب الشبكة البلورية مؤدية إلى تشكيل مواقع آخذة وبالتالي يحدث نقصان مرافق للحوامل وزيادة مقاومة الفلم فوق التركيز 15Wt% للإشابة بـ F [14][2].

الاستنتاجات والتوصيات:

1- دلت الدراسة السابقة على نجاح طريقة البخ الحراري في ترسيب أفلام ثنائي أكسيد القصدير النقي SnO_2 والمشاب بالفلور $F: SnO_2$ كإحدى الوسائل الأكثر بساطة وأقل تكلفة لتحضير أفلام نصف ناقلية في درجات حرارة منخفضة نسبياً ($450^\circ C$) على قواعد زجاجية، حيث أظهرت ثباتية والتصاقية عالية وكانت الأفلام متبلورة بشكل جيد.

2- أظهرت دراسة أطياف انعراج الأشعة السينية للأفلام المحضرة النقية والمشابة أنها تملك بنية رباعية (tetragonal) تنتمي للمجموعة الفراغية ($P4_2/mnm$)، كما يلاحظ عدم تغير هذه البنية البلورية عند الإشابة بالفلور وفق النسب الوزنية المستخدمة، كما إن اتجاهات المستويات البلورية للأفلام المحضرة تتبع تراكيز الشائبة، فمن أجل تركيز منخفض كان الاتجاه المفضل [110] وبزيادة التركيز تغير إلى [200] وعند التركيز $20 wt\%$ إلى [211].

3- وجد أن قيم المجال المحظور للأفلام المحضرة تزداد مع زيادة محتوى الفلور في الأفلام حتى التركيز $15Wt\%$ ثم تتناقص بعد ذلك. تعزى هذه الزيادة إلى أثر Burstein-Moss في الانزياح.

4- يلاحظ نقصان مستمر لمقاومة الأفلام حتى نسبة الإشابة $15Wt\%$ ثم يلاحظ أنه فوق هذه النسبة تزداد مرة أخرى.

بناء على ما سبق يمكن القول إن شاردة الفلور تزيح شاردة الأكسجين نتيجة لتقارب أنصاف الأقطار الفلور والأكسجين حيث تملك شوارد الفلور F والأكسجين، أنصاف الأقطار التالية ($F^{-1} = 1.33A^\circ - O^{-2} = 1.40A^\circ$) لذا فإنه يمكن أن تدخل شوارد الفلور داخل الشبكة البلورية للقصدير وتحل محل الشوارد O^{-2} الأمر الذي يؤدي إلى تغير ملموس بتوجهات المستويات البلورية والمقاومة السطحية للأفلام حيث يلاحظ نقصان مستمر لمقاومة الأفلام حتى نسبة الإشابة $15Wt\%$ ثم يلاحظ أنه فوق هذه النسبة تزداد مرة أخرى تبعاً لتركيز الشائبة. من الدراسة السابقة نستنتج أن نسبة الإشابة $15wt\%$ أعطت أفلاماً جيدة ذات توجهات مفضلة واضحة مقارنة بنسب الإشابة الأخرى ومقاومة سطحية أقل.

المراجع:

- 1- TATSUO, F.; TOMOYOSHI, M. *Low-temperature growth of highly crystallized transparent conductive fluorine-doped tin oxide films by intermittent spray pyrolysis deposition*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 82, 2004, 567–575.
- 2- KIM, H.; AUYEUNG, R.C.Y.; and Piqué, A. *Transparent conducting F-doped SnO2 thin films grown by pulsed laser deposition*, Thin Solid Films, 516, 2008, 5052–5056.
- 3- PURUSHOTHAMAN, K.K.; DHANASHANKAR, M.; and MURALIDHARAN, G. *Preparation and characterization of F doped SnO2 films and electrochromic properties of FTO/NiO films* Current Applied Physics, 9, 2007, 67–72.
- 4- IKHMAYIES, Sh.; and RIYAD N.; BITAR, A. ; *The effects of post-treatments on the photovoltaic properties of spray-deposited SnO2:F thin films*, Applied Surface Science, vol. 255. 2008, 2627-2631.
- 5- RAMAIAH, K. S; and RAJA, V. S. *Structural and electrical properties of fluorine doped tin oxide films prepared by spray-pyrolysis technique*, Applied Surface Science, 253, 2006, 1451–1458.

- 6- SAAD AL-DIN, N. *The Effect of Doping on Electrical Properties Of Dioxide Tin Thin Film*, J.Al-Baath .Uni, 29, 9 ,2007 , 251-272.
- 7- ELANGO VAN, E.; and RAMAMURTHI, K. *Studies on micro-structural and electrical properties of spray-deposited fluorine-doped tin oxide thin films from low-cost precursor*, Thin Solid Films, 476, 2005, 231– 236.
- 8- ELANGO VAN, E.; and RAMAMURTHI, K . *A study on low cost-high conducting fluorine and antimony-doped tin oxide thin films*, Applied Surface Science, 249,2005, 183–196.
- 9-IKHMA YIES, Sh. J.; and RIYAD, N.; BITAR, A . *Effect of Processing on the Electrical Properties of Spray-Deposited SnO₂:F Thin Films*, American Journal of Applied Sciences, 5, 6,2008, 672-677.
- 10- ELANGO VAN,E. &. *Studies on optical properties of polycrystalline SnO₂:Sb thin films prepared using SnCl₂ precursor*, Cryst. Res. Technol, 38, 9, 2003.
- 11- ZAOUUK, D.; PODLECK,A,J.; ZAATAR,Y.; KHOURY,A.; and FOUCARAN,A. *X-ray diffraction studies of electrostatic sprayed SnO₂:F films*, Microelectronics Journal, 38 ,2007, 884–887.
- 12 - Al-HAMED, M. *these de L'universite*, U.S.T.L,1987, 131.
- 13-.OUTEMZABET, R.; ...&. *Microstructure and properties of nanofaceted antimony doped tin oxide thin films deposited by chemical vapor deposition on different substrates*, Thin solid films, 515, 2007, 6518-6520
- 14- THANGARAJU, B. *Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO₂ thin films from SnCl₂ precursor*, Thin Solid Films, 402, 2002, 71–78.