

## RF-magnetron Sputtering법에 의해 제조된 SnO<sub>2</sub> 박막 특성에 대한 열처리 분위기 효과

최광표 · 박용주\* · 류현욱 · 노효섭\* · 권 용\* · 박진성\*<sup>†</sup>

조선대학교 에너지자원신기술연구소

\*조선대학교 신소재공학과

(2003년 10월 9일 접수; 2003년 12월 2일 승인)

## Effects of Annealing Atmosphere on the Characteristics of Tin Oxide Films Prepared by RF-magnetron Sputtering

Gwang-pyo Choi, Yongju Park,\* Hyunwook Ryu, Whyosup Noh,\* Yong Kwon,\* and Jinseong Park\*<sup>†</sup>

Research Institute of Energy Resources Technology, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

\*Department of Advanced Materials Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

(Received October 9, 2003; Accepted December 2, 2003)

### 초 록

RF 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 SnO<sub>2</sub> 박막을 증착하여 열처리 분위기에 따른 미세구조 및 표면상태 변화를 살펴보고 그에 따른 전기적 특성의 변화를 고찰하였다. 후속 열처리는 500°C에서 공기와 질소 분위기하에서 수행되었으며, 미세구조 및 표면상태를 살펴보기 위하여 SEM, AFM과 XPS 측정을 실시하였다. 공기중에서 열처리된 경우에는 증착 초기상태와 유의차가 크지 않은 반면 질소 분위기하에서 열처리한 후에는 미세구조와 표면의 화학적 상태의 변화가 크게 발생하였다. 이러한 결과는 상대적으로 낮은 산소 분압하에서 열처리 과정에서 흡착 산소의 탈착 및 격자산소의 유출에 기인하는 것으로 판단된다. 또한, 질소 분위기하에서의 열처리 후에 비저항이 열처리 전에 비하여 5배 이상 증가하였다. 이로부터 전하 전송자인 전자 농도의 증가에 비하여 미세구조의 변화에 따른 불연속적인 전도경로가 더 크게 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

### ABSTRACT

SnO<sub>2</sub> thin films were deposited on a SiO<sub>2</sub>/Si substrate with the flow of Ar and O<sub>2</sub> of 25 sccm by RF-magnetron sputtering method. The post-annealing was conducted at 500°C in atmosphere of dry air and N<sub>2</sub>. Effects of annealing atmosphere on the microstructures and chemical state near a surface were investigated using SEM, AFM, and XPS. The surface morphology and chemical state near surfaces of films annealed in N<sub>2</sub> were changed fairly, while those annealed in dry air resembled as-deposited films. This may be attributed to the desorption of adsorbed oxygen and the extraction of lattice oxygen during annealing. Resistivity of films annealed in N<sub>2</sub> was increased over 5 times than that of as-deposited films. It can be explained that the increment of resistivity may result from the discontinuous conduction path with change of microstructures after annealing in N<sub>2</sub>.

**Key words :** Thin films, Tin dioxide, Annealing, XPS

### 1. 서 론

산화주석(SnO<sub>2</sub>)은 밴드 갭이 큰 n-형의 반도체성 물질로 가시광선 영역에서 투명성을 갖는 물질로 알려져 있다. 전기적 성질은 화학양론성(stoichiometry), 첨가제의 종류와 양, 그리고 미세구조에 의해 변한다. Sn : O의 비가 1 : 2인 화학양론적 화합물인 경우 SnO<sub>2</sub>는 비저항이 크고 화학적으로 안정하다. 순수한 SnO<sub>2</sub>의 전도도는 산소공공 농

도에 의해 좌우되지만, 첨가제 등으로 전도도를 조절할 수 있어서, 산소분압이나 첨가제를 사용하여 비화학양론성(nonstoichiometry) 상태로 변화시킬 수 있고, 이에 따라 가시광선의 영향을 받지 않는 투광성 전도체,<sup>1)</sup> 태양전지,<sup>2)</sup> 기체센서<sup>3-8)</sup> 등으로의 응용 연구가 시도되고 있다.

SnO<sub>2</sub>는 소결성이 매우 낮아서 벌크 상태로는 고밀도 상태로 제조가 어렵고, 다공성 상태로 존재하여 응용의 한계가 있어서 박막화를 통한 연구개발이 활발하게 이루어지고 있다. 특히 이들 응용분야가 집적화 기술과 연관된 전자부품분야로 집중되며 SnO<sub>2</sub>의 박막화 연구가 주를 이루고 있다. SnO<sub>2</sub> 박막 형성은 분무열분해법,<sup>5)</sup> sputtering 법,<sup>5,6)</sup> 화학기상증착법(Cheical Vapor Deposition),<sup>7)</sup> 열산

<sup>†</sup>Corresponding author : Jinseong Park

E-mail : jsepark@chosun.ac.kr

Tel : +82-62-230-7193 Fax : +82-62-233-0302

화법<sup>8)</sup> 등이 시도되고 있고, 이들의 결과를 개선 및 제품화하기 위한 박막의 미세구조 및 조성에 따른 전기적 성질의 변화에 대한 깊이 있는 연구가 필요하다. 박막화 제품 개발에 있어서 여러 문제가 존재하지만 이의 해결을 위해 다결정 SnO<sub>2</sub>의 미세구조 및 전기적 성질의 이해가 필수적이다.

연구의 주요 목적은 첨가제 없는 SnO<sub>2</sub> 박막을 마그네트론 sputtering법을 이용하여 두께와 조성, 그리고 미세구조를 제어하고, 후속 열처리를 실시하여 전기적 성질에 미치는 물리화학적 인자를 규명하는 것이다. 또한 미세구조 및 조성 변화에 대한 기구(mechanism)을 제시하고자 한다.

## 2. 실험방법

SnO<sub>2</sub> 박막을 RF 마그네트론 스퍼터를 사용해 30분 동안 Ar과 O<sub>2</sub>의 유량을 25 sccm씩 흘리며 SiO<sub>2</sub>/Si 기판에 증착시켰다. p-형인 (100) 실리콘 단결정을 1100°C 30분간, O<sub>2</sub> 분위기에서 열처리하여 약 100 nm의 SiO<sub>2</sub> 열 산화막을 성장시켜 기판 재료로 사용하였다. 기판은 증류수, 알코올, 아세톤, 증류수 순으로 세정하고 건조하였다. 기판 장입 전의 스퍼터 챔버 압력은  $7.8 \times 10^{-6}$  torr를 유지시켰고, 기판 장입 전에 10분간 pre-sputter 하였다. 타겟은 99.9% 순도의 SnO<sub>2</sub> 산화물을 사용하였고, 증착시의 압력은 7.5 mtorr, RF power는 50 W였다. 사용된 기체의 순도는 99.999%이었다. 증착은 상온에서 실시하였고, 증착하는 동안 기판은 약 25 rpm으로 회전시켜 막의 균질성을 갖도록 하였다. 증착막은 500°C와 700°C에서 12시간씩 공기와 N<sub>2</sub> 분위기에서 열처리 하였다.

박막의 결정성 및 결정구조를 분석하기 위해서 X-선 회절분광기(Rigaku D-Max IIIA,  $\text{CuK}\alpha=1.5405 \text{ \AA}$ )를 사용하였고, 단면 및 표면 관찰을 위해서는 주사전자현미경(SEM, Hitachi S-4700)을 이용하였고, Park Scientific Instrument사의 원자현미경(atomic force microscopy)를 통해 표면 거칠기(surface roughness)를 측정하였다. 박막의 두께는 FE-SEM과 Woollam사의 sepectroscopic ellipsometry(M-2000 V model)를 사용하여 측정하였다. 화학조성 결합에너지는 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)를 사용하였다. 열처리 전후의 박막의 비저항은 4단자법(4-point probe method)을 이용한 면 저항기로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 미세구조

Fig. 1(a)는 Ar:O<sub>2</sub>의 유량비를 25 sccm : 25 sccm으로 하여 30분간 증착한 SnO<sub>2</sub> 박막의 표면미세구조 사진이다. 많은 입자들이 뭉쳐서 형성된 양배추꽃(cauliflower) 형태

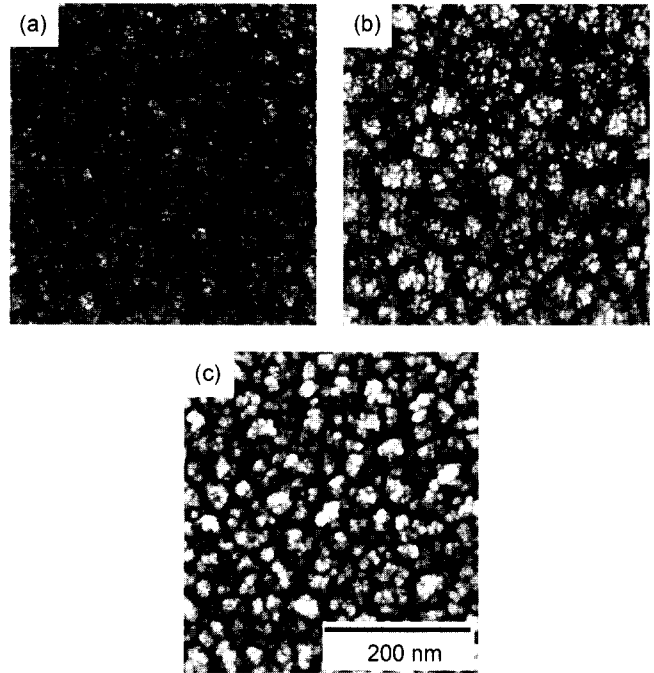


Fig. 1. SEM images of samples annealed at 500°C for 12 h in dry air and N<sub>2</sub> atmosphere for the specimens deposited for 30 min with the flow of Ar and O<sub>2</sub> of 25 sccm.

(a) as-deposited, (b) annealed in dry air, and (c) annealed in N<sub>2</sub>.

의 뭉친 입자(agglomerates)를 관찰할 수 있다. 진공 박막 증착에서 기판-증착핵의 결합력이 증착핵-증착핵의 결합력보다 크면 막은 기판위에서 우선적으로 증착되어 증착막이 기판위에서 층별로 연속적으로 자라는 경향의 Frank-van der Merwe mechanism<sup>9)</sup>에 따라 증착되어 막은 연속적인 층의 성장으로 두꺼워진다. 또 기판-증착핵의 결합력보다 증착핵-증착핵의 결합력이 크면 막은 기판 위에 우선적으로 증착되는 것보다는 증착 입자간에 결합하는 것이 보다 안정한 Volmer-Weber mechanism<sup>9)</sup>에 따라 증착될 수 있고, 이 경우 입자 성장이 층별로 자라는 것이 아니고 개별 입자들이 z축으로 우선해서 성장하여 입자간의 입계 구별이 뚜렷해지는 것으로 알려져 있다. Ar과 O<sub>2</sub> 유량을 각각 25 sccm씩 흘리며 증착한 경우는 증착핵-증착핵 간 결합력이 기판-증착핵 간 결합보다 안정해서 입자가 층별로 연속해서 자라기 보다는 증착핵의 개별 입자로 생성되고, 이것을 기반으로 작은 입자들은 z축으로 성장하며 보다 안정한 상태가 되기 위해 작은 입자들간 결합이 발생하여 최종적으로 양배추꽃 형태로 발전하여 Fig. 1(a)의 표면형상을 가지는 것으로 판단된다. Ar 혹은 O<sub>2</sub>만을 단독으로 흘려주며 증착한 경우는 작은 입자들이 뭉친 구조를 발견할 수 없었고, 일반적인 치밀한 박막 구조와 작은 입자의 분산구조가 각각 관찰되었다.

Fig. 1(b)와 (c)는 Ar과 O<sub>2</sub>를 각각 25 sccm씩 흘려주며

30분간 증착된 시편을 500°C에서 공기와 질소 분위기에 12시간동안 열처리 하였을 때의 표면 미세구조를 관찰한 것이다. 500°C 공기 중 열처리한 경우에는 양배추꽃 형태의 증착 초기상태의 표면형상과 유의 차가 크지 않으나, 질소 분위기에서 열처리한 경우에는 양배추꽃 모양의 표면형상이 2~3개의 작은 입자가 뭉쳐진 형태로 분리되었다. 이러한 분위기 열처리에 따른 표면형상의 변화는 증착된 시편이 완전히 화학당량(stoichiometry)적인 SnO<sub>2</sub>로 결합되어 있기 보다는 비화학당량(non-stoichiometry)적인 SnO<sub>2-x</sub>, SnO 혹은 Sn 등으로 존재할 수 있고,<sup>10)</sup> 공기 혹은 산소분압이 낮은 질소 중의 열처리 중 산소가 입계 (grain boundary) 및 입자내로 확산되어 들어오거나 빠져나가는 과정에서 발생할 수 있다. 이러한 과정에 발생할 수 있는 응력을 완화하기 위해 양배추꽃 형태가 소수 입자가 뭉친 모양으로 분리되는 것으로 판단된다. 질소 분위기에서 열처리한 경우는 산소분압 감소로 SnO<sub>2-x</sub>의 비화학양론성이 더욱 증가하여 입자 체적이 수축되면서 각각의 입자간 응력이 발생할 수 있으며, 비화학양론성 증가는 격자결합을 증가시키고 물질 이동도를 높이는 효과를 발생시킨다. 따라서, 다수의 작은 입자가 뭉쳐 있는 양배추꽃 형태의 표면형상이 소수의 작은 입자가 뭉친 형태로 분리되면서 입도분포가 향상됨을 알 수 있다.

Fig. 1의 시편들에 대한 AFM 측정 결과를 Fig. 2에 도시했다. 열처리한 후에는 증착 초기상태의 표면 거칠기 (2.854 nm) 보다 향상되었다. 양배추꽃 형태가 그대로 유지된 500°C 공기 중 열처리 경우가 가장 표면 거칠기가 1.915 nm로 많이 향상 되었으나 질소분위기에서 열처리한 경우는 양배추꽃 입자가 분리되며 표면거칠기가 증가하

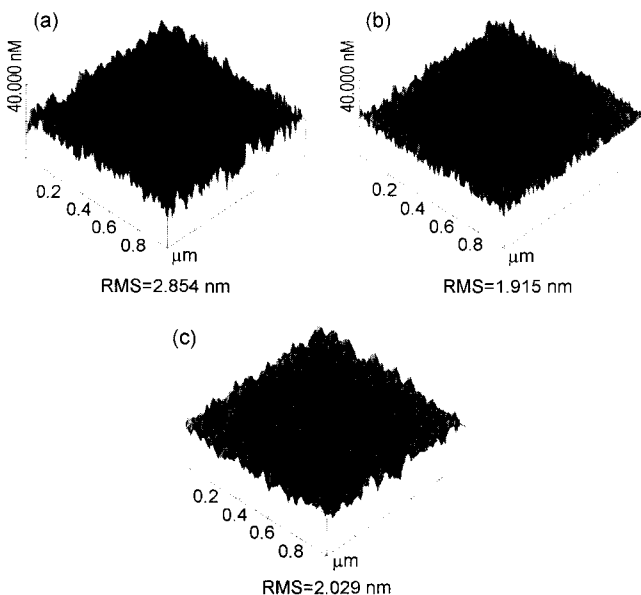


Fig. 2. AFM images and surface roughness of as-deposited films (a) and films annealed in dry air (b) and N<sub>2</sub> (c).

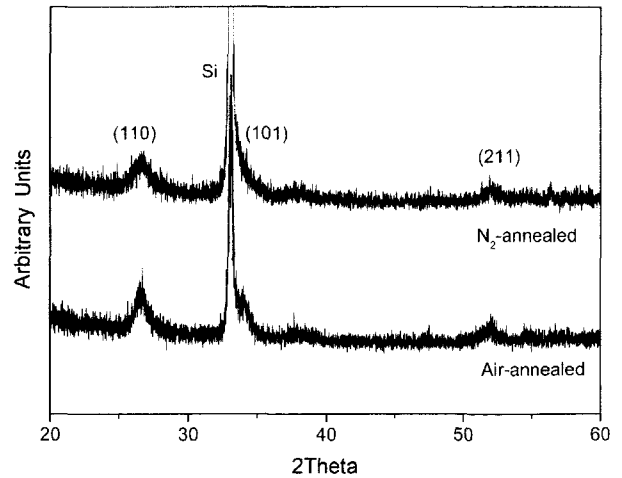


Fig. 3. XRD profiles taken from SnO<sub>2</sub> thin films annealed in air and N<sub>2</sub>.

였다. 이것은 입자가 분리되는 과정에서 Fig. 2(b)에서 관찰한 것과 같이 입자간 균열에 기인하여 표면저칠기가 증가한 것으로 판단된다.

Fig. 3은 공기와 질소분위기에서 열처리한 시편의 XRD 분석결과이다. 공기 및 질소분위기에서 열처리 한 후 전형적인 SnO<sub>2</sub> 결정피크가 관찰되어 열처리 분위기에 상관 없이 결정화가 이루어졌음을 확인할 수 있다. 다만, XRD 피크로부터 명확하지는 않으나 공기중에서 열처리한 경우가 질소분위기에서 열처리한 경우보다 결정화도가 다소 높은 것으로 보인다. 이것은 낮은 산소분압에서 열처리함으로써 격자내의 산소가 유출되어 나타나는 것으로 판단된다.

### 3.2. XPS에 의한 화학적 분석

Ar과 O<sub>2</sub>의 유량을 25 sccm으로 하여 제조한 SnO<sub>2</sub> 박막의 전체 XPS 주사에 따른 결합 에너지를 Fig. 4에 도시

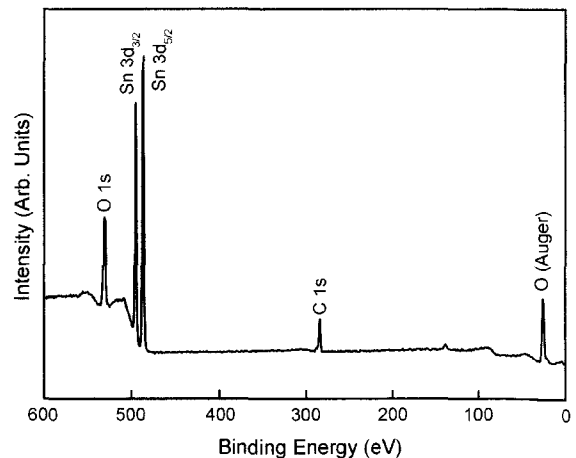


Fig. 4. XPS wide scan of a SnO<sub>2</sub> thin film deposited for 30 min with the flow of Ar and O<sub>2</sub> of 25 sccm.

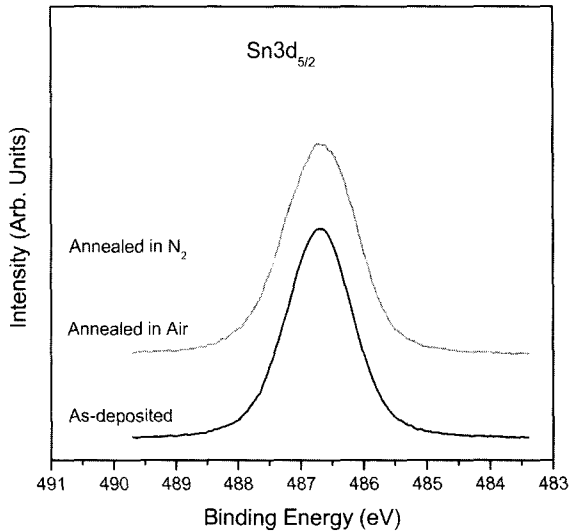


Fig. 5. XPS Sn3d<sub>5/2</sub> spectra of tin oxide films with annealing atmosphere.

했다. 각 성분의 결합에너지 변화는 C1s 피크값을 기준으로 보정하여 구하였다. Ar과 O<sub>2</sub> 유량을 25 sccm씩 흘리며 30분간 증착한 박막의 초기상태 및 열처리 조건에 따른 열처리후의 XPS Sn3d<sub>5/2</sub> core level 결합에너지 분석 결과를 Fig. 5에 도시했다. SnO<sub>2</sub> 박막은 Sn 원소가 Sn<sup>4+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Sn<sup>0</sup>의 상태로 존재할 수 있으며, 이들이 혼재상태를 이루게 되어 비화학량론적인 SnO<sub>2-x</sub>를 형성하게 된다.<sup>10)</sup> Fig. 5의 결과에서 증착 초기상태 박막에서의 Sn3d<sub>5/2</sub> 피크는 486.6 eV로 관찰되어 이미 상당부분이 Sn<sup>4+</sup> 상태로 존재하고 있으며 화학량론비에 근접해 있음을 알 수 있다. 따라서, 공기 중에서 열처리한 후에도 추가적인 Sn 원소의 산화량은 적을 것으로 예상되며, 그 결과로 공기중에서 열처리한 후에 Sn3d<sub>5/2</sub> 피크의 변화가 매우 미비한 것으로 알 수 있다. 반면에 질소분위기에서 열처리한 후에는 Sn3d<sub>5/2</sub> 피크가 0.3 eV만큼 낮은 결합에너지쪽으로 이동하여 상당부분 Sn<sup>4+</sup>가 Sn<sup>2+</sup>로 환원된 것으로 판단된다. 이러한 결과는 상대적으로 낮은 산소분압을 가지는 질소분위기에서 열처리함으로써 산소공공의 농도가 증가하였음을 시사한다. SnO<sub>2</sub>는 산소공공에 기인한 n-형 전도특성을 가지는 재료로 열처리 조건에 따른 산소공공의 농도의 변화는 전도특성에 영향을 미칠 것으로 예상된다.

Fig. 6은 증착 초기상태의 시편과 공기와 질소분위기에서 500°C 12시간 열처리한 시편들의 XPS O1s 분석 결과이다. 증착 초기상태와 공기중에서 열처리한 후의 O1s 피크에서는 격자내의 산소가 아닌 외부에서 유입된 산소에 기인되는 상대적으로 높은 결합에너지의 어깨 피크(High Binding Energy Shoulder)가 강하게 관찰된다. 보통 이러한 현상은 O<sup>2-</sup>, O<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>와 같은 산소원자들의 화학적인 흡착에 기인되며 음으로 하전되어 있는 것으로 알려져 있다.<sup>11,12)</sup> 증착 초기상태와 공기 중에서 열처리된 경우는 이

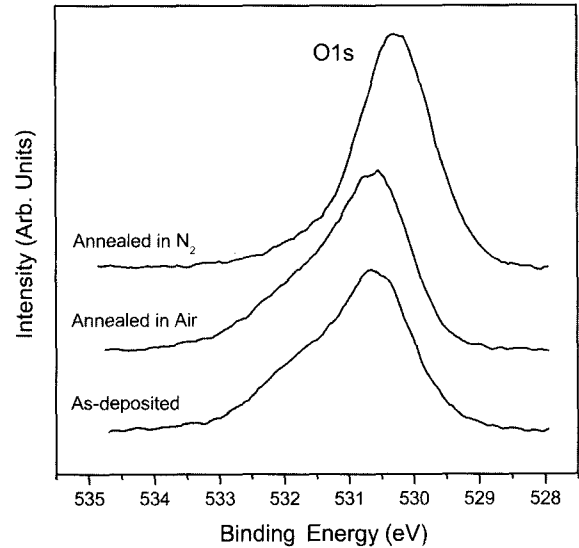


Fig. 6. XPS O1s spectra of tin oxide films with annealing atmosphere.

Table 1. Film Resistivity Measured at Room Temperature with annealing Atmosphere at 500°C

Conditions	As-deposited	Annealed in Air	Annealed in N <sub>2</sub>
Resistivity (Ω · cm)	3.75	3.10	19.50

러한 유입산소의 화학적인 흡착량이 많은 반면에 질소분위기에서 열처리된 경우에는 흡착된 산소들이 상대적으로 낮은 산소분압의 영향으로 일부 탈착되어 그 양이 감소한 것으로 판단된다. 흡착된 산소에 의한 피크로 격자내 산소원자의 산화상태를 정확히 비교하기는 어려우나, 최대 피크로부터 질소분위기에서 열처리한 경우가 Sn3d<sub>5/2</sub> XP spectra 결과와 유사하게 0.4 eV 정도 낮은 결합 에너지쪽으로 이동한 것을 알 수 있다.

### 3.3. 열처리 조건에 따른 비저항 특성

증착 초기상태와 후속 열처리 조건에 따른 SnO<sub>2</sub> 박막의 비저항을 Table 1에 요약했다. 비저항은 다음 식에 의해서 구하였다.

$$\rho = \frac{R*(w*t)}{L} \quad (1)$$

여기서,  $\rho$  : resistivity (Ω · cm)

$R$  : resistance (Ω)

$w$  : width of electrode (cm)

$t$  : film thickness (cm)

$L$  : distance between electrodes (cm)

공기 중의 열처리 후에는 약간 비저항이 감소하는 반면, 질소 분위기 열처리 후에는 비저항이 약 5배 이상 증

가하였다. SnO<sub>2</sub>가 산소 공공을 상쇄하기 위해 전자가 생성되는 n-형 전도체임을 감안하면 산소분압이 낮은 질소 분위기에서는 흡착산소와 격자산소의 감소로 인하여 전자농도가 증가해서 비저항이 감소해야 한다.<sup>13)</sup> 또한, 앞 절의 XPS 결과에서도 질소분위기 열처리 후에 흡착산소의 감소 및 산소공공 농도의 증가가 예측된 바 있다. 일반적인 SnO<sub>2</sub>의 비저항특성은 산소공공의 농도, 결정상의 상태, 미세구조등과 밀접한 관계를 가지고 있다. 산소공공의 농도측면에서는 일반적인 경향과 반대의 특성을 보여주고 있으며, 결정상의 상태는 Fig. 3에서 알 수 있듯이 공기와 질소분위기 열처리후의 특별한 차이점을 발견할 수 없었다. 따라서, 이와 같은 비정상적인 비저항의 증가는 미세구조의 차이에 기인하는 것으로 추정된다. Fig. 1(b)에서 공기 중에서 열처리된 경우는 많은 입자들이 치밀하게 뭉쳐있는 양배추꽃 형태의 거대 입자들을 이루고 뭉친입자들 상호간에도 연결성이 우수하게 보인다. 반면 질소 분위기 열처리후에는 크게 응집된 입자가 소수의 작은 입자들로 분리되어 있고 이들 입자간 연결성도 열등하다. 즉 질소 분위기 열처리로 산소공공 형성에 따른 전하 전송자(conduction carrier)인 전자의 농도는 증가할 수 있지만 전자 이동 경로가 불연속적이어서 비저항이 증가한 것으로 추정된다.

#### 4. 결 론

RF 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 Ar과 O<sub>2</sub>의 유량을 25 sccm씩 흘리면서 SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 SnO<sub>2</sub> 박막을 증착하였다. 증착된 박막은 많은 입자들이 뭉쳐서 형성된 양배추꽃 형태의 뭉친 입자를 가지는 표면형상이 관찰되었다. 공기중과 질소 분위기에서 후속 열처리한 후 표면형상의 변화가 발생하였으며, 특히 질소분위기에서 열처리한 경우에 양배추꽃 형태의 표면형상이 소수의 작은 입자가 뭉친 형태로 분리되었다. 이러한 결과는 열처리 과정에서 발생하는 응력을 완화시키기 위하여 표면형상의 변화가 발생하는 것으로 판단된다. XPS 측정 결과, 질소 분위기에서 열처리한 후에 O1s와 Sn3d<sub>5/2</sub> 피크가 낮은 결합에너지에 위치하고 있어 표면의 화학적 상태가 변화하였음을 확인할 수 있다. 그러나, 질소분위기에서 열처리 후 예상과는 달리 비저항의 증가가 관찰되었는데 이러한 결과는 미세구조의 변화에 기인된 것으로 추정된다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단의 중점연구소 지원(KRF-2002-005-D00012)에 의하여 연구되었기에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. J. Bruneaux, H. Cachet, M. Froment, and A. Messad, "Structural, Electrical and Interfacial Properties of Sprayed SnO<sub>2</sub> Films," *Electrochimica Acta*, **39** 1251-57 (1994).
2. S. C. Lee, J. H. Lee, and Y. H. Kim, "Fabrication of Tin Oxide Film by Sol-gel Method for Photovoltaic Solar Cell System," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **75** 481-87 (2003).
3. W. M. Sears and M. A. Gee, "Mechanics of Film Formation During the Spray Pyrolysis of Tin Oxide," *Thin Solid Films*, **165** 265-77 (1988).
4. H. W. Cheong, H. S. Park, J. M. Kim, and K. H. Yoon, "Response of SnO<sub>2</sub>-based Sensors for Oxidizing Gases," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [10] 973-80 (2003).
5. M. C. Horrillo, P. Serrini, J. Santos, and L. Manes, "Measurements of VOCs in Soils through a Tin Oxide Multi-sensor System," *Sens. Actuators B*, **45** 193-98 (1997).
6. M. A. Gubbins, V. Casey, and S. B. Newcomb, "Nano-Structural Characterisation of SnO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by Reactive R.F. Magnetron Sputtering of Tin," *Thin Solid Films*, **405** 270-75 (2002).
7. D. H. Liu, Q. Wang, H. L. M. Chang, and H. Chen, "Variant Structure in Metal-Organic-Chemical-Vapor-Deposition-Derived SnO<sub>2</sub> Thin Films on Sapphire (0001)," *J. Mater. Res.*, **10** 1516 (1995).
8. G. Sberveglieri, G. Faglia, S. Groppelli, P. Nelli, and P. Camanzi, "A New Technique for Growing Large Surface Area SnO<sub>2</sub> Thin Film (RGTO Technique)," *Semicond. Sci. Technology*, **5** 1231-33 (1990).
9. M. Ohring, *Materials Science of Thin Films* (2nd Ed.), Academic Press, San Diego (2002).
10. R. Snyder, M. Wautelet, R. Gouttebaron, J. P. Dauchot, and M. Hecq, "Experimental and Theoretical Study of the Role of the Gas Composition and Plasma-surface Interactions on the SnO<sub>x</sub> Films Stoichiometry Prepared by DC Magnetron Sputtering," *Thin Solid Films*, **423** 125-30 (2003).
11. I. S. Mulla, V. J. Rao, H. S. Soni, S. Badrinarayanan, and A. P. B. Sinha, "Electron Spectroscopic Studies on Films of SnO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>:Sb," *Surf. Coat. Technol.*, **31** 77-88 (1987).
12. J. Szuber, G. Czempik, R. Larciprete, D. Koziej, and B. Adamowicz, "XPS Study of the L-CVD Deposited SnO<sub>2</sub> Thin Films Exposed to Oxygen and Hydrogen," *Thin Solid Films*, **391** 198-203 (2001).
13. K. Ihokura and J. Watson, *Stannic Oxide Gas Sensor: Principles and Applications*, pp. 66-8, CRC Press, Florida (1993).