

بررسی اثر غلظت وانادیوم بر خواص اپتیکی و الکتریکی لایه نازک نانوساختار دی اکسید تیتانیوم تهیه شده به روش سل-ژل

مهلا اصغری نژاد^۱، اکبر اسحاقی^۲، علی عرب^۱

(تاریخ دریافت ۱۳۹۵/۱۲/۰۱، ش.ص ۱۷۳-۱۸۲، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۳/۲۷)

چکیده

در این پژوهش، لایه نازک دی اکسید تیتانیوم آلاینده شده با وانادیوم با غلظت‌های مختلف (۰،۱/۵ و ۵ درصد وزنی) به روش سل-ژل بر روی زیرلایه‌های شیشه‌ای رسوب داده شد. خواص ساختاری، آنالیز عنصری، الکتریکی، اپتیکی و زبری سطح لایه‌های نازک به ترتیب توسط روش‌های XRD، DES، LCR meter، طیف سنجی UV-Vis و AFM مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج الگوی XRD نشان داد که لایه‌های نازک دارای ساختار پلی کریستالی تتراگونال و تک فاز آاناتاز است. همچنین مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت وانادیوم اندازه بلورینگی دی اکسید تیتانیوم کاهش می‌یابد؛ به گونه‌ای که اندازه متوسط بلورک‌ها از ۱۷ نانومتر برای دی اکسید تیتانیوم خالص به حدود ۷ نانومتر در حالت آلاینده شده (۱ درصد وزنی) کاهش یافته است. به علاوه، هیچ فازی مربوط به اکسید وانادیم به علت جایگزینی وانادیم در موقعیت تیتانیوم در ساختار دی اکسید تیتانیوم تشکیل نشده است. همچنین تصویر FE-SEM از سطح مقطع لایه نازک دی اکسید تیتانیوم آلاینده شده نشان می‌دهد که ضخامت لایه حدود ۵۳۶ نانومتر بوده و دانه‌ها به صورت پیوسته روی یکدیگر رشد کرده و ساختار پلی کریستالی را تشکیل داده‌اند. رافنس لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم خالص و آلاینده شده با وانادیوم حدود ۳/۱۴ نانومتر و ۰/۸۷ نانومتر اندازه گیری شد. مقاومت الکتریکی لایه‌های نازک TiO_2 و آلاینده شده با ۰/۵، ۱ و ۵ درصد وزنی به ترتیب مقادیر $16/7 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$ ، $7/7 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$ و $1/7 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$ و به دست آمد. علت افزایش مقاومت در ۵ درصد، کاهش موبیلیته با افزایش غلظت حامل‌ها است. مقدار انرژی شکاف نوار با اضافه کردن وانادیم به دی اکسید تیتانیوم از ۳/۷۱ eV به ۳/۴۴ eV کاهش یافته و در نتیجه لبه جذب به طرف طول موج‌های بلندتر جابجا شد.

واژه‌های کلیدی: دی اکسید تیتانیوم، وانادیوم، خواص اپتیکی، لایه نازک، مقاومت الکتریکی.

^۱ - دانشگاه صنعتی مالک اشتر اصفهان، مجتمع دانشگاهی علوم کاربردی

^۲ - دانشگاه صنعتی مالک اشتر اصفهان، دانشکده مهندسی مواد

پیشگفتار

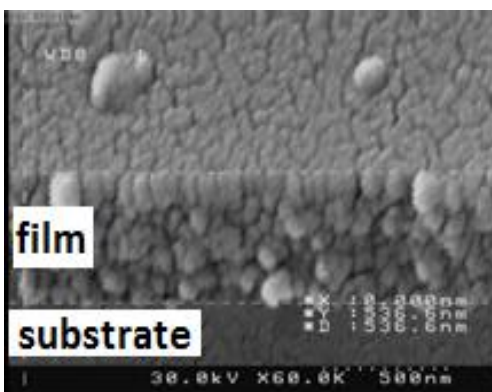
لایه‌های نازک اکسید شفاف هادی و نیمه هادی به دلیل خواص اپتیکی و الکتریکی قالب توجه، دارای کاربردهایی نظیر صفحات LED، سلول‌های خورشیدی، صفحه نمایش انعطاف پذیر می‌باشند [۱]. این مواد با انرژی پهنای باند (شکاف انرژی) مناسب قابلیت ارائه مقاومت الکتریکی کم، ضریب شکست بالا و عبور نور زیاد در منطقه مرئی را دارند [۲]. مطالعات زیادی بر روی انواع مختلف مواد هادی و نیمه هادی نظیر اکسید قلع ایندیوم (ITO)، اکسید روی (ZnO)، اکسید روی ایندیم (IZO)، دی اکسید تیتانیوم (TiO₂)، اکسید ایندیم (In₂O₃) و اکسید قلع (SnO₂) انجام شده است [۳] که در این بین ITO با توجه به مقدار عبور بالا در ناحیه مرئی و مقاومت کم به طور گسترده‌ای در انواع کاربردهای الکترو اپتیکی استفاده شده است؛ اما با توجه به قیمت بالا و سمی بودن ایندیم جایگزین کردن آن با سایر مواد شفاف هادی مورد توجه قرار گرفته است [۴]. در سال‌های اخیر، دی اکسید تیتانیوم به دلیل خواصی مانند، عبور بالا در منطقه مرئی و نزدیک مادون قرمز، هزینه کم، پایداری شیمیایی و حرارتی و غیر سمی بودن با هدف جایگزین کردن ITO مورد مطالعه قرار گرفته است [۵]. دی اکسید تیتانیوم دارای انرژی پهنای باند گسترده، ثابت دی الکتریک بالا و پایداری شیمیایی و نوری بالایی است [۶]. با این حال هدایت الکتریکی دی اکسید تیتانیوم کم است و کاربرد آن را به عنوان یک ماده شفاف هادی محدود می‌کند. لذا در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی در رابطه با افزایش هدایت الکتریکی از طریق آلایدن آن با عناصری از قبیل N, C, S, Cu, W, Mn, Co, Cr, Fe, Nd, Sn صورت گرفته است. قبلا دی اکسید تیتانیوم آلایده شده با وانادیوم به روش سل - ژل توسط اندرسون و همکارانش تهیه شده و تاثیر افزودن وانادیوم بر شکاف انرژی لایه نازک دی اکسید تیتانیوم بررسی شده است [۷]. همچنین سردازکا و همکارانش [۸] دی اکسید تیتانیوم آلایده شده با وانادیوم را به روش کندوپاش مغناطیسی تهیه کردند. نتایج این گروه نشان داد، لایه

نازک دی اکسید تیتانیوم آلایده با وانادیوم در ناحیه مرئی دارای عبور بیشتری نسبت به دی اکسید تیتانیوم خالص است. همچنین براساس نتایج به دست آمده از بررسی‌های سایر پژوهشگران میزان وانادیم دارای تاثیر زیادی بر روی هدایت الکتریکی لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم است. بر این اساس، تولید لایه نازک دی اکسید تیتانیوم آلایده شده با وانادیوم به عنوان یک اکسید شفاف، غیر سمی و با هزینه تولید پایین که بتواند با هدایت الکتریکی کافی جایگزینی برای لایه نازک ITO باشد؛ به عنوان هدف اصلی این پژوهش، انتخاب گردید. تاکنون اثر غلظت وانادیوم بر خواص اپتیکی و الکتریکی لایه نازک دی اکسید تیتانیوم تهیه شده به روش سل-ژل بررسی نشده است. لذا در این پژوهش، اثر غلظت‌های مختلف وانادیوم بر خواص اپتیکی و الکتریکی لایه نازک دی اکسید تیتانیوم تهیه شده به روش سل-ژل مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

لایه نازک دی اکسید تیتانیوم آلایده با وانادیوم به روش سل-ژل بر زیرلایه شیشه‌ای اعمال شد. برای تهیه سل دی اکسید تیتانیوم، ابتدا ۲۰ میلی لیتر تترابوتیل اورتوتیتانات ۹۷٪ با ۵۰ میلی لیتر اتانول ۹۹٪ مخلوط شد. بعد از ۳۰ دقیقه هم خوردن روی همزن، ۵ میلی لیتر استیک اسید ۹۹٪ اضافه شد و به مدت ۱ ساعت روی همزن مخلوط گردید. آنگاه ۰/۳ میلی لیتر استیل استون ۹۹/۹۹٪ و ۵ میلی لیتر آب مقطر به صورت قطره قطره به محلول اضافه شد و در نهایت به مدت ۱ ساعت روی همزن قرار گرفت. برای تهیه سل دی اکسید تیتانیوم آلایده شده با وانادیوم به‌طور جداگانه مقدار مورد نظر نمک آمونیوم متاوانادات [۹] در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر حل و به سل دی اکسید تیتانیوم اضافه شد و محلول نهایی ۱۵ دقیقه روی همزن هم خورد. پس از آن یک محلول شفاف و همگن به دست آمد. غلظت‌های وانادیوم ۰/۵، ۱ و ۵ درصد وزنی بود. سپس محلول‌ها به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق قبل از لایه نشانی نگه داری شدند. زیرلایه‌های شیشه‌ای (۴۰×۲۵×۱ میلی متر)

ساختار پلی کریستالی تتراگونال و تک فاز آناز است. مشاهده می‌شود که با افزایش درصد وانادیوم شدت پیک‌ها کاهش یافته است. به عبارت دیگر، با افزایش وانادیوم میزان بلورینگی دی اکسید تیتانیوم کاهش می‌یابد. اندازه بلورک‌ها با یک جهت گیری خاص (مربوط به یک قله از الگوی پراش پرتوی ایکس با بیش‌ترین شدت) در هر نمونه، از رابطه دبا-شرر محاسبه گردید [۱۰]. اندازه متوسط بلورک‌ها برای هر نمونه در جدول ۱ آورده شده است. با توجه به جدول ۱، مشاهده می‌شود که با افزودن وانادیوم به ساختار دی اکسید تیتانیوم، اندازه بلورک‌ها کاهش یافته است. علت کوچک‌تر شدن بلورک‌ها با افزودن وانادیوم به ساختار دی اکسید تیتانیوم، آن است که با جانشین شدن کاتیون‌های وانادیوم در مکان‌های کاتیونی تیتانیوم و به دلیل کوچک‌تر بودن شعاع یونی وانادیوم نسبت به تیتانیوم، یون‌های داخل شبکه به سمت کاتیون وانادیوم کشیده شده و در واقع، بلورک نسبت به حالت اولیه خود، کوچک‌تر می‌شود [۱۱]. علت این امر می‌تواند تنش‌های ایجاد شده برای دستیابی به انطباق بیشتر به واسطه کرنش‌های درون شبکه‌ای باشد. با جانشینی V^{5+} به جای Ti^{4+} ، یون‌های داخل شبکه به سمت کاتیون وانادیوم کشیده شده است. این مطلب سبب می‌شود که یون‌های اکسیژن و تیتانیوم از مکان تعادلی خود در ساختار تتراگونال، منحرف شوند.



شکل ۱- تصویر میکروسکوپی الکترونی گسیل میدانی از سطح مقطع لایه نازک دی اکسید تیتانیوم آلاینده شده با یک درصد وزنی وانادیوم

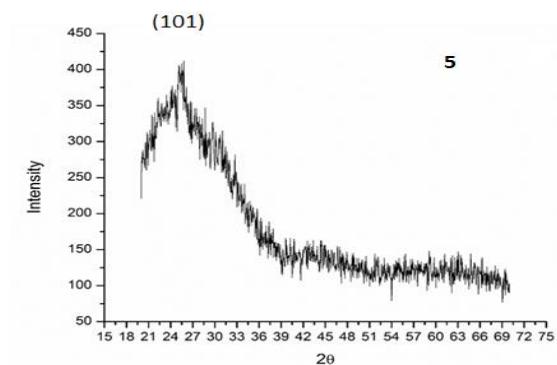
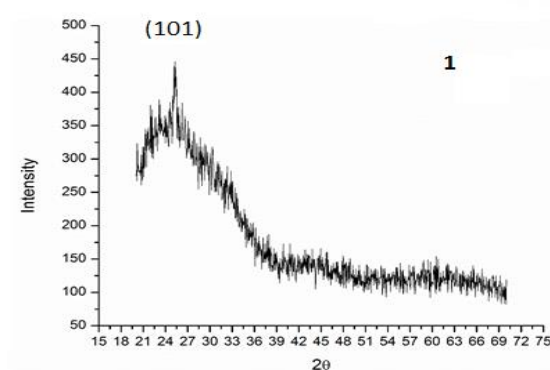
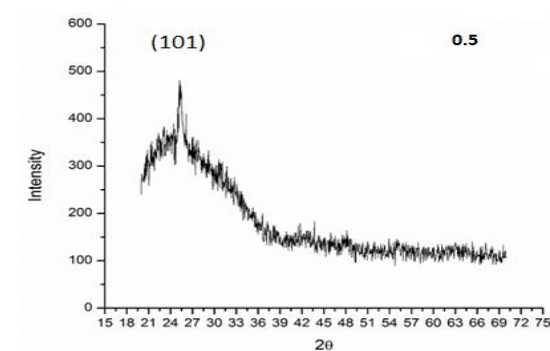
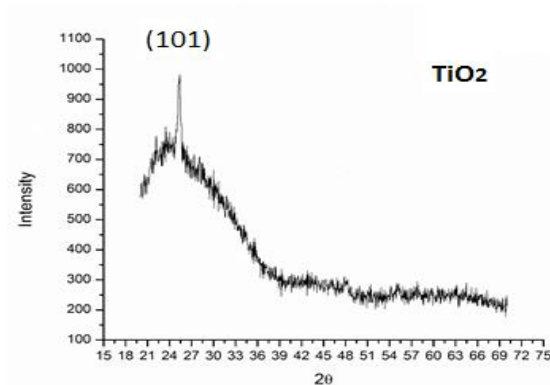
قبل از لایه نشانی با آب مقطر و اتانول و پنبه شستشو داده شدند و خشک شدند. لایه نشانی با استفاده از روش غوطه وری انجام شد. لایه نشانی در ۵ مرحله انجام گردید. در هر مرحله، نمونه‌ها پس از ۱۶ ساعت قرار گرفتن در هوای محیط به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۱۵۰ درجه سانتی گراد درون آن قرار گرفت تا حلال آن به‌طور کامل تبخیر شود. در نهایت لایه نازک‌ها به مدت ۲ ساعت در دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد آنیل شدند.

به منظور شناسایی فازهای ایجاد شده در لایه نازک از دستگاه پراش پرتو ایکس استفاده گردید ($Cu K\alpha$) $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ Voltage: 40 kV, Current, 30 mA. تعیین فازهای الگوی پراش پرتو ایکس، توسط نرم افزار XpertHighscore 1.0d انجام شد. متوسط ضخامت لایه‌ها و آنالیز عنصری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM; Hitachi S4160, Voltage: 30 kV) و ابزار طیف سنج تفکیک انرژی متصل به آن به دست آمد. مورفولوژی و زبری سطح لایه‌ها توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM; Dualscop C-26, contact mode) مورد بررسی قرار گرفت. اندازه‌گیری عبور اپتیکی توسط دستگاه طیف سنجی (UV-VIS-NIR) مدل Shimadzu UV-T70 در محدوده طول موج ۱۱۰۰-۲۰۰ نانومتر در دمای اتاق انجام شد. اندازه گیری مقاومت الکتریکی لایه‌های نازک توسط دستگاه مقاومت سنج (MEGGER (KYORITSU 3126) انجام شد.

نتایج و بحث

ضخامت متوسط لایه نازک دی اکسید تیتانیوم آلاینده شده با غلظت ۱٪ وزنی وانادیوم، با استفاده از تصویر FE-SEM حدود ۵۳۶ نانومتر به دست آمده است (شکل ۱). همان‌گونه که مشاهده می‌شود، دانه‌ها به‌صورت پیوسته روی یکدیگر رشد کرده و ساختار پلی کریستالی را به خوبی تشکیل داده‌اند.

در شکل ۲، الگوهای پراش پرتوی ایکس لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم خالص و آلاینده شده با ۵/۰ ، ۱ و ۵ درصد وزنی وانادیوم، نشان داده شده است. الگوی XRD نمونه‌ها نشان می‌دهد که لایه‌های نازک دارای



شکل ۲- الگوهای XRD از لایه های نازک دی اکسید تیتانیوم آلابیده شده با وانادیوم با غلظت (a) 0.0، (b) 0.5، (c) 1 و (d) 5 درصد وزنی

جدول ۱- اثر آلاییدن وانادیوم بر اندازه بلورکها و رافنس لایه نازک‌های دی اکسید تیتانیوم

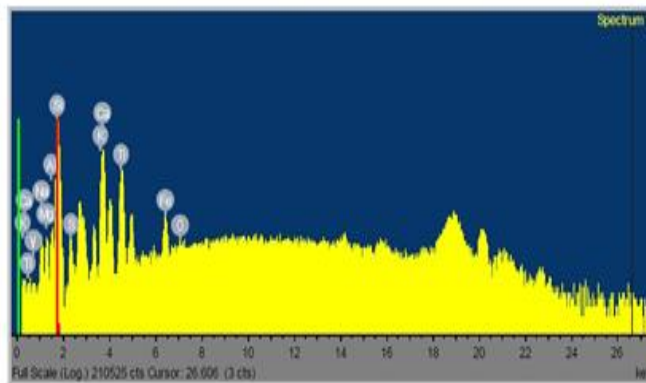
غلظت	Wt. %	اندازه بلورک ها (nm)	RMS (nm)
0		17	5
0.5		13	1.6
1		10	0.8
5		7	-

است. کاهش زبری نمونه‌ها احتمالاً به علت آن است که افزایش وانادیم، موجب کاهش اندازه بلورک‌ها شده است. با توجه به مقیاس نانومتری زبری لایه‌های نازک کاهش اندازه بلورک‌ها می‌تواند، موجب کاهش زبری سطح گردد [۱۲].

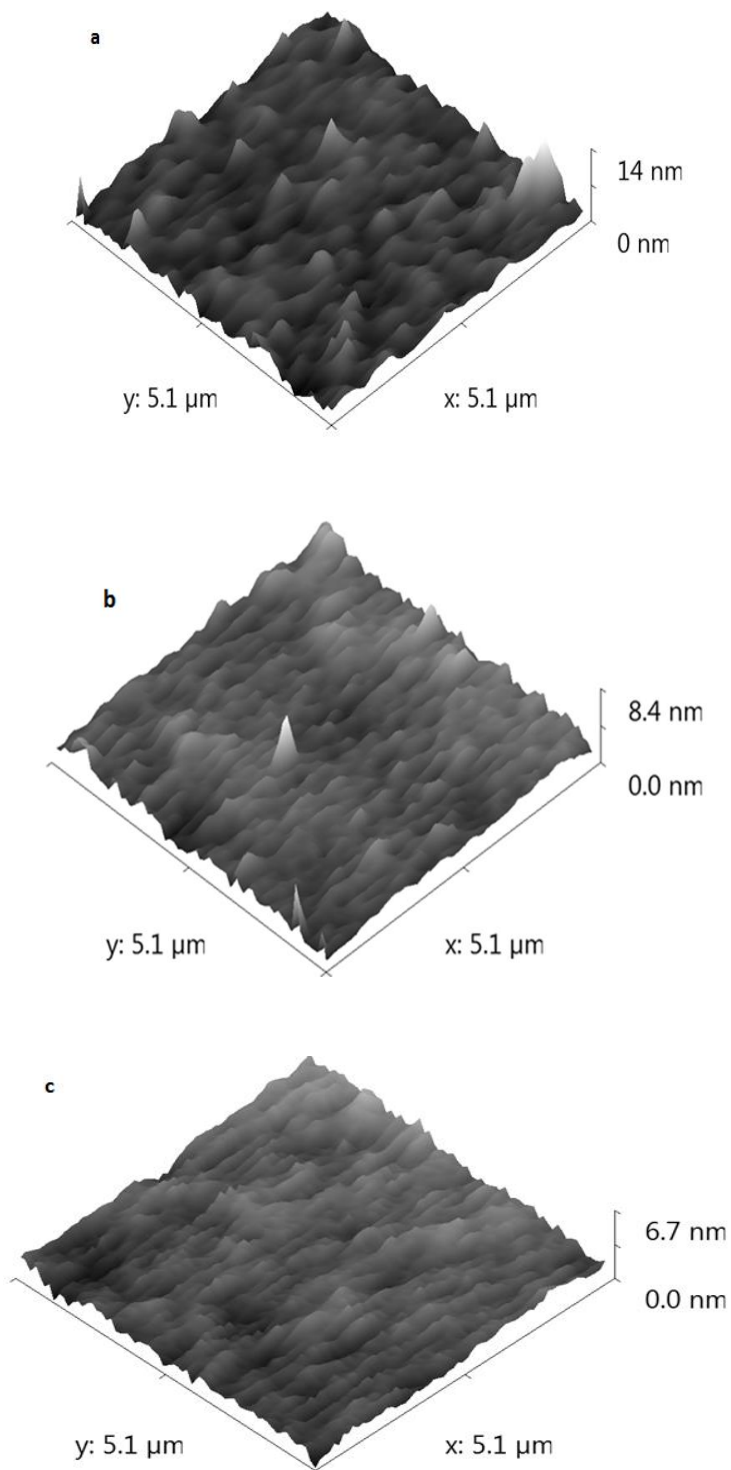
میزان عبور نور از لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم خالص و آلاییده شده با ۰/۵ ، ۱ و ۵ درصد وزنی وانادیوم در طول موج‌های ۲۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر، در شکل ۵ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۵، با افزودن وانادیوم به ساختار دی اکسید تیتانیوم، میزان عبور افزایش و سپس کاهش یافته است. با افزایش وانادیوم به علت کاهش انرژی شکاف نوار، جذب افزایش و عبور کاهش می‌یابد که در ادامه بحث خواهد شد.

آنالیز عنصری لایه نازک دی اکسید تیتانیوم آلاییده شده با ۱ درصد وزنی وانادیوم، توسط آشکارساز EDS انجام شد. در شکل ۳ نمودار به دست آمده از این آشکارساز (نمودار شدت برحسب انرژی) آورده شده است. با توجه به شکل ۳، حضور عنصر وانادیوم در کنار تیتانیوم و اکسیژن مشاهده می‌گردد.

در شکل ۴ به ترتیب، تصاویر سه بعدی AFM از سطح لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم خالص و آلاییده شده با ۰/۵ ، ۱ و ۵ درصد وزنی وانادیوم را نشان می‌دهند. زبری سطح RMS لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم خالص و آلاییده شده با ۰/۵ ، ۱ و ۵ درصد وزنی وانادیوم در جدول ۱ آمده است. همان‌گونه که نتایج نشان می‌دهد، به نظر می‌رسد زبری RMS لایه‌ها تحت تأثیر افزودن وانادیم است. با توجه به جدول ۱، زبری سطح لایه‌های نازک با افزایش غلظت وانادیوم کاهش یافته



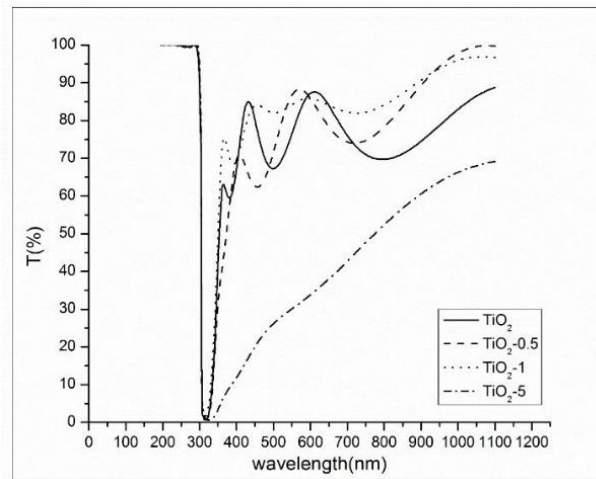
شکل ۳- طیف EDS لایه نازک دی اکسید تیتانیوم آلاییده شده با ۱ درصد وزنی وانادیوم



شکل ۴- تصاویر AFM از لایه نازک دی اکسید تیتانیوم آلاینده شده با وانادیوم با غلظت (a) 0.0، (b) 0.5 و (c) 1 درصد وزنی

سطح RMS تمام لایه‌های نازک، قابل توجه است. هر چه سطح صیقلی‌تر و زبری آن کم‌تر باشد؛ میزان عبور اپتیکی آن بیش‌تر است. زبری سطح بالا، باعث پراکندگی نور و کاهش عبور می‌شود [۱۳].

میزان عبور متوسط نور در ناحیه مرئی (محدوده طول موج ۴۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر) و در طول موج ۵۵۰ نانومتر برای هر ۴ نمونه در جدول ۲ آورده شده است. نمونه‌ها در منطقه مرئی، شفاف هستند. افزایش عبور اپتیکی تا ۱ درصد وزنی وانادیوم، با بررسی ریخت شناسی و زبری



شکل ۵- طیف عبور اپتیکی لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم آلائیده شده با وانادیوم

جدول ۲- عبور، انرژی شکاف نوار و مقاومت ویژه لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم با غلظت‌های مختلف وانادیوم

غلظت Wt. %	عبور اپتیکی در طول موج ناحیه مرئی (۵۵۰ نانومتر) (%)	E_g (eV)	مقاومت ویژه ($\times 10^7$ $\Omega.cm$)
0	77	3.71	16.7
0.5	86	3.69	7.7
1	85	3.65	1.7
5	30	3.44	12.8

تیتانیوم دارای شکاف انرژی از نوع مستقیم است، لذا با انتقال مستقیم الکترون میان نوار ظرفیت و نوار هدایت، انرژی شکاف نوار (E_g) لایه‌های نازک به دست می‌آید (مدل تائوک):

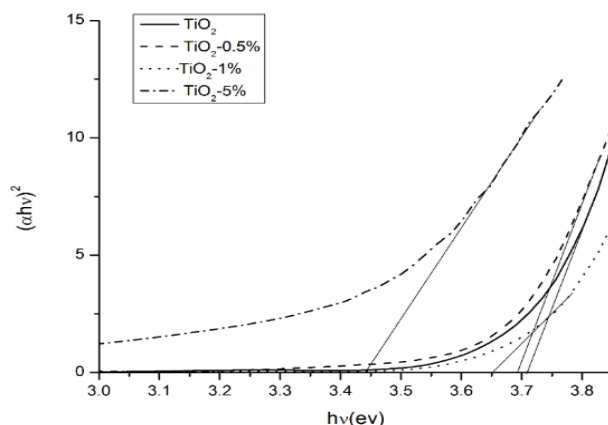
$$(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g) \quad (2)$$

که hv انرژی فوتون و A ثابت است. تغییرات $(\alpha hv)^2$ برحسب انرژی فوتون hv در منطقه جذب و برون یابی قسمت خطی نمودار تا $\alpha = 0$ مقدار E_g را مشخص می‌نماید [۱۵] که در شکل شماره ۶ نشان داده شده است.

برای محاسبه انرژی شکاف نوار یک ماده ابتدا باید پارامتر ضریب جذب ماده را به دست آورد. ضریب جذب پارامتر مهمی در کاربردهای اپتیکی است و برای لایه‌های نازک شفاف با رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (1)$$

در اینجا d ضخامت لایه نازک بر حسب نانومتر و T درصد عبور نور است [۱۴]. با توجه به آن که دی اکسید



شکل ۶- نمودار $(\alpha hv)^2$ بر حسب $h\nu$ برای لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم آلاینده شده با وانادیوم

با توجه به نتایج حاصل شده از جدول ۲، مشاهده می‌شود که با افزودن وانادیوم مقاومت الکتریکی آن ابتدا کاهش و سپس افزایش یافته است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، با افزودن ۰/۵ تا ۱ درصد وزنی وانادیوم به دی اکسید تیتانیوم، مقاومت الکتریکی آن کاهش یافته است. علت آن است که با افزودن وانادیوم به ساختار دی اکسید تیتانیوم، کاتیون‌های V^{5+} در مکان کاتیون‌های Ti^{4+} جانشین شده و چون هر کاتیون وانادیوم، ۱ الکترون بیش‌تر از کاتیون تیتانیوم داراست؛ ۱ الکترون اضافه به ازای جانشینی هر کاتیون وانادیوم، به ساختار دی اکسید تیتانیوم تزریق شده است. این الکترون اضافه در تراز اهدا کننده (ترازی در نزدیکی نوار هدایت و پایین‌تر از آن) قرار گرفته؛ با جذب مقدار کمی انرژی به نوار هدایت، جهش کرده و در هدایت الکتریکی اثر می‌گذارند؛ اما با افزایش بیش‌تر غلظت وانادیوم (۵ درصد وزنی)، نه تنها کاهش مقاومت الکتریکی ادامه نیافته؛ بلکه سیر صعودی، پیدا نموده است. علت این امر کاهش تحرک الکترون‌ها در اثر افزایش غلظت حامل‌ها می‌باشد [۱۸]. یکی از دلایل کاهش تحرک الکترون‌ها در اثر افزایش غلظت عنصر آلاینده، پراکندگی الکترون‌ها توسط یون‌های عنصر آلاینده (یا پراکندگی ناخالصی یونیزه شده) می‌باشد. در واقع، دو عامل غلظت و تحرک الکترون‌ها با یکدیگر تقابل دارند؛ به گونه‌ای که با افزایش غلظت الکترون‌ها، تحرک آن‌ها کاهش می‌یابد. با افزودن عنصر آلاینده به ماده

در جدول ۲ مقادیر انرژی شکاف نوار لایه‌های نازک دی اکسید تیتانیوم خالص و آلاینده شده با ۰/۵، ۱ و ۵ درصد وزنی وانادیوم، آورده شده است. با توجه به جدول ۲، مقادیر انرژی شکاف نوار با افزودن وانادیوم به ساختار دی اکسید تیتانیوم، کاهش یافته است. همان‌گونه که مشاهده می‌گردد، لبه جذب لایه‌های نازک دارای وانادیم در مقایسه با لایه نازک TiO_2 ، به سمت طول موج بلندتر حرکت کرده است که کوچک‌تر بودن شکاف انرژی را در لایه‌های نازک دارای وانادیم تایید می‌نماید. علت کاهش انرژی شکاف نوار این است که با آلاینده وانادیوم در دی اکسید تیتانیوم، تراز دهنده‌ای مربوط به ناخالصی (وانادیم) در شکاف انرژی و در قسمت پایین نوار هدایت ایجاد می‌گردد [۱۶].

مقاومت الکتریکی (R) لایه‌های نازک با استفاده از دستگاه مقاومت سنج اندازه‌گیری شد و مقاومت ویژه نمونه‌ها طبق معادله ۳ محاسبه گردید [۱۷]. در جدول ۲، مقادیر مقاومت الکتریکی ویژه (ρ) نمونه‌ها آورده شده است.

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} R \quad (3)$$

نشان می‌دهد که با افزایش غلظت وانادیوم RMS زبری سطح لایه‌های نازک از ۵ nm تا ۰/۸ nm کاهش یافته است. مطابق با نتایج به‌دست آمده میزان عبور متوسط نور در لایه‌های نازک با افزایش غلظت وانادیوم، افزایش و سپس کاهش یافت و انرژی شکاف نوار از ۳/۷۱ eV به ۳/۴۴ eV کاهش یافت. حداقل مقدار مقاومت الکتریکی ویژه $1/7 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$ اهم سانتی متر برای نمونه با غلظت ۰/۱ وزنی وانادیوم مشاهده شد.

میزبان تا غلظتی معین (به نام غلظت بحرانی)، افزایش غلظت الکترون‌ها بر کاهش تحرک آن‌ها، غلبه داشته و مقاومت الکتریکی کاهش می‌یابد؛ اما در غلظت‌های بیشتر از غلظت بحرانی، کاهش تحرک بر افزایش غلظت الکترون‌ها غلبه کرده و مقاومت الکتریکی افزایش می‌یابد [۱۹].

نتیجه گیری

الگوی پراش پرتو ایکس نشان داد که اندازه بلورک‌ها از ۱۷ nm به ۷ nm کاهش یافته است و نتیجه AFM

References:

- [1]. C. Mrabet, A. Boukhachem, M. Amlouk, T. Manoubi, Improvement of the optoelectronic properties of tin oxide transparent conductive thin films through lanthanum doping, *Journal of Alloys and Compounds* 666 (2016) 392-405.
- [2]. A. Arunachalam, S. Dhanapandian, C. Manoharan, Effect of Sn doping on the structural, optical and electrical properties of TiO₂ films prepared by spray pyrolysis, *Physica E* 76(2016)35-46.
- [3]. J. Keller, L. Stolt, M. Edoff, T. Torndahl, Atomic layer deposition of In₂O₃ transparent conductive oxide layers for application in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with different buffer layers, *Physics. Status Solidi A*, (2016) 1-12.
- [4]. A. Eshaghi, M. Javad Hakimi, A. Zali, Fabrication of titanium zinc oxide (TZO) sol-gel derived nanostructured thin film and investigation of its optical and electrical properties, *Optik* 126 (2015) 5610-5613.
- [5]. Shankar Dutta, A. Pandey, O. P. Thakur, R. Pal, Electrical properties of ultrathin titanium dioxide films on silicon, *Journal of Vacuum Science & Technology* A 33, (2015) 021507-4.
- [6]. اسحاقی، س. حائری پور، تخریب فتوکاتالیستی رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ توسط نانوکامپوزیت دی اکسید تیتانیوم-کربن فعال، *مجله مواد نوین*، جلد ۷، شماره ۲، ۱۳۹۵، صفحه ۴۸-۳۵.
- [7] J. Sene, W. A. Zeltner, M. A. Anderson, Fundamental Photoelectrocatalytic and Electrophoretic Mobility Studies of TiO₂ and V-Doped TiO₂ Thin-Film Electrode Materials, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 1597-1603.
- [8] K. Sieradzka, D. Kaczmarek, J. Morgiel, J. Domaradzki, E. Prociow, B. Adamiak, Structural properties of transparent Ti-V oxide semiconductor thin films, *Cent. Eur. J. Phys.* 11(2) 251-257(2013).
- [9]. M. Mokhtarimehr, M. Pakshir, A. Eshaghi, M. H. Shariat, Super-hydrophilic property of vanadium doped TiO₂-SiO₂ sol-gel derived thin film, *Thin Solid Films* 532 (2013) 123-126.
- [10]. S.S. Lin, Optical properties of TiO₂ nanoceramic films as a function of N-Al co-doping, *Ceramics International* 35 (2009) 2693-2698.

- [11]. C.Y. Tsay, H.C.Cheng, Y.T. Tung, W.H. Tuanand, C.K. Lin, Effect of Sn-doped on microstructural and optical properties of ZnO thin films deposited by sol-gel method, thin solid films 517 (2008) 1032-1036.
- [12]. A.Davoodi, M.Tajally, O.Mirzaee, A.Eshaghi, Fabrication and characterization of optical and electrical properties of Al-Ti co-doped ZnO nanostructured thin film, Journal of Alloys and Compounds, 657 (2016) 296-301.
- [13]. J.H. Lee, K.H. Ko and B.O. Park, Electrical and optical properties of ZnO transparent conducting films by the sol-gel method, journal of crystal growth 247 (2003) 119-125.
- [14]. Akbar Eshaghi , Alireza Graeli, Optical and electrical properties of indium tin oxide (ITO)nanostructured thin films deposited on polycarbonate substrates“thickness effect”, Optik 125 (2014) 1478– 1481.
- [15]. A. Eshaghi, M. Hajkarimi, Optical and electrical properties of aluminum zinc oxide (AZO) nanostructured thin film deposited on polycarbonate substrate, Optik-International Journal for Light and Electron Optics, 125 (2014) 5746-5749.
- [16]. A. Davoodi, M. Tajally , O. Mirzaee , A. Eshaghi, The effects of Ti concentration on the structure, optical, and electrical properties of Al and Ti co-doped ZnO thin films, optik, 127 (2016) 6445-6449.
- [17]. A.I. Ali, C.H. Kim, J.H. Cho, B.G. Kim, Growth and characterization of ZnO:Al thinfilm using RF sputtering for transparent conducting oxide, Journal of Korean Physics, 49 (2006) S652–S656.
- [18]. K. Schellens, B. Capon, C,D. Dobbelaere, C.Detavernier, A. Hardy and M.K. Van beal, Solution derived ZnO:Al films with low resistivity, Thin solid films 524 (2012) 81-85.
- [19]. K. Schellens, B. Capon, C,D. Dobbelaere, C.Detavernier, A. Hardy and M.K. Van beal, Solution derived ZnO:Al films with low resistivity, Thin solid films 524 (2012) 81-85.