



تأثير حرارة التلدين على الخواص التركيبية والبصرية والتحسسية لأغشية SnO₂ النانوية لغازي CO₂ و NH₃

علي أحمد يوسف*، امير ابراهيم خداداد

قسم الفيزياء، كلية التربية، الجامعة المستنصرية، بغداد، العراق

الخلاصة

تم في هذا البحث دراسة الخواص التركيبية لأغشية (SnO₂) المحضرة بطريقة التخلل الكيميائي الحراري عند درجة حرارة الغرفة وعلى قواعد زجاجية ساخنة (400°C) وبمعدل رش (2.5ml/min)، وبيان تأثير التلدين بدرجات حرارة (450,500,550,600,650°C) ولمدة ساعتين على تلك الخواص. أظهرت نتائج حيود الأشعة السينية إن جميع الأغشية المحضرة ذات تركيب متعدد التبلور (رباعي) وذات اتجاهية سائدة (110) لكافة النماذج قبل وبعد التلدين، وان التلدين أدى إلى زيادة الحجم الحبيبي. وتناقص قيم عرض المنحني عند منتصف القمة لأغشية ثنائي اوكسيد القصدير لانماط (110) من (1.492°) الى (1.063°) بزيادة درجة حرارة التلدين. تم دراسة طوبوغرافية السطح للأغشية (SnO₂) النانوية بواسطة مجهر القوى الذرية (AFM) الذي اثبت بان الاغشية المنمات بهذه الطريقة لها تبلور جيد وذات سطح متجانس، ان قيم مربع الجذر المتوسط (RMS) للأغشية (SnO₂) النانوية وخشونة السطح (RS) تتناقص مع زيادة درجة حرارة التلدين. الخصائص البصرية للأغشية المحضرة قيست بواسطة (UV-VIS-NIR) في مدى الاطوال الموجية (300-1100 nm). وجد بان اكبر نفاذية كانت (87%) عند درجة حرارة تلمدين (650°C) كذلك تم حساب جميع الثوابت البصرية وفجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح. من قياس التحسسية لأغشية (SnO₂) النانوية لغازي (CO₂, NH₃)، عند درجة حرارة 50°C، وجد بان افضل تحسسية للأغشية عند درجة حرارة تلمدين (650°C) كالاتي: غاز CO₂ (100%) وغاز NH₃ (98.78%).

الكلمات المفتاحية: الاغشية الرقيقة، ثاني اوكسيد القصدير، الاشعة السينية، مجهر القوى الذرية، تحسسية غاز الامونيا واز ثاني اوكسيد الكربون

Effect of Annealing temperature on the Structural, Optical and Sensitivity Properties of Nanostructure SnO₂ Films to CO₂ and NH₃ Gas

Ali Ahmed Yousif*, Ameer Ibraheem khudadad

Department of Physics, College of Education, University of Al-Mustansiriyah, Baghdad, Iraq

Abstract

In this research, we studied the structural properties of SnO₂ films nanostructure which prepared by chemical spray pyrolysis method at room temperature on the rules of glass heated (400°C) with rate of spraying (2.5 ml/ min). The effect of annealing temperatures (450,500,550,600 and 650°C) for two hours on those properties has been indicated. The results of x-ray diffraction showed that all of the prepared films were polycrystalline with tetragonal type and orientation was (110) for all models before and after annealing, and the annealing led to an increase in the grain size. The full width at half maximum (FWHM) values of the (110) peaks of the films decreased from 1.492° to 1.064° with increasing annealing temperature

*Email: aliahmad14@yahoo.com

The surface morphology of the (SnO₂) nanostructure films have been studied using atomic force microscopy (AFM) which indicated that the grown films showed good crystalline and homogeneous surface . The Root Mean Square (RMS) values and surface roughness of the films decreased with increasing the annealing temperature. The optical properties of the films were studied by (UV-VIS-NIR) spectrophotometer in the wavelength range (300-1100 nm). The optical transmission results showed high transmittance (87%) at annealing a temperature (650°C). The energy gap for direct transmission was calculated before and after annealing. From the gas sensing measurements of SnO₂ films for (CO₂ , NH₃), showed a good sensitivity at 50°C. It was found that the best sensitivity of SnO₂ films at annealing temperature 650°C were (100%) for NH₃ (98.78%).

Keywords: Thin film, SnO₂, X-ray, FAM, CO₂, NH₃ Gas sensor.

المقدمة Introduction

استخدمت أكاسيد التوصيل الشفافة بشكل واسع في التطبيقات العملية نظرا لما تتمتع به هذه الأكاسيد من خصائص مناسبة لتطبيقات كثيرة . يعتبر ثنائي أكسيد القصدير واحد من أهم هذه الأكاسيد سواء كان على شكل أكسيد القصدير أو ضمن مركبات، فقد استخدم في الطلاء المضاد للانعكاس، منحسسات كيميائية، الخلايا الشمسية، منحسسات غازية كأقطاب توصيل شفافة وكنوافذ حرارية في المركبات الفضائية. هنالك تقنيات كثيرة تستخدم لترسيب أغشية أكسيد القصدير منها التريز بالتردد الراديوي، الترسيب بالتبخير الحراري، الترسيب بالحزمة الأيونية، الترسيب ببخار العنصر كيميائيا، والتحلل الكيميائي الحراري [6-1]. لذلك فان تقنيات الاغشية الرقيقة من اكثر حقول التكنولوجيا الحديثة تطورا تسهم اسهاما كبيرا في تقدم دراسة اشباه الموصلات عن طريق اعطاء فكرة واضحة عن العديد من خواصها الفيزيائية والكيميائية، في دراستنا اعتمدنا على طريقة (التحلل الكيميائي الحراري) لتحضير اغشية نانوية رقيقة من مادة ثنائي اوكسي القصدير لسهولة تحضير هذه المادة وقلّة التكلفة لعدم الحاجة الى اجهزة معقدة لتحضيرها. تهدف الدراسة الحالية الى تحضير اغشية رقيقة نانوية من مادة ثنائي اوكسيد القصدير (SnO₂) ودراسة تأثير التلدين على الخصائص التركيبية المتضمنة حيود الاشعة السينية وطوبوغرافية السطح المتمثلة باستخدام مجهر القوى الذرية (AFM). ايضا تم دراسة الخواص البصرية التي تضمنت الانتقالات الالكترونية للحصول على غشاء نانوي ذا مواصفات جيدة وتحسين صفاته في منطقة الطيف المرئي ومنطقة تحت الحمراء لما تتمتع به هاتان المنطقتان من تطبيقات عملية في الخلايا الشمسية والكواشف وغيرها . بالإضافة الى دراسة نظام تحسس الغازات، تم دراسة تأثير المعالجة الحرارية على تحسسية وانتقائية ا غشية ثنائي اوكسيد القصدير (SnO₂) النانوية لغازي (CO₂ , NH₃) .

العمل التجريبي Experimental Work

تحضير المحلول المستعمل في تحضير أغشية (SnO₂)

لتحضير المحلول المستعمل لترسيب أغشية (SnO₂) الرقيقة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري استعملت مادة كلوريدات القصدير المائية (Stanic Chloride Hydrated) ورمزها الكيميائي (SnCl₄.5H₂O) وهي عبارة عن مسحوق أبيض اللون سريع الذوبان بالماء، وبتركيز مولاري (0.1 mol/L)، وذلك بلذابة (3.5058 g) منها في (100ml) من الماء المقطر، وللحصول على الوزن المطلوب المراد إذابته ضمن العيارية السابقة استعملت العلاقة الآتية [7]:-

$$M = (W_t / M_{wt}) \cdot (1000/V) \dots\dots\dots (1)$$

إذ أن:

M: التركيز المولاري.

W_t: الوزن المطلوب إذابته.

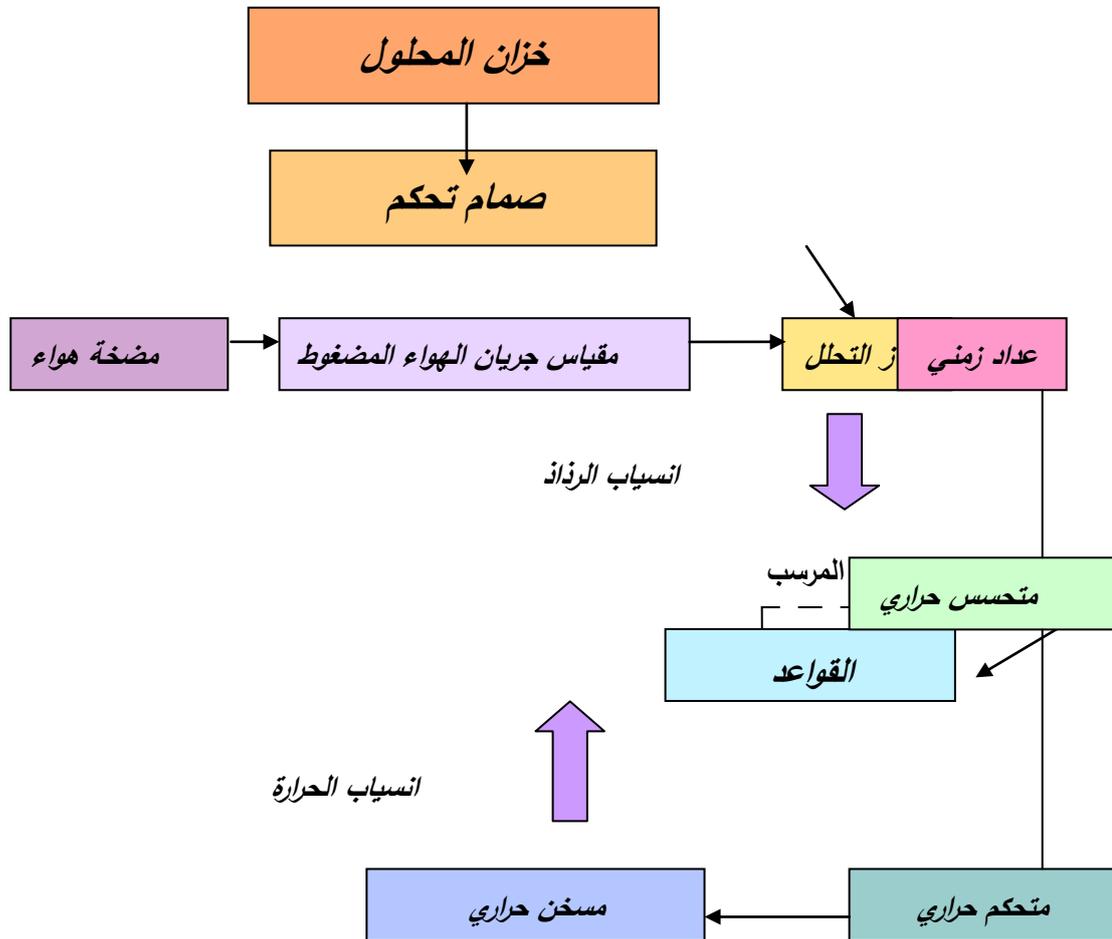
M_{wt}: الوزن الجزيئي للمادة.

V: حجم الماء المقطر الذي تمت فيه الإذابة.

تم خلط المحلول باستخدام خلاط مغناطيسي (Magnetic Stirrer) لمدة (15-20)min، ويعد إكمال عملية الإذابة يتم الحصول على محلول رائق عديم اللون .

منظومة التحلل الكيميائي الحراري System of Chemical Spray pyrolysis

تتكون منظومة التحلل الكيميائي الحراري من عدد من الأجهزة البسيطة نظمت بحيث يمكن من خلالها تحضير أغشية رقيقة غير مشوية ومشوية وبمديات مختلفة من السمك وكما موضح في الشكل-1 حيث يمثل الخطوات العملية في استخدام هذه الطريقة .



الشكل 1- يوضح مخطط مراحل عمل منظومة التحلل الكيميائي الحراري

تحضير الأغشية بواسطة التحلل الحراري Deposition of Thin Films Spray by pyrolysis

يُهيأ المسخن الكهربائي لغرض ترسيب الأغشية الرقيقة وذلك بتغذيته بالتيار الكهربائي لمدة (ساعة واحدة) حتى يصل إلى درجة الحرارة المطلوبة للتحلل وهي (400°C). بعد ذلك يوضع جهاز التحلل بشكل عمودي باتجاه القواعد على بعد (30±1cm). ثم يوضع المحلول المراد ترسيب الأغشية منه في خزان جهاز التحلل، ويفتح الصمام الزجاجي الموجود في جهاز التحلل فينساب المحلول على شكل قطرات لمادة (SnO₂)، بعد ذلك يتم فتح المضخة الهوائية فتتحول القطرات إلى رذاذ متناهي في الصغر، ثم يزاح البيكر المقاوم للحرارة الموجود تحت جهاز التحلل لمدة (5 sec) ثم يعاد البيكر إلى أسفل جهاز التحلل كي لا تنسقط قطرات من المحلول بعد كل عملية رش على القواعد، وتعلق المضخة الهوائية للتوقف لمدة (3min) لضمان رجوع درجة حرارة القواعد التي انخفضت بسبب الرذاذ البارد إلى قيمتها الأولى. وأثناء عملية التحلل يدور المسخن بشكل دائري لضمان الترسيب المتجانس. وبعد فترة التوقف باستخدام ساعة التوقيت تعاد العملية عدة مرات لحين الوصول إلى السمك المطلوب وتجانس الغشاء. وعند الانتهاء يفصل التيار الكهربائي عن المسخن تترك العينات فوق المسخن لمدة ساعة واحدة للسماح للأغشية المحضرة باكمال الأكسدة والانماء البلوري .

Thickness Measurement of Thin Films**قياس سمك الأغشية الرقيقة**

اعتمدت الطريقة الوزنية لقياس سمك الأغشية المحضرة وكما يلي :-

يتم وزن القواعد قبل ترسيب الغشاء عليها ، ويعاد الوزن بعد أتمام عملية الترسيب وقد استعمل لهذا الغرض ميزان حساس من نوع (DENVER) ذي حساسية (10^{-4} gm) ومن معرفة مساحة وكثافة المادة المرسبة يمكن حساب سمك الغشاء الرقيق من المعادلة الآتية[7]:-

$$t = \frac{m}{D.a} \dots\dots\dots(2)$$

حيث أن :

t :- سمك الغشاء (cm)

m :- كتلة الغشاء (gm)

D :- كثافة مادة الغشاء (gm/cm³)

a :- مساحة الغشاء (cm²)

ووجد بأن سمك اغشية ثنائي اوكسيد القصدير (SnO₂) المحضرة في هذه الدراسة كانت بحدود (400 nm).

دراسة طبيعة مادة الغشاء بواسطة حيود الأشعة السينية**Film Material Nature Examination by X-ray Diffraction**

لغرض معرفة نوعية التركيب البلوري لأية مادة يتم استخدام تقنية حيود الأشعة السينية، حيث تم فحص العينات بواسطة جهاز (XR-DIFRACTOMETER/6000) من نوع Shimadzu الياباني المنشأ ذي المواصفات الآتية:-

Target: Cu – K α

Wavelength: 1.5406Å

Voltage: 40 Kv

Current: 30 mA

Range (2 θ): 20 – 60 deg

فحص مجهر القوى الذرية (AFM)

لغرض معرفة معدل الجذر التريبيعي وم عامل الخشونة يستخدم جهاز (AFM) نوع (ateliers MAITRE) المصنعة من

قبل شركة (PLARST) ذات المنشأ الامريكى.

القياسات البصرية Optical Measurements

اشتملت القياسات البصرية على قياس طيف الامتصاصية (Absorbance) والنفاذية (Transmittance) لمدى

الأطوال الموجية (300-1100 nm) باستعمال مطياف (UV / VIS – SPECROPHOTOMETER / 1800) مجهز من

قبل شركة (BIOTECH) الانكليزية ، ولكافة الأغشية المحضرة في هذا البحث .

قياسات تحسسية الغشاء للغازات

تم استخدام المنظومة المبينة في الشكل (2) لمعرفة تحسسية الغشاء للغازات مختلفة ، والتي تتكون من الأجزاء الآتية :-

1- مضخة فراغ دواره (Vacuum Pump) من نوع (rotary) صنعت من قبل شركة (Edwards) من نوع (EDM12) انكليزية الصنع للحصول على ضغط فراغي مقداره (10⁻²mbar).

2- أنابيب توصيل.

3- متحسس قياس التفريغ (الضغط السالب) PRM المصنع من قبل شركة (Edwards).

4- قارئ الضغط (reader) المصنع من قبل شركة Edwards.

5- حجرة (chamber) صنعت محلياً بأبعاد (20 × 20 cm) يتم وضع العينة فيها تحتوي على عدة فتحات منها:-

a- فتحة لضخ وتفرغ الغازات.

b- فتحة تستخدم لثافذه (glass window).

6- مجهز قدرة (DC. Power supply) من نوع (DAZHENG).

7- قارئ مقاومة (DIGITAL MULIMEER) من النوع المذكور سابقاً.

8- حامل حديدي وماسك لوعاء تكوين الغاز.

بعد توصيل أقطاب الألمنيوم المرسبة على الغشاء بأسلاك توصيل تثبت العينة على قاعدة داخل الحجرة ويتم ضخ الغاز وقراءة التغير في مقاومة الغشاء مع الزمن (كل 10 ثوانٍ) وكذلك قياس التيار مقابل الفولتية في حالة عدم وجود الغاز وبوجود الغاز لمعرفة تأثير الغاز على الغشاء.



الشكل 2- يوضح منظومة التحسس للغازات

وتم حساب تحسسية هذه الاغشية المحضرة باستخدام نوعين من الغازات وهما :

1- غاز (CO₂) بتركيز (6ppm) .

2- غاز (NH₃) بتركيز (10ppm) .

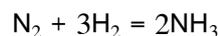
1- تحضير غاز CO₂.

اضافة 2grm من كربونات الصوديوم الى (100ml) من حامض الكبريتي تحت ضغط فراغي مقداره (10⁻²mbar).



2- تحضير غاز NH₃ .

يتم تحضير غاز الامونيا (NH₃) باضافة غاز الهيدروجين الى (100ml) الى النيتروجين تحت ضغط فراغي مقداره (10⁻²mbar).



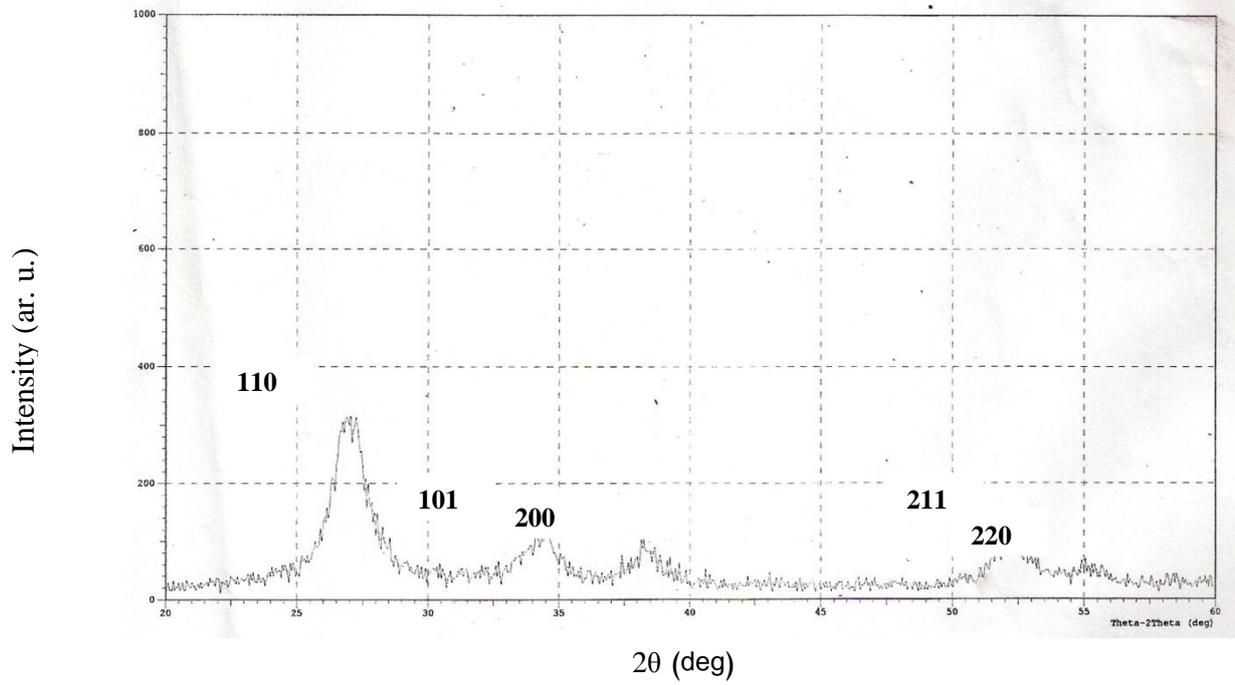
Results and Discussion

النتائج والمناقشة

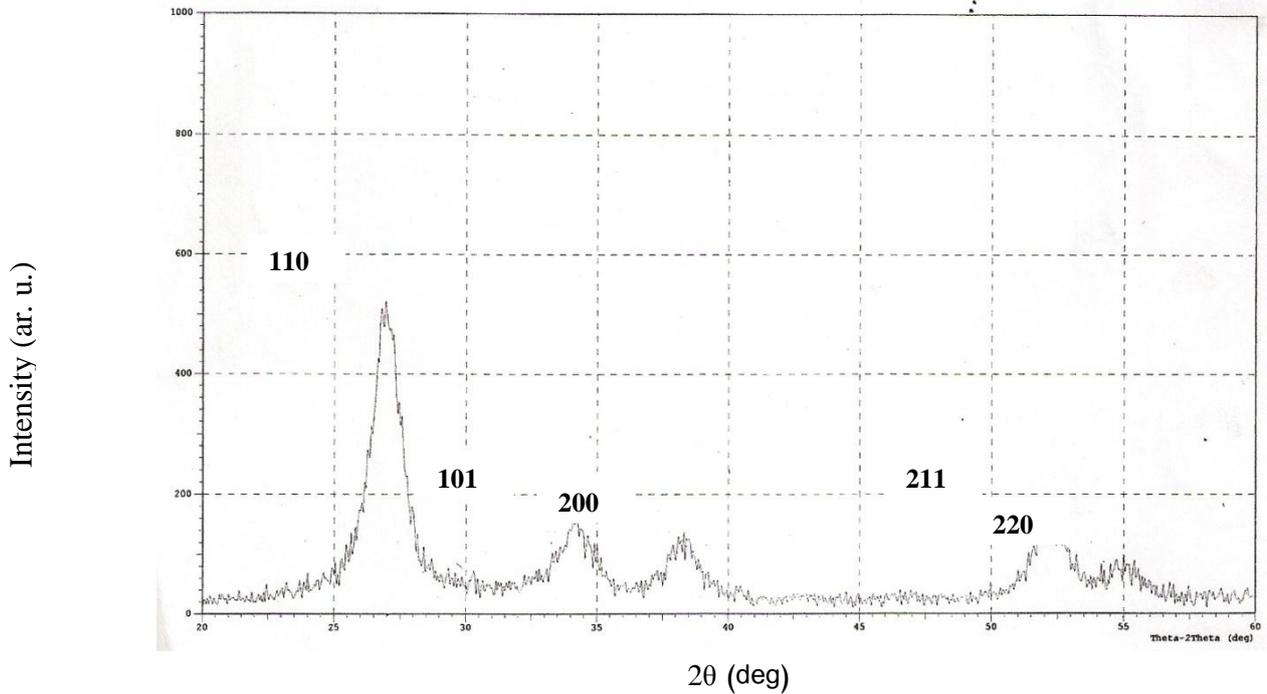
A- نتائج حيود الاشعة السينية X-ray diffraction results

أظهرت نتائج الفحوصات التركيبية أن أغشية ثنائي اوكسيد القصدير هي ذات طبيعة متعددة التبلور (Polycrystalline) وبتركيب رباعي (Tetragonal)، وهذا يتفق مع اغلب الدراسات السابقة [8]، ويمثل الاشكال (3) الى (8) مخطط حيود الأشعة السينية

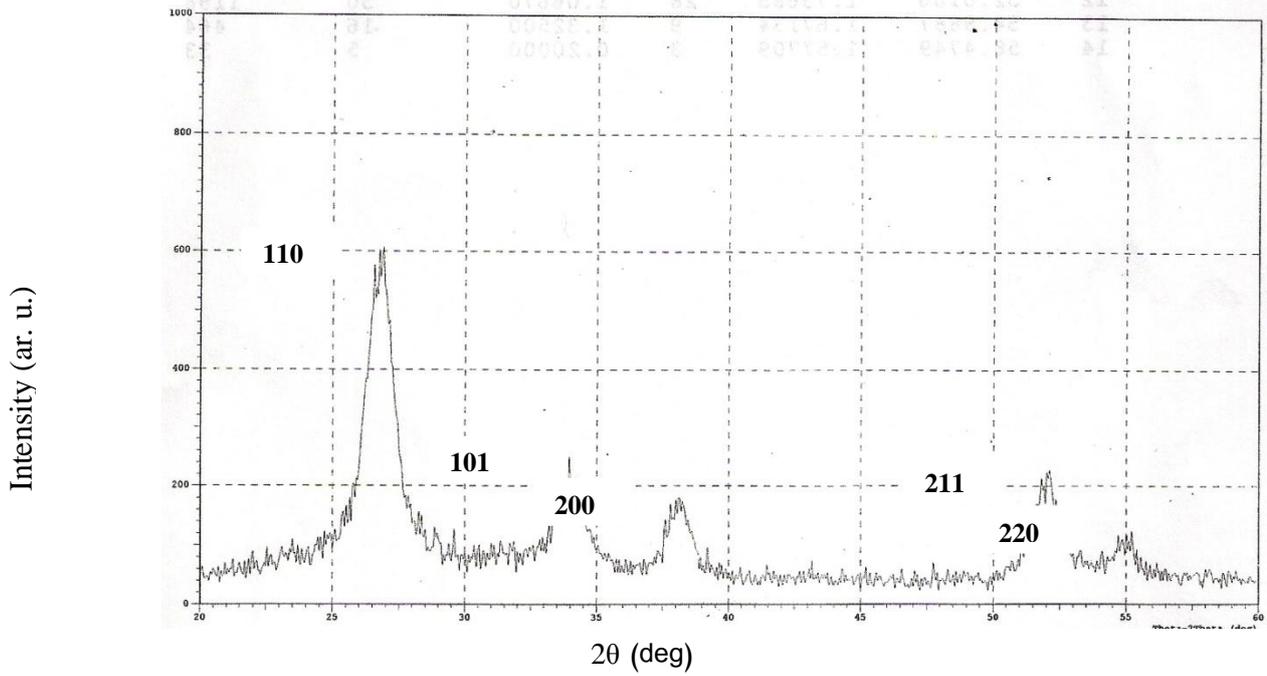
لأغشية (SnO_2) قبل و بعد التلدين . ويلاحظ وجود قمم حيود تناظر المستويات (110) و (101) و (200) و (211) و (220) وبالاتجاه التفضيلي (110) وعند مقارنة هذه النتائج مع بطاقة (ASTM) (American Standard of Testing Materials)، كما موضحة في الجدول-1 كانت النتائج متوافقة الى حد ما.



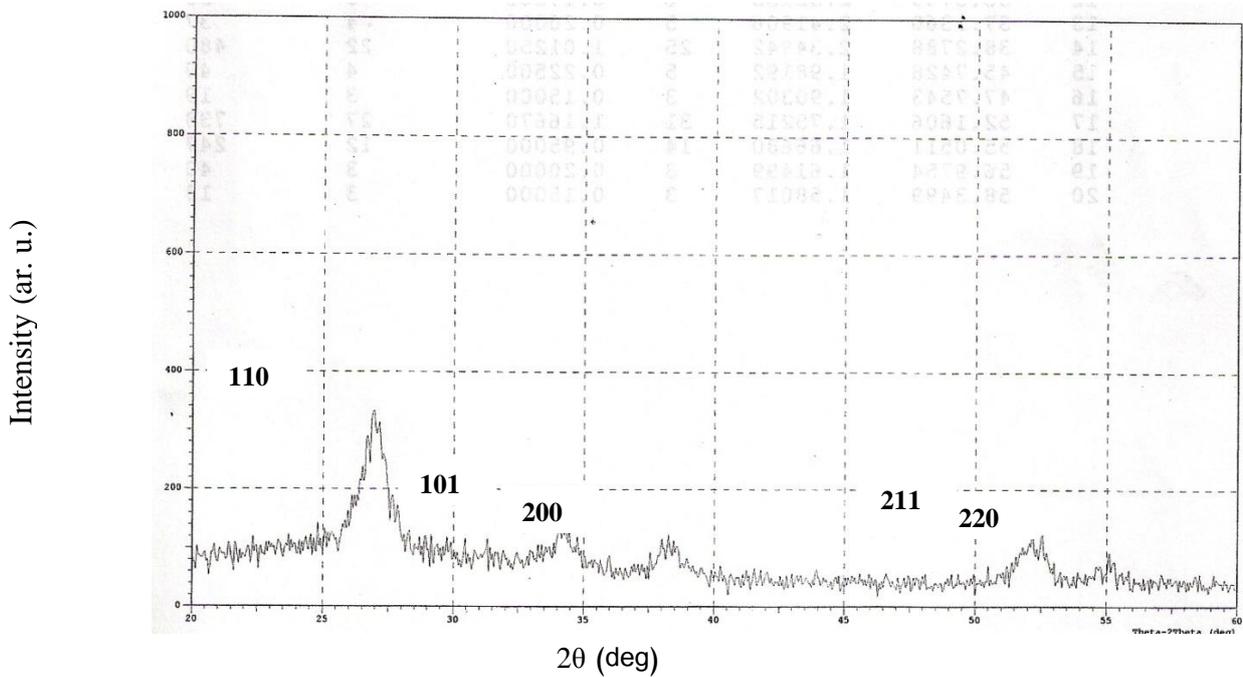
الشكل 3- حيود الاشعة السينية لاغشية (SnO_2) قبل التلدين.



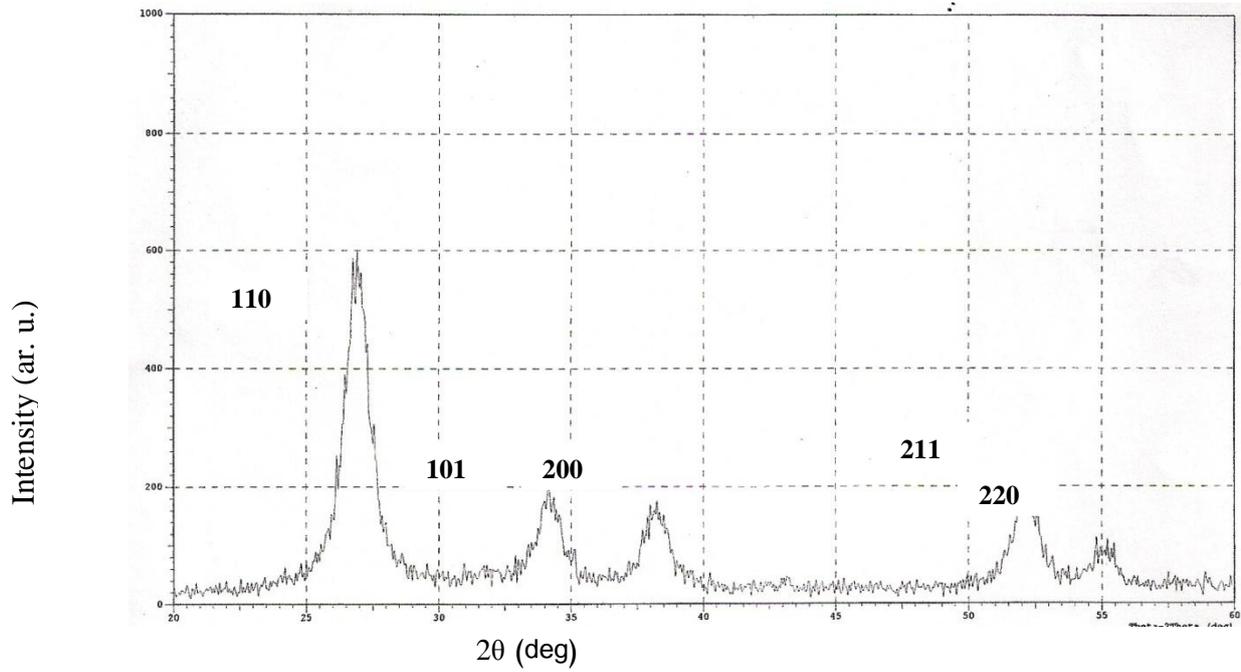
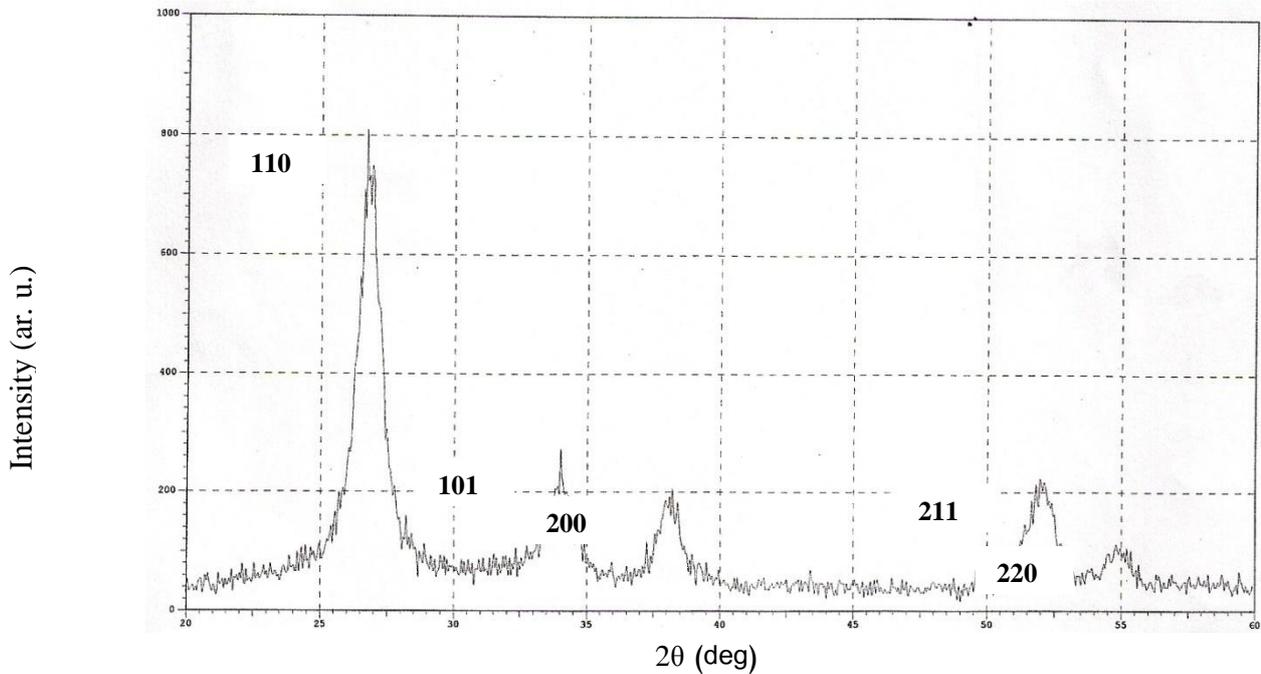
الشكل 4- حيود الاشعة السينية لاغشية (SnO_2) الملدنة بدرجة (450 °C).



الشكل 5- حيود الاشعة السينية لاغشية (SnO₂) المدلنة بدرجة (500 °C).



الشكل 6- حيود الاشعة السينية لاغشية (SnO₂) المدلنة بدرجة (550 °C).

الشكل 7- حيود الاشعة السينية لاغشية (SnO₂) الملدنة بدرجة (600 °C).الشكل 8- حيود الاشعة السينية لاغشية (SnO₂) الملدنة بدرجة (650 °C).

من خلال قياسات حيود الاشعة السينية سوف نحري تحليلًا كاملاً لحيود الاشعة السينية وما يمثل كل شكل من الاشكال والتغيرات التي طرأت عليها وكذلك لمعرفة طبيعة النمو البلوري والتركيب للبلورة والاطوار التي تكونت بها المادة المحضرة ، ويتاثر طيف الاشعة السينية كثيراً اعتماداً على الظروف التحضيرية وبالاخص درجة حرارة قاعدة الترسيب لما لها اثر في اكمال النمو البلوري، وبما ان الطريقة كانت (التحلل الكيميائي الحراري) لذلك سرعة تبريد القاعدة عند الترسيب يؤثر سلباً في التبلور وكذلك نوع القاعدة المستعملة للترسيب فان جميع هذه الاسباب تحدد اذا كان الغشاء الناتج عشوائياً او بلورياً.

ومن خلال دراستنا الحالية تم تحضير العينات لمادة (SnO₂) بدرجة حرارة (400°C) وبعدها تم اجراء عملية معاملة حرارية (تلدن) بدرجات حرارة مختلفة (450,500,550,600,650°C) ولمدة ساعتين. الشكل (3) يمثل حيود الاشعة السينية قبل التلدن لاشعيرة (SnO₂) المرسبة بدرجة حرارة (400°C) ومنه يمكن ان يستدل على ان الغشاء متعدد التبلور لوجود اكثر من قمة ، كذلك اظهرت النتائج ان الغشاء رباعي التبلور ، ونلاحظ ان احد القمم تكون بارزة اكثر من قريناتها والسبب يعود في ذلك الى تأثير درجة حرارة الترسيب في نمو هذه المستويات ، ان ظهور التركيب متعدد التبلور امر طبيعي لان المواد رسبت على قواعد مستوية وغير متبلورة .

الشكل (4) و (5) يمثل حيود الاشعة السينية لغشاء (SnO₂) بعد التلدن بدرجة حرارة (450,500°C) لمدة (2hr.) ادت زيادة درجة الحرارة على الغشاء المحضر الى زيادة ارتفاع بعض القمم وحدتها اي نلاحظ ارتفاع بالشدة ويعود السبب الى زيادة تبلور المادة وتقليل العيوب البلورية بمنح ذرات المادة طاقة كامنة لاعادة ترتيب نفسها في الشبيكة وكذلك ان سبب ظهور القمم بهذه الحدة وذلك نتيجة تسليط موجات الاشعة بزوايا مختلفة على سطح الغشاء وتنفذ من عدة مستويات بحيث تتداخل تداخل بناء عند توفر شرط براك الشكل (6) الذي يمثل حيود الاشعة السينية لغشاء (SnO₂) بدرجة حرارة (550°C) نلاحظ ان بعض القمم حادة وتخطت بعض مواقعها لزاوية الحيود ولكن بارتفاعات اقل واتساع قاعدتها نسبة الى الشكل (4) ، (5) وهذا يؤكد نسبة التبلور قد قلت بالنسبة الى السابق وانخفاض ارتفاع القمم دليل على نقصان درجة التبلور او مقدار التبلور نسبة الى مادة (SnO₂) او يعود السبب الى مكونات الغشاء او الى درجة حرارة التحضير وهذا ملاحظناه عند حساب الحجم الحبيبي

الشكل (7) يمثل غشاء (SnO₂) بعد التلدن بدرجة حرارة (600°C) نلاحظ بقاء التركيب متعدد التبلور ومركب رباعي وبمقارنته مع الشكل السابق نجد ان شدة حدة القمم وارتفاعها نسبيا مع المحافظة على مواقعها. الشكل (8) يمثل حيود الاشعة السينية لغشاء (SnO₂) بعد التلدن بدرجة (650°C) نلاحظ ان ارتفاع القمم واتساع قاعدتها وبعضها تخطت زاوية الحيود وزيادة حدتها مقارنة مع جميع الاشكال السابقة وهذا يدل على ان نسبة التبلور زادت بشكل ملحوظ وهذا ما وجد عند ايجاد قيمة الحجم الحبيبي .

بعد تفسير الاشكال السابقة نستنتج ان البنية البلورية تتأثر بتغير درجة الحرارة (المعالجة الحرارية) وان الاشعيرة بصورة عامة تعتمد على درجة حرارة الترسيب ونوع القاعدة المرسب عليها وتغير درجات الحرارة فضلا عن عوامل التحلل الاخرى ومن خلال نتائج حيود الاشعة السينية لقد تم تفسير التغيرات في المستويات البلورية ، حيث ان الاجهادات الانضغاطية المتولدة في العينة نتيجة طريقة التلدن تلعب دورا في تغير قمم براك وكذلك اختلاف درجة الحرارة يلعب دورا في تركيب المستويات البلورية فيما اذا كانت احادية التبلور او متعددة التبلور او عشوائية التبلور فضلا على الاعتماد على نوع قاعدة الترسيب.

ان اسباب انخفاض نسبة التبلور يمكن عندها فقد يكون بسبب نوع الاصرة المتكونة بين الذرات لمادة الغشاء او بسبب الحرارة النوعية للجسم الصلب [9] او بسبب اختلاف نقاط الانصهار في مكونات المادة او الخواص الترموداينميكية للمزيج وهو ما يتفق مع المصدر [10].

ان تبلور الغشاء يؤثر بشكل كبير في العديد من الصفات ومن ضمنها فجوة الطاقة للمواد المتبلورة [11] ونجد ان الصفات الضوئية قد تأثرت بشكل ملحوظ بطبيعة التبلور ودرجة او نسبة التبلور.

حساب المسافة بين الذرات وثابت الشبيكة:

ان المسافة البينية بين الذرات (d) تحدد بثابت الشبيكة ومعاملات ميلر وهي للتركيب البلوري والتي تم حسابها بموجب المعادلة (3) ، وقد جرى حساب قيمة (d) لكافة مواقع القمم للعينات وباختلاف درجات الحرارة ، الجدول (1) يوضح قيم ثوابت الشبيكة والمسافة بين المستويات الذرية (d) لكافة القمم قبل وبعد التلدن .

$$n \lambda = 2d \sin \theta \dots\dots\dots (3)$$

اذ ان

n=عدد صحيح موجب.

λ =الطول الموجي للاشعة السينية

θ =زاوية براك

جدول 1- نتائج الاشعة السينية لاغشية (SnO₂)

Sample	d Å (110)	d Å (101)	d Å (200)	d Å (211)	d Å (220)	a _o Å	c _o Å
ASTM	3.347	2.642	2.369	1.764	1.675	4.738	3.187
Before	3.297	2.613	2.346	1.750	1.666	4.662	3.155
450 °C	3.3	2.616	2.350	1.750	1.669	4.667	3.162
500 °C	3.314	2.624	2.354	1.756	1.613	4.486	3.167
550 °C	3.301	2.613	2.349	1.752	1.666	4.669	3.153
600 °C	3.306	2.621	2.351	1.753	1.666	4.676	3.164
650 °C	3.321	2.629	2.359	1.757	1.671	4.697	3.173

الحجم الحبيبي وكثافة الانخلاعات

تم حساب الحجم الحبيبي وكثافة الانخلاعات بموجب المعادلة (4) و(5) للاغشية المحضرة جميعها (قبل وبعد عمليات التلدين) ومقارنتها مع بطاقة (ASTM) وكما في الجدول (2) ان الحجم الحبيبي للمواد المتبلورة يلعب دورا مهما في تحديد خصائص المادة ويمكن تقديره من طيف الاشعة السينية بطريقة عرض النصف لمنتصف القمة (FWHM) والتي تعطى بالمعادلة (4) والتي تدعى بعلاقة شيرار وقد وجد أن الحجم الحبيبي يزداد بزيادة درجة حرارة التلدين الى درجة (650°C) وهذا يعزى الى ان التلدين ادى الى الغاء بعض المستويات والعيوب الموجودة بعد حصول عملية نمو واعادة ترتيب الحبيبات طاقة كافية للنمو والترتيب داخل الشبكة اذ ان المعالجة الحرارية التي تعرضت لها الاغشية المحضرة ادت الى تقليل الاجهادات المتولدة عند الحدود الحبيبية مما ساعد على نمو المستويات البلورية. وبما ان تحركية الفجوات في اغشية (SnO₂) اقل بكثير من تحركية الالكترونات فان الزيادة في الحجم الحبيبي لن تؤدي الى تقليل المقاومة وانما تؤدي الى ازالة الاجهادات وعدم التجانس فضلاً عن اعادة تبلور حبيبات المعدن اذ تنخفض تراكيز الانخلاعات في اثناء التلدين. [12]

$$g.s = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos \theta} \dots \dots \dots (4)$$

$$\delta = \frac{1}{g.s^2} \dots \dots \dots (5)$$

ثابت الشبكة والاجهاد

تم حساب قيمة ثابت الشبكة (a_o) بموجب المعادلة (6) لاغشية (SnO₂) قبل وبعد التلدين بدرجات حرارية مختلفة للمستوي (110) اما ثابت الشبكة (C_o) فقد تم احتسابه من المعادلة السابقة نفسها لباقي المستويات وكما في الجدول (1) نلاحظ من خلال النتائج ان قيم الثوابت مقاربة جدا لقيمتها النظرية في بطاقة (ASTM)، باستثناء نقصان طفيف في قيم ثوابت الشبكة وان هذا النقصان يعني ان بلورة (SnO₂) المحضرة بطريقة التحلل الكيميائي تعاني انفعالاً (Strain) وكما في الجدول (2). ويعزى الى العيوب التركيبية الناشئة عن طريق التحضير بالرش، كما تدل على ان الشواغر الاوكسجينية في الشبكة قليلة لذلك يتوقع مقاومة قليلة لهذه الاغشية كما يتوقع ازالة هذا الانفعال بعد اجراء عمليات تلدين لاحقة لهذه الاغشية [13]. وقد تبين ان الاجهاد يزداد بزيادة درجة التلدين على الاغشية المحضرة.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \dots\dots\dots(6)$$

$$\zeta_M = \frac{c(ASTM) - c_o(XRD)}{c(ASTM)} \times 100\% \dots\dots\dots(7)$$

إذ إن:

C (ASTM): القيمة النظرية لثابت الشبكة

C_o(XRD): القيمة المحسوبة عمليا لثابت الشبكة

عدد البلورات لوحدة المساحة (N)

تحتسب عدد البلورات لوحدة المساحة من خلال المعادلة (8) وقد تبين وجود تناقص في عدد البلورات لوحدة المساحة مع ازدياد الحجم الحبيبي (g.s). [13]

$$N = \frac{t}{g \cdot s^3} \dots\dots\dots(8)$$

إذ إن:

t: سمك الغشاء

عدد الطبقات (N_t)

تحتسب عدد الطبقات البلورية (Nt) باستخدام نظرية التحلل (Percoltion theory) وتعتمد على سمك الغشاء (t) والتي تم حسابها من المعادلة (9). [13]

$$t = g, sxN_t \dots\dots\dots(9)$$

عامل التشكيل (Tc)

يستخدم عامل التشكيل لوصف الاتجاه السائد للأغشية الرقيقة [14]، ويمثل شكل المستوي المعين الذي يتضمن انحرافه عن الواحد الاتجاه السائد [15]، ويمكن حساب عامل التشكيل على وفق المعادلة (10) [16]:-

$$Tc(hkl) = \frac{[I(hkl) / I_o(hkl)]}{[Nr^{-1} \sum I(hkl) / I_o(hkl)]} \dots\dots\dots(10)$$

إذ إن:

Nr: عدد القمم الظاهرة في حيود الأشعة السينية (XRD).

I (hkl): الشدة النسبية المقاسة للمستوي (hkl).

I_o (hkl): الشدة القياسية للمستوي (hkl) المأخوذ من (ASTM).

العرض التكامل (β)

هو نسبة المساحة الكلية تحت المنحنى في مخطط حيود الأشعة السينية (XRD) إلى مقدار الشدة العظمى لهذا المنحنى، ويعطى بالعلاقة التالية [17].

$$\beta = Area / I_{max} \dots\dots\dots(11)$$

إذ إن:

Area: المساحة تحت منحنى حيود الأشعة السينية.

I_{max}: قيمة الشدة العظمى للأشعة السينية الواصلة إلى الكاشف (Detector) في جهاز الحيود.

تشوه البلورة المطاوعة الميكروية (ζ_M)

التشوهات في البلورة تؤدي الى تغيير في المسافة البينية (d) او بمعنى اخر ان تغيير المسافة بين السطوح الذرية يعني وجود تشوه في البلورة مما يعني ان (d) لا تكون متساوية في كل نقطة من نقاط البلورة فيؤدي ذلك الى ان يعكس كل جزء من اجزاء البلورة الاشعة

السينية بزوايا تختلف عن الجزء الاخر وبالتالي فان الانعكاس الناتج عن اجزاء مختلفة في البلورة سيكون بزوايا مختلفة [18]. تحدث المطاوعة الميكروية (ζ_M) خلال نمو الغشاء اذ تنشأ من توسع او انضغاط (Compression) الشبكة ، لجعل الانحراف (Deviation) في المحور (C) في الشبكة ثابتا ومساويا لقيمة التركيب السداسي عن قيمته في بطاقة (ASTM) لذلك فان توسع الانفعال (Strain Broadening) ينتج عن تغير ازاحة الذرات بالنسبة الى موقع الشبكة الاصل (Reference lattice position) [19]. وحسبت المطاوعة المايكروية (ζ_M) وفقاً للمعادلة (7).

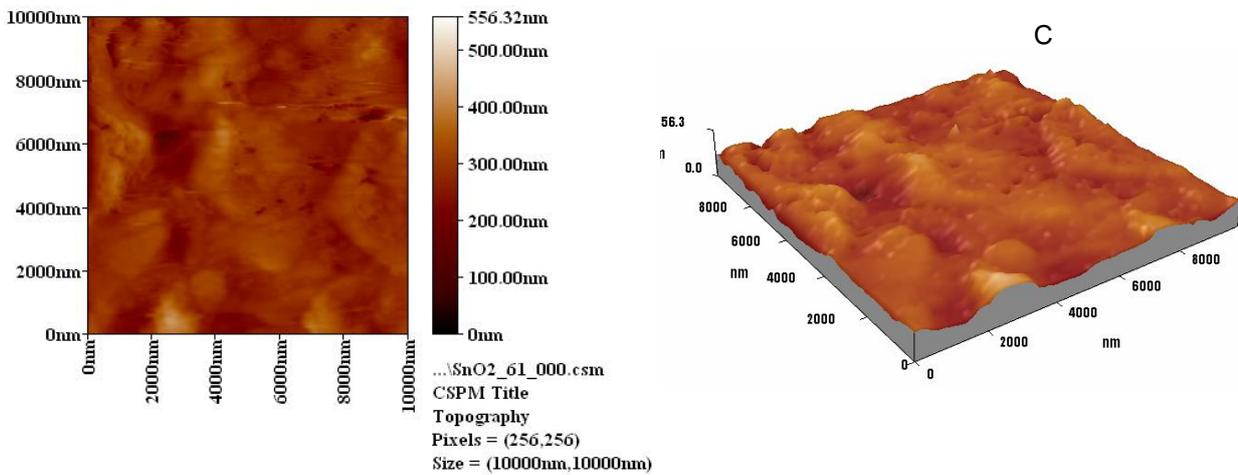
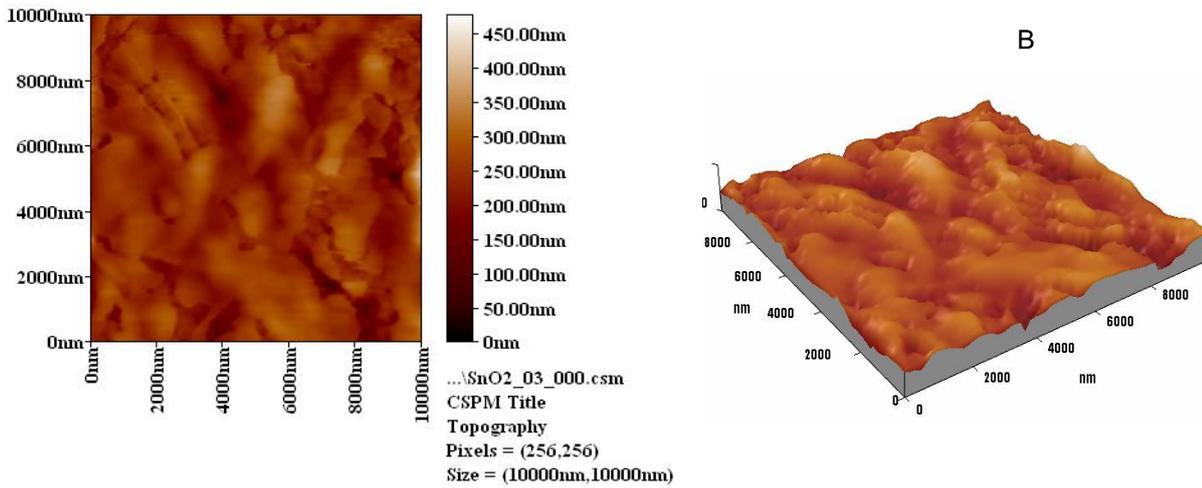
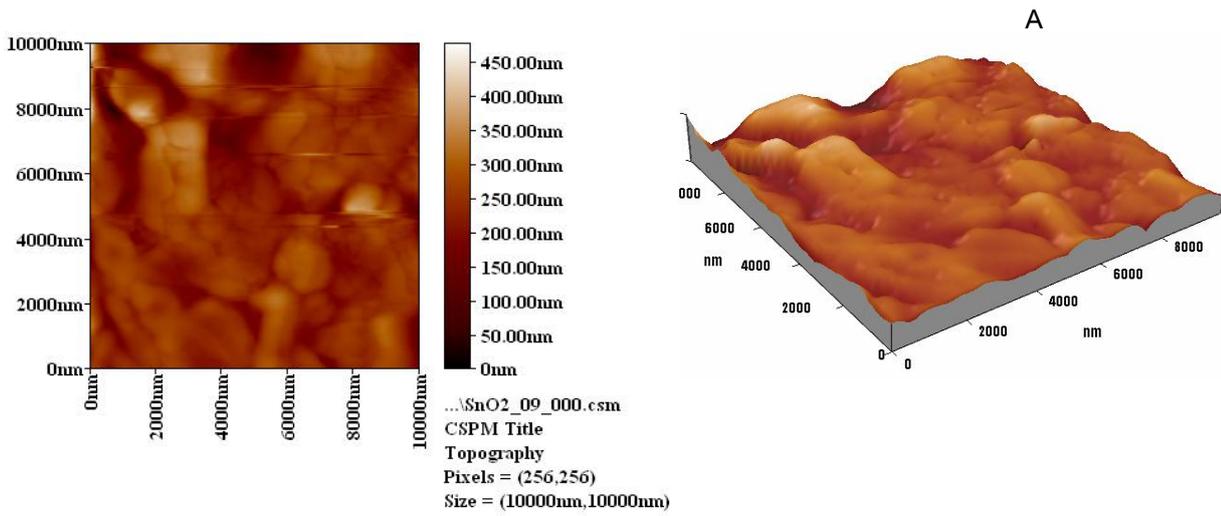
جدول 2- يبين المعلمات التركيبية التي تم الحصول عليها من حيود الاشعة السينية

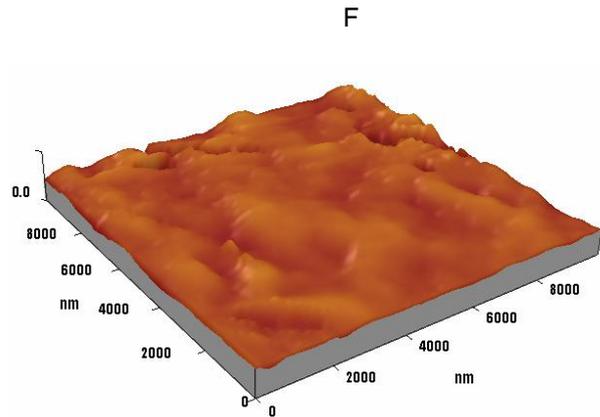
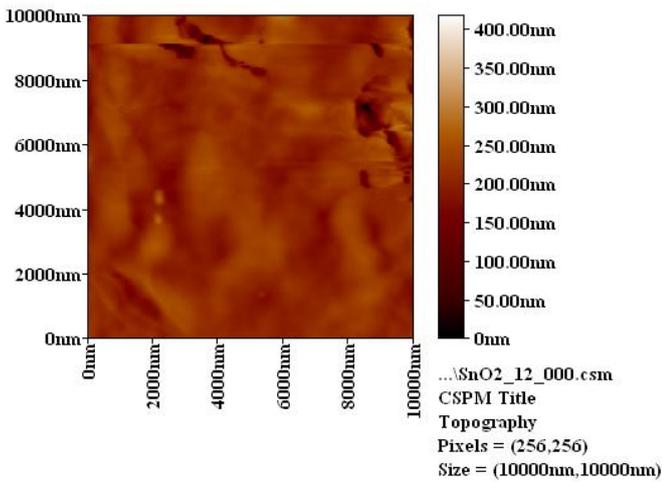
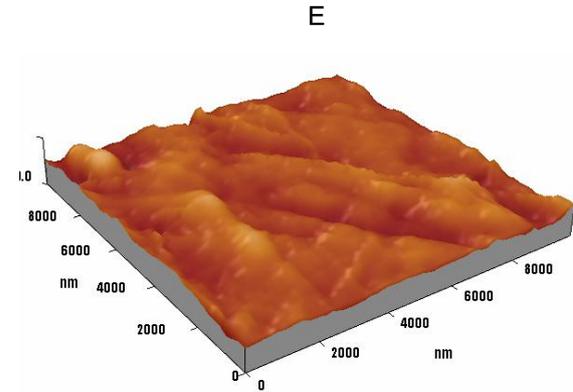
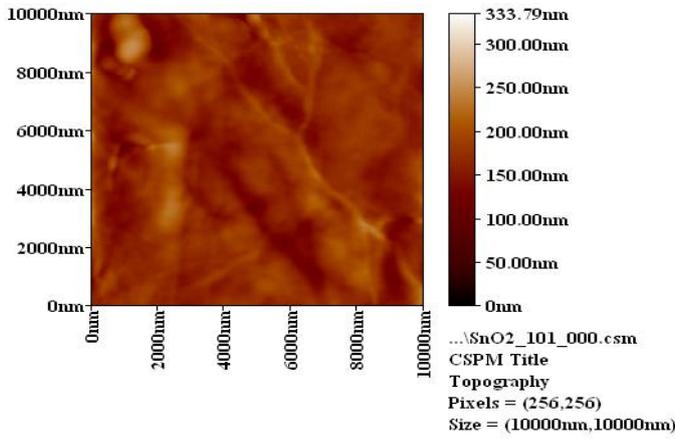
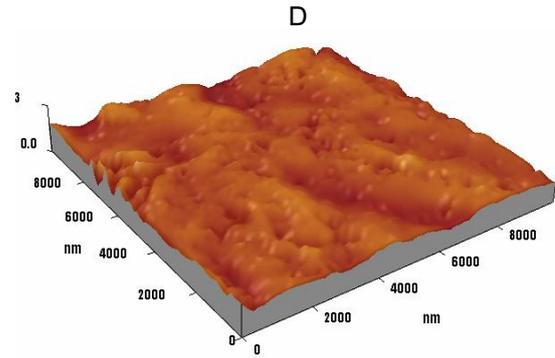
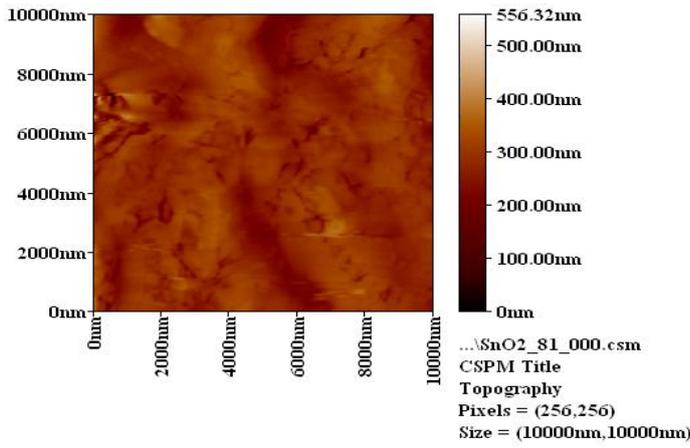
Sample	Investig atd Line plane	2 θ	FWHM	g.s (nm)	Strain	Stress	NT $\times 10^{18}$ m ²	$\delta \times 10^{14}$ m ²	N $\times 10^{12}$ m ²	Tc
Before	110	27.02	1.492	5.813	1.004	-2.336	6.880	2.9	5	0.968
450 °C	110	26.99	1.330	6.433	0.078	-1.824	6.217	2.4	3.7	1.031
500 °C	110	26.87	1.036	8.272	0.627	-1.459	4.835	1.4	1.7	0.966
550 °C	110	26.98	1.166	7.348	1.066	-2.481	5.443	1.8	2.5	0.800
600 °C	110	26.94	1.116	7.7	0.721	-1.678	5.194	1.6	2.1	1.22
650 °C	110	26.81	1.063	8.087	0.439	-1.021	4.946	1.5	3.8	1.15

B- نتائج فحوصات مجهر القوى الذرية (AFM)

لأجل دراسة التركيب المجهر لسطوح الاغشية المرسبة ومدى تأثير تغير درجة حرارة الترسيب عليها وعند نفس ظروف التحضير المتبعة لكل درجة حرارة حيث تم استعمال مجهر القوة الذرية (AFM)، وتبين الاشكال (A-F) 9 صور (AFM) قبل وبعد المعالجة الحرارية (التلدين) ، اذ يتضح من الشكل (9A) صور (AFM) قبل التلدين ذات البعدين وثلاثة ابعاد . اذ نلاحظ ان قيم معدل خشونة (خشونة السطح) ومعدل الجذر التربيعي كانت قيمتها (34.8nm) و (46.5nm) على التوالي ، وعند مساحة المسح ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$)، وبعد ذلك فان صغر هذه القيم تدل على تكون الحبيبات النانوية التركيب عند هذه الدرجة وايضا يدل على نعومة السطح مما يؤكد صغر هذه الحبيبات فعلا لان صغرها معناه ان السطح ذو حشو كثيف (Densdy Packed Grain) وهذا يؤدي الى تجانس الحبيبات مع الكثافة العالية ، وباستعمال خاصية (Section Lines) تم التأكد من قيم تحليلات السطح .

الاشكال من (9B) الى (9F) توضح صور (AFM) بعد عملية المعالجة الحرارية (التلدين) عند درجات حرارة مختلفة (-450°C) حيث يتضح من خلال الاشكال ان حدوث زيادة في نعومة السطح المقاسة من خلال قيم (RS , RMS) عند نفس مقياس المسح ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) يقابلها اعظم ارتفاع للذرات او الحبيبات لمادة (SnO_2) وهذا يعطينا انتظام السطح من ناحية زيادة السمك اي ان التلدين ادى الى تجانس مادة الغشاء النانوية عند درجة حرارة (650°C) اي عند اعلى درجة حرارة نلاحظ ان قيمة معدل الجذر التربيعي وخشونة السطح زادت قليلا مقارنة مع الدرجة الحرارية السابقة (600°C) وهذا يعزى الى ظروف التحضير المستخدمة لان التغير كان قليلا جدا ، وبذلك فقد تبين من جميع الصور والتحليلات الخاصة بالسطح ان عملية التلدين ادت الى نقصان معدل خشونة السطح مما يدل حدوث تجانس كبير في ذرات المادة مما ادى ذلك الى زيادة قليلة في حجم الحبيبات نقصان في الحدود الحبيبية وهذا يتطابق ما حصلنا عليه من زيادة في حجوم التراكيب النانوية ككل مع زيادة درجة الحرارة ونتائج دراستنا تتفق بالسلوك مع دراسات اخرى لمواد مختلفة [21-23] .





الشكل 9- يوضح صور ونتائج مجهر القوى الذري (AFM) ثنائي وثلاثية البعد.
(A) - قبل التلدين (B) - تلدين بدرجة (450°C) (C) - تلدين بدرجة (500°C)
(D) - تلدين بدرجة (550°C) (E) - تلدين بدرجة (600°C) (F) - تلدين بدرجة (650°C)

الجدول 3- يبين قيم (RMS) و (RS) للعينات وبدرجات حرارة مختلفة.

Sample	RMS	RS
Before	46.5	34.8
450 °C	39.2	30.4
500 °C	36.1	27.6
550 °C	33.8	26.3
600 °C	22	16.9
650 °C	24.3	17.8

2- قياسات الخواص البصرية

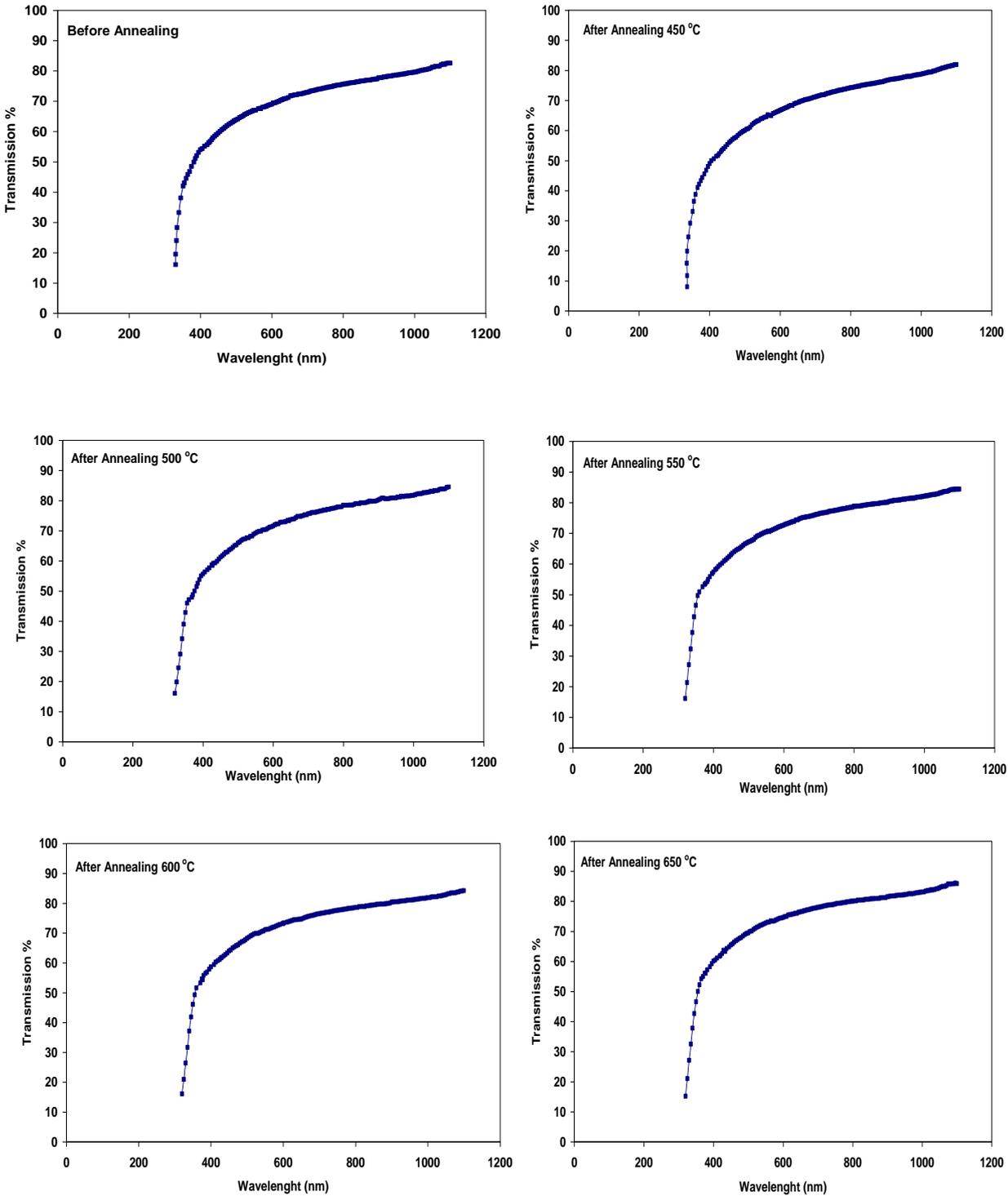
النفذية (T%)

تعتمد النفذية للاغشية بصورة عامة على سمك الغشاء وطبيعة السطح ونوع المادة والتركيب البلوري لها ودرجة حرارة القاعدة وكذلك على المجموع الجبري للامتصاصية والانعكاسية لتلك الاغشية. تم قياس النفذية لجميع النماذج في درجة حرارة الغرفة لمدى الاطوال الموجية (300-1100nm) ان تباين في نفذية اغشية (SnO₂) النانوية يعتمد على طريقة تحضير الغشاء ومدى تأثير التلدين عليها.

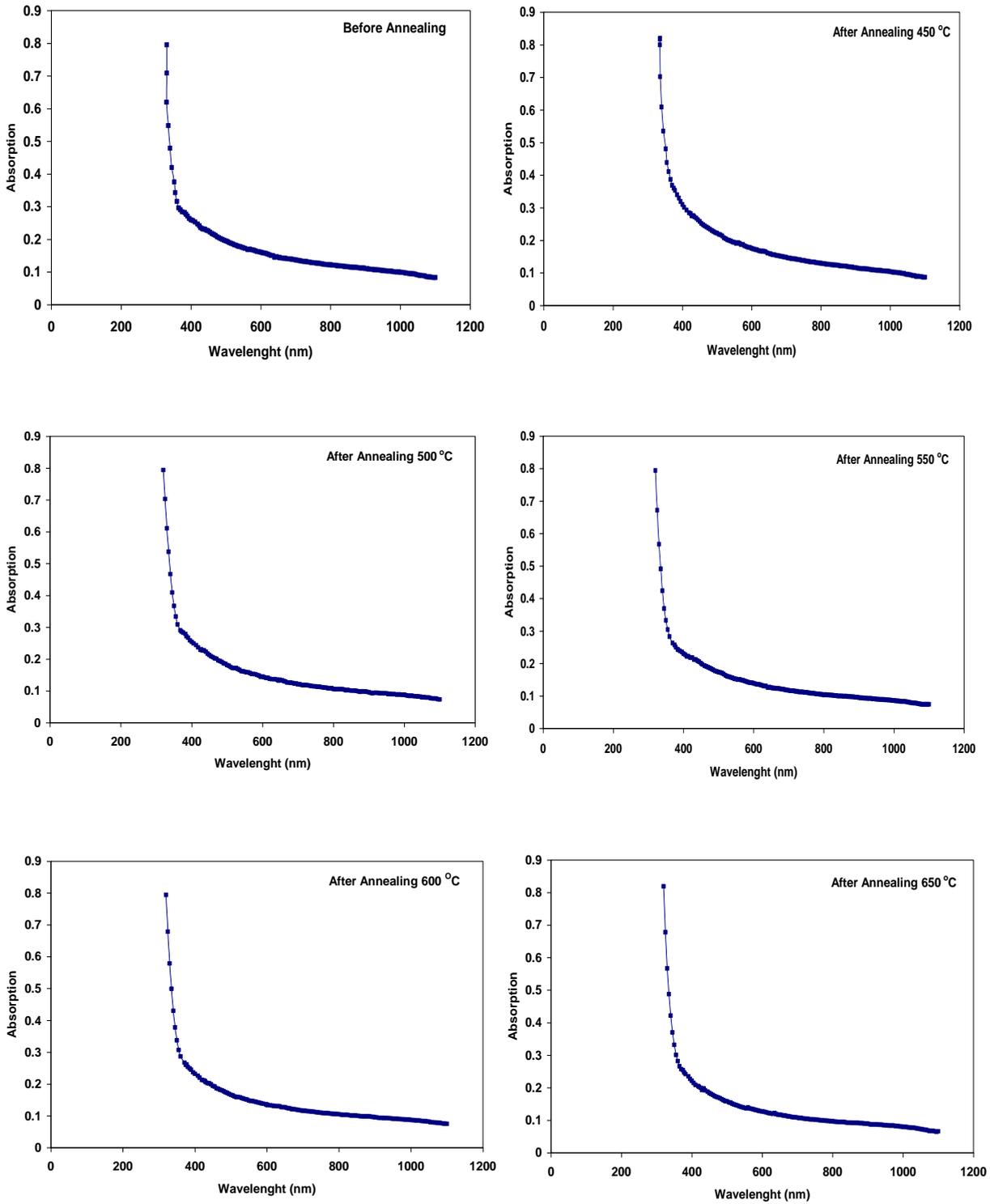
الشكل (10) يمثل تغير النفذية كدالة للطول الموجي للاغشية المحضرة قبل وبعد التلدين حيث اظهرت النتائج بان النفذية بعد التلدين تزداد مع زيادة درجة حرارة التلدين وان اعلى نسبة هي اكثر من (87%) عند درجة حرارة (650 °C) مما يدل على ان الاغشية تصلح بوصفها نافذة بصرية للخلايا الشمسية، لان المنطقة الطيفية الفعالة في الخلايا الشمسية تقع في المنطقة المرئية وهذا يبرر الاهتمام المتزايد للباحثين في استخدام اغشية (SnO₂) بوصفها نوافذ بصرية في الخلايا الشمسية [24].

الامتصاصية (A)

يمكن ايجاد العديد من الثوابت البصرية من خلال دراسة طيف الامتصاصية حيث اجريت قياساتنا ضمن مدى من الاطوال الموجية (300-1100nm) لجميع الاغشية المحضرة في درجة حرارة الغرفة. والشكل (11) يمثل تغيير الامتصاصية كدالة للطول الموجي لجميع النماذج حيث اوضح الشكل ان الامتصاصية تقل بزيادة الطول الموجي ولمختلف درجات الحرارة قبل وبعد التلدين. وهذا يعني فيزيائيا ان الفوتون الساقط لم يستطيع ان يهيج الالكترون وينقله من حزمة التكافؤ الى حزمة التوصيل لان قيمة الفوتون الساقط اقل من قيمة فجوة الطاقة لشبه الموصل ولهذا اصبحت الامتصاصية تقل بزيادة الطول الموجي. وبزيادة درجة حرارة التلدين يؤدي الى نقصان ملحوظ في قيم الامتصاصية مما يؤدي الى انحراف اطياف الامتصاصية نحو الاطوال الموجية العالية (طاقات الفوتون الواطئة) مما يزيد في امتصاصية المادة [24].



الشكل 10- مخطط يمثل النفاذية كدالة للطول الموجي لاجشية (SnO₂) قبل وبعد التلدين و بدرجات حرارة مختلفة.



الشكل 11- مخطط يمثل الامتصاصية كدالة للطول الموجي لآغشية (SnO₂) قبل وبعد التلدين وبدرجات حرارة مختلفة.

فجوة الطاقة البصرية

من خلال الدراسة الحالية، الانتقالات الالكترونية كانت مباشرة مسموحة والتي امكن من خلالها حساب قيمة فجوة الطاقة ولتأتي:-

a - حساب فجوة الطاقة (Eg) للانتقال المباشر المسموح

تم حساب فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح باستخدام المعادلة (13)، التي يمكن إعادة كتابتها عندما تكون قيمة الثابت $r=1/2$ بالشكل الآتي [25]:-

$$(\alpha h\nu)^2 = (\alpha E)^2 = A^2 (h\nu - E_g) \dots\dots(13)$$

وعندما تكون

$$(\alpha h\nu)^2 = 0$$

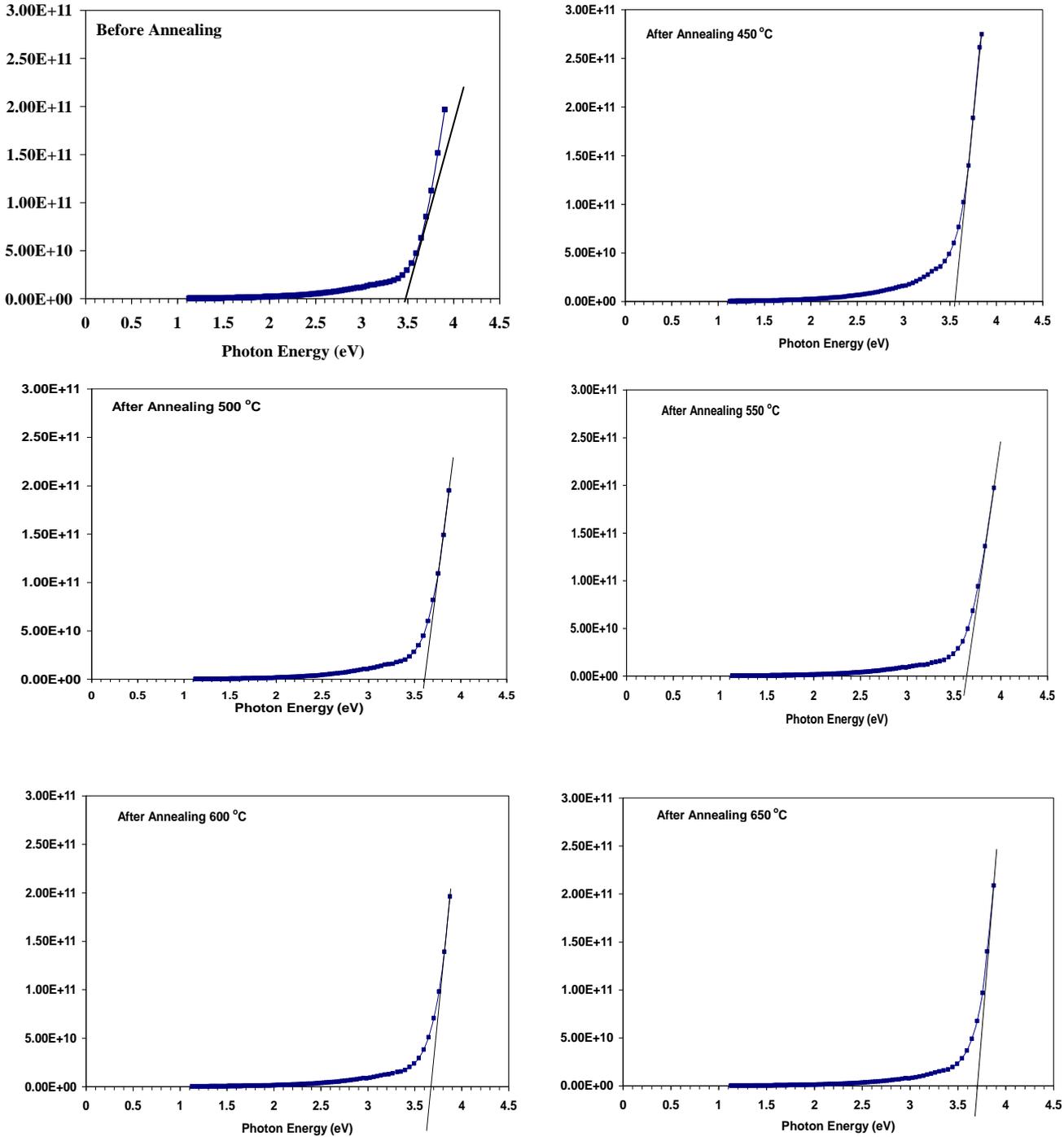
فأن:

$$E_g = h\nu$$

لذلك عندما نرسم العلاقة بين $(\alpha h\nu)^2$ وطاقة الفوتون ($h\nu$)، ونمد الجزء المستقيم من المنحني ليقطع محور طاقة الفوتون عند النقطة $[(\alpha h\nu)^2 = 0]$ نحصل على قيمة فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح . الشكل (12) يبين لنا علاقة تغير $(\alpha h\nu)^2$ بوصفها دالة لطاقة الفوتون الساقط لأغشية (SnO_2) غيرالملدنة و الملدنة في درجات حرارية مختلفة، وتبين النتائج الموضحة في الجدول (3) ان قيم فجوة الطاقة الممنوعة للانتقال المباشر المسموح تزداد قيمتها بزيادة التلدين وهذا يعني ان زيادة درجة الحرارة ادت الى زيادة تبلور الغشاء وتقليل العيوب البلورية وبالتالي تقليل المستويات البلورية الموضعية بين حزمتي التكافؤ والتوصيل مما يؤدي الى زيادة فجوة الطاقة [25] .

الجدول 4- يوضح قيم فجوة الطاقة للانتقال المباشر المسموح لاغشية (SnO_2) قبل وبعد التلدين .

Sample	Energy Gap
Before	3.57
450 °C	3.58
500 °C	3.6
550 °C	3.62
600 °C	3.68
650 °C	3.7



الشكل 12- مخطط يمثل فجوة الطاقة كدالة لطاقة الفوتون لاغشية (SnO₂) قبل وبعد التلدين وبدرجات حرارة مختلفة.

حساب تحسسية الغازات

تم حساب التحسسية (S) لاغشية (SnO₂) النانوية بعد قياس مقاومة الغشاء في حالة عدم وجود الغاز ومن ثم قياس المقاومة في حالة وجود الغاز كدالة للزمن بتطبيق المعادلة التالية: [26]

$$S = (R_{gas} - R_{air}) / R_{air} \times 100\% \dots\dots\dots (14)$$

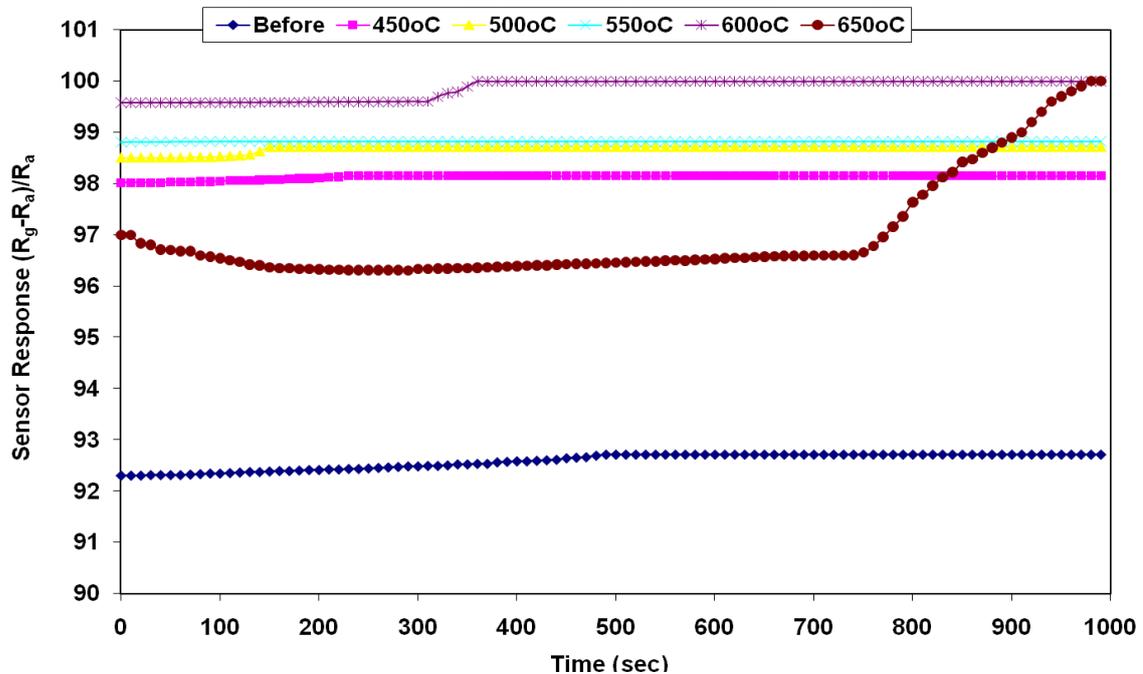
حيث إن :-

R_{gas} : المقاومة الكهربائية للغشاء المتحسس بوجود الغاز

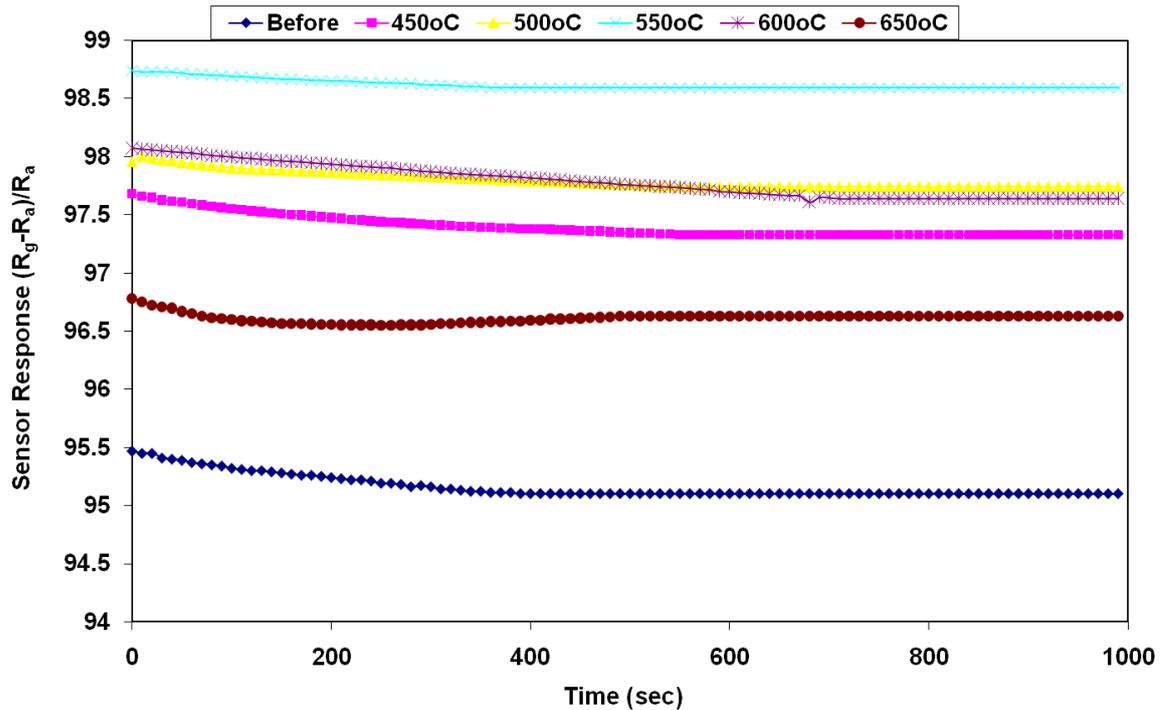
R_{air} : المقاومة الكهربائية للغشاء المتحسس في الهواء

تبين الاشكال (13) و(14) استجابية تحسسية الغشاء للغازات (CO_2 , NH_3) كدالة للزمن. حيث يلاحظ ان تأثير التلدين يؤدي الى زيادة تحسسية غشاء مادة (SnO_2) بالنسبة لكلا الغازين (CO_2, NH_3)، فقط في درجة حرارة التلدين ($650^\circ C$) نلاحظ ان هنالك انخفاض في التحسسية لفترة وجيزة ثم تعود الى اعلى تحسسية بالنسبة لغاز (CO_2) وهذا يعود الى ظروف التحضير. وكما هو مبين بالشكل (12).

في دراستنا الحالية استخدمنا اكاسيد اشباه الموصلات للكشف عن تراكيز قليلة للغازات الخطيرة الموجودة في الهواء الجوي ، حيث يعتمد مبدأ ميكانيكية الكشف على عملية امتزاز الغازات على سطح اوكسيد شبه الموصل المعتمدة على وجود العيوب الحجمية وعلى التراكيب البلورية للغشاء حيث تظهر ذرات الاوكسجين على شكل ايونات (O_2) لمادة (SnO_2) النانوية على سطح الغشاء التي تعمل على تكوين طبقة استنزاف ونمو حاجز الجهد عند الحدود الحبيبية وتمثل ايضا مصدر لقنص جزيئات الغاز الممتزة على سطح المتحسس [26]. ان ايونات الاوكسجين (O_2) لمادة (SnO_2) النانوية الموجودة على السطح عند الحدود الحبيبية سوف تمتص من قبل الغاز اي سوف يقل تركيز حاملات الشحنة وينمو حاجز الجهد ليعرقل مرور حاملات الشحنة فعند تعريض الغشاء الى غاز مؤكسد مثل (O_2) فيحصل امتصاص لايونات الاوكسجين الموجودة على ال سطح عند الحدود الحبيبية وبذلك سوف يقل تركيز حاملات الشحنة اي يزداد في مقاومة الغشاء مما يؤدي الى تقليل التوصيلية [27,28]. وهذا بدوره يؤدي الى زيادة التحسسية لكلا الغازين (CO_2, NH_3) وكما واضح في الجداول (5) و(6) يمثلان تحسسية غشاء (SnO_2) النانوية للغازات (CO_2, NH_3) وفي درجات حرارة تلدين مختلفة. من خلال البيانات الموجودة في الجدول (5) و (6) تم ربط القياسات التركيبية (طوبوغرافية السطح) لمجهر القوى الذرية (AFM) وتحسسية بخار الغازات لكل من (CO_2, NH_3) حيث نلاحظ ان هنالك علاقة طردية تربط بين تحسسية الغازات وبين اعظم ارتفاع تصل له ذرات مادة ثنائي اوكسيد القصدير النانوية، وهذا يعني ان زيادة مادة الغشاء تؤدي الى زيادة تحسسية الاغشية المحضرة قبل وبعد التلدين وفي مختلف درجات الحرارة، ومن الملاحظ ان التلدين ادى الى زيادة التحسسية بشكل ملحوظ، اي ان المعالجة الحرارية ادت الى تنظيم هذه الذرات من ناحية السمك وبالتالي نحصل على اعلى تحسسية عند الدرجات الحرارية العالية يقابلها اعلى ارتفاع للحبيبات (الذرات) لمادة (SnO_2) النانوية.



الشكل 13- يمثل تحسسية غشاء (SnO_2) للغاز (CO_2) قبل وبعد التلدين بدرجات حرارة مختلفة.



الشكل 14- يمثل تحسسية غشاء (SnO₂) للغاز (NH₃) قبل وبعد التلدين بدرجات حرارة مختلفة.

الجدول 5- يوضح تحسسية غشاء (SnO₂) للغاز (CO₂) في درجات حرارة تلدين مختلفة.

Material of before and After Annealing	Gas sensor sensitivity To CO ₂ gas %	Max Hig	Operation Temperatue	Detection Limit
Before	92.72	90.1	50 °C	6 ppm
450 °C	98.15	94.7	50 °C	6 ppm
500 °C	98.72	166	50 °C	6 ppm
550 °C	98.82	202	50 °C	6 ppm
600 °C	99.58	245	50 °C	6 ppm
650 °C	100	294	50 °C	6 ppm

الجدول 6- يوضح تحسسية غشاء (SnO₂) للغاز (NH₃) في درجات حرارة تلدين مختلفة.

Material of before and After Annealing	Gas sensor sensitivity To NH ₃ gas %	Max Hig	Operation Temperatue	Detection Limit
Before	95.1	90.1	50 °C	10 ppm
450 °C	97.32	94.7	50 °C	10 ppm
500 °C	97.47	166	50 °C	10 ppm
550 °C	98.59	202	50 °C	10 ppm
600 °C	98.07	245	50 °C	10 ppm
650 °C	98.78	294	50 °C	10 ppm

الاستنتاجات

- 1- اظهرت نتائج حيود الاشعة السينية ان اغشية (SnO₂) النانوية المرسبة على قواعد زجاجية والمحضرة بطريقة التحلل الكيميائي الحراري هي ذات تركيب متعدد التبلور من النوع الرباعي وبالاجزاء التفضيلي (110) وان المعاملة الحرارية ادت الى تحسين التبلور مما يعني تقليل دور العيوب البلورية.
- 2- يدل الانحراف الموجود في القيم المقاسة للمسافة البينية (d) بين المستويات عن قيمتها المثبتة في بطاقة (ASTM) على ان هذه الاغشية قد اثر فيها التلدين وزاح القمم عن موقعها ، بالاضافة الى التجانس الكبير في قيم ثوابت الشبيكة وخصوصا الثابت (c₀) مما يدل على ان الانحراف عن القيمة المقاسة ضئيل وهذا ما اثبته قيم المطاوعة . كذلك ادى التلدين الى تناقص (FWHM) في منحني حيود الاشعة السينية مما يعني زيادة الحجم الحبيبي وزيادة المسافة بين السطوح البلورية (d) ووصولها الى قيمة عظمى عند درجة حرارة (650°C) بالتالي سوف يؤدي الى زيادة تبلور المادة مما ادى الى تناقص التشوه البلوري وكثافة الانخلاعات .
- 3- اظهرت دراسة الخواص البصرية بعد التلدين نفاذية عالية بحدود (87%) عند درجة حرارة (650°C) ضمن المدى (-300 1100nm) يقابلها نقصان في الامتصاصية مما يدل على ان هذا الغشاء ذا مواصفات جيدة وتحسين صفاته في منطقة الطيف المرئي لما تتمتع به هذه المنطقة من تطبيقات عملية في تصنيع الخلايا الشمسية والكواشف ، بالاضافة انها تمتلك فجوة طاقة ممنوعة للانتقال المباشر المسموح تساوي (3.57eV) قبل التلدين وتزداد عند التلدين الى (3.7eV) عند درجة حرارة (650°C) ، وان هذه القيمة هي فجوة طاقة مباشرة وتقع ضمن مدى قيم فجوة الطاقة العريضة لاشباه الموصلات .
- 4- اظهرت علاقة نتائج مجهر القوى الذرية (AFM) لاعظم ارتفاع (maximum high) للذرات مع تحسسية بخار الغازات (CO₂, NH₃) ان هنالك علاقة طردية بينهم اي كلما زادت عدد الذرات على القاعدة الزجاجية زادت تحسسية الغشاء لمادة (SnO₂) النانوية وخصوصا عند الدرجات الحرارية العالية اي ان المعاملة الحرارية ادت الى تنظيم هذه الذرات من ناحية السمك مما ادى الى تحسين في صفات الاغشية المحضرة من خلال زيادة المساحات المتجانسة للغشاء.
- 5- سجلت افضل تحسسية لغاز (CO₂) عند اعلى درجة حرارة تلدين (650°C) بحدود (100%) عند حساسية كشفية (6ppm)، مما يدل على ان هذه المتحسسات تظهر مقاومة عالية نتيجة للاستجابة العالية لتلثي اوكسيد القصدير النانوية .

المصادر References

1. Katti, V. R. Debnath A. K., Muthe K. P. 2003 . "Mechanism of drifts in H sub 2S sensing properties of SnO sub 2:CuO composite thin film sensors prepared by thermal evaporation", *Sensors and Actuators*, Vol. B96, pp: 245,
2. Min, B. K. Choi, S. D. *Sensors and Actuators* .2004 . Vol. B98, pp: 239
3. Korotecnkov, G. Brinzari, V. Blinov, Y. 2004. "In₂O₃ films deposited by spray pyrolysis: gas response to reducing (CO, H₂) gases", *Sensors and Actuators*, Vol. B 98, pp: 41,
4. Elangovan, E. Ramamurthi K. 2005. "optoelectronic properties of spray deposited SnO₂F thin films for window materials in solar cells". *Applied Surface Science*, Vol. 249, pp: 183-196
5. Maa, J., Haoa, X. Huang, S. Huang J. Yanga Y. and Maa H. 2003 . " Comparison of the electrical and optical properties for SnO₂:Sb films deposited on polyimide and glass substrates", *Applied Surface Science* Vol. 214, pp:208-213,
6. Birkholz M. 2006. *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*, Wiley – VCH Verlag Gmbh and Co. K GaA, Weinheim
7. [Arshak, K. 2002. "Gamma Radiation Dosimetry Using Tellurium Dioxide Thin Film structures". *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14(2), pp: 347-355.
8. Chiad, S. 2005. *Optical and Structural Properties of (SnO₂) Doped By Flourine Irradiated by Gamma Rays* . M.Sc. Thesis, Department of physics, College of Science, University of Baghdad,
9. Basiriparsa, J., & Abbasi, M. 2012. High-efficiency ozone generation via electrochemical oxidation of water using Ti anode coated with Ni-Sb-SnO₂. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16(3), pp: 1011-1018.
10. Park, Seung-Keun, et al. 2012. "A facile hydrazine-assisted hydrothermal method for the deposition of monodisperse SnO₂ nanoparticles onto graphene for lithium ion batteries." *Journal of Materials Chemistry*, 22 (6), pp: 2520-2525.

11. Wang, Hua, et al. **2012**. "SnO₂ hollow nanospheres enclosed by single crystalline nanoparticles for highly efficient dye-sensitized solar cells. *CrystEngComm* 14(16),pp: 5177-5181.
12. أفرح عبد الحسين، عبد الحسين خضير الطيف، اشواق عبد الحسين "دراسة تأثير التلدين على الخواص التركيبية والتحسينية لغاز (CO₂) لأغشية (SnO₂)" 2011. مجلة بغداد للعلوم، مجلد 2، 8.
13. Chopra, K. L. **1969** . "Thim Film Phenomena", Mcgraw – Hill Book Co., New York
14. Sutta, P. and Jackuliak Q. **1998**. "Matters Structure " Scip. (1-10) .
15. Moholkar, A. Pawar, S. Rajpure, K. Bhosale C. and Kim J. **2009** .” Effect of Fluorine doping on highly transparent conductive spray deposited nanocrystalline tin oxide thin films” *Applied Surface Science*, Vol. 25P.(9358–9364).
16. Barret, C. Massalaki, T. **1980**.”Structure of Metals” Petgamon, Oxford, P(1923).
17. Šutta , P. and Jackuliak , Q. **1998**. "Mater. Struct" , 5 (1),pp: 10-14.
18. Beiser A. **1980**. *Concepts of Modern physics*. Mc Graw-Hill Kogakusha, LTD, 2nd edition
19. Sirotion Y. and Shaskolskya, M. **1982**. *Fundamentals of Crystal. Physics*", Mir Pub., Moscow
20. Ashok B. Bhise, Dattatray J. Late. **2007**. Pravin Walke, Mahendra A. More, Imtiaz S. Mulla Vijayamohan K. Pillai, Dilip S. Joag, J. Phys. D: Appl. Phys. 403644
21. Shatha Shamm on Batros Jamil. **2008**. “Preparation and Studying Some Physical Properties of Polycrystalline PbI₂ Films ” Ph.D Dissertation, University of Technology,
22. Khaled Z. Yahya. **2010**. “ Characterization of Pure and dopant TiO₂ thin films for gas sensors applications ” Ph.D Dissertation, University of Technology
23. Sarmah, S., & Kumar, A. **2010**. Optical proper SnO₂ Nanoparticles. *Indian Journal of Physics*, 84(9),pp: 1211-1220.
24. Ali A. Yousif. **2001**. A study of the Optical and Electrical Properties of Cds:Ag. M.Sc. Thesis, Department of physics. college of Education. University of AL-Mustansiriya.
25. Tawfiq, S. A. **1996**. Study the Optical properties of SnO₂ thin film prepared by thermal evaporation . Ph. D. Thesis. Department of physics. College of Science AL-Mustansiriya University,
26. Caglar, Y., Ilican, S., & Caglar, M. **2007**. Single-oscillator model and determination of optical constants of spray pyrolyzed amorphous SnO₂ thin films. *The European Physical Journal B*, 58(3), pp:251-256.
27. Nakamura, T., Tsutsumi, N., Juni, N., & Fujii, H. **2005**. Thin- film waveguiding mode light extraction in organic electroluminescent device using high refractive index substrate. *journal of applied physics*, 97(5), pp:054505-054505.
28. Wongchoo suka. Ch, Wisitsoraatb. A and. Tuantranontb. A. **2010**. portable electronic nose based on carbon nanotube – SnO₂ gas sensors and its application for detection of methanol. *Sensors and Actuators . B: Chemical*, 12(23),pp: 8-15.