

# Effect of $O_2/Ar+O_2$ concentration on phase stability of transparent Mn doped $SnO_2$ monolayer film

Taekeun Kim and Guneik Jang<sup>†</sup>

*Department of Advanced Materials Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea*

(Received July 26, 2021)

(Revised July 30, 2021)

(Accepted August 6, 2021)

**Abstract** The optical transmittance of Mn-doped  $SnO_2$  monolayer film increased gradually from 80.9 to 85.4 % at 550 nm wavelengths upon increasing the  $O_2/Ar+O_2$  concentration rate from 0 to 7.9 % and the band gap energy changed from 3.0 to 3.6 eV. The resistivity tended to decrease from 3.21  $\Omega\cdot cm$  to 0.03  $\Omega\cdot cm$ , reaching a minimum at 2.7 %, and then gradually increased from 0.03 to 52.0  $\Omega\cdot cm$  at higher  $O_2/Ar+O_2$  gas concentration ratio. Based on XPS spectra analysis, the  $Sn\ 3d_{3/2}$  peak of Mn-doped  $SnO_2$  single layer shifted slightly from 486.40 to 486.58 and  $O_{1s}$  peak also shifted from 530.20 to 530.33 eV with increase the  $O_2/Ar+O_2$  concentration ratio. Therefore, the XPS spectra results indicate that a multiphase with SnO and  $SnO_2$  coexisted in the sputtered Mn-doped  $SnO_2$  monolayer film.

**Key words** Mn-doped  $SnO_2$ ,  $O_2/Ar+O_2$ , Carrier density, Energy band gap, Binding energy

## 혼합기체 $O_2/Ar+O_2$ 농도 변화가 Mn 도핑된 $SnO_2$ 투명전도막의 상 안정성에 미치는 영향

김태근, 장건익<sup>†</sup>

충북대학교 신소재공학과, 청주, 28644

(2021년 7월 26일 접수)

(2021년 7월 30일 심사완료)

(2021년 8월 6일 게재확정)

**요약** 550 nm 파장대에서  $O_2/Ar+O_2$  혼합기체 농도비가 0에서 7.9 %로 변화 시 Mn 도핑된  $SnO_2$  투명전도막의 투과율은 80.9에서 85.4 %로 밴드갭 에너지는 3.0에서 3.6 eV로 증가하였다. 비저항은  $O_2/Ar+O_2$  혼합기체 농도비가 0에서 2.7 %까지 증가 시 3.21  $\Omega\cdot cm$ 에서 0.03  $\Omega\cdot cm$ 으로 감소하다 이후 7.9 %로 증가 시에는, 52.0  $\Omega\cdot cm$ 으로 급격하게 상승하였다. XPS 분석결과 혼합기체  $O_2/Ar+O_2$ 에서  $O_2$  농도의 증가로  $Sn_{3d_{3/2}}$ 의 결합에너지가 486.40에서 486.58 eV로,  $O_{1s}$ 의 결합에너지도 530.20에서 530.34 eV로 조금 변화하였다. 따라서 스퍼터링 방법으로 제조한 Mn 도핑된  $SnO_2$  투명전도막에서  $O_2$  농도변화에 따라 SnO와  $SnO_2$  2개의 상이 공존하는 것을 확인하였다.

### 1. 서론

투명 전도성 산화물(Transparent conducting oxide: TCO) 박막은 태양전지, 평판 디스플레이, 유기 발광 다이오드(Organic light emitting diode: OLED), Low-E 유리, 스마트 윈도우(Smart window) 등을 포함한 광전자 분야에서 핵심 물질로 사용되고 있으며 현재 유용한 TCO 재료로는  $SnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZnO$ 가 있다[1-4]. 이중에서도 많은

관심을 갖는  $SnO_2$ 는 결정 내부에 산소 공공(Oxygen vacancy) 등의 결함으로 인해 n-type 산화물 반도체 특성을 나타내고, 극성 패턴 형성 시 식각이 어렵고 저항이 높은 단점이 있는 반면 가격이 저렴하고 내화학성, 내열성이 우수하며, 3.6 eV 이상의 넓은 밴드 갭으로 인해 특히 가시광선 대역에서 높은 투과율을 나타내고 있다. 그러나 전기전도도에서 ITO에 비해 캐리어 이동도는 높지만 반면 캐리어 농도가 매우 낮다는 문제점이 있다. 따라서 낮은 전기전도도를 향상시키기 위해 Sb, Fe, F, Ta, Mn 등과 같은 불순물을 도핑하는 화합물 반도체 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중에서도 Mn은 이온

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: gejang@chungbuk.ac.kr

상태일 때의 이온 반경이 Mn<sup>2+</sup>의 경우 0.66 Å, Mn<sup>3+</sup>은 0.645 Å으로 Sn<sup>4+</sup>의 0.69 Å 보다 작아 타 불순물들, 즉 Sb<sup>5+</sup>(0.60 Å), Fe<sup>2+</sup>(0.78 Å), Ta<sup>5+</sup>(0.64 Å)에 비해 쉽게 치환이 일어날 수 있다[5-9]. 불순물에 의한 도핑은 Moss-Burstein 이론에 의하면 에너지 밴드갭이 넓어져 궁극적으로 캐리어 농도가 증가한다고 설명하고 있다[10,11].

Lee 연구팀에 따르면 스파터링 공정으로 제작한 Mn(2.59 wt.%) -doped SnO<sub>2</sub>/Ag/Mn(2.59 wt.%) -doped SnO<sub>2</sub> 다층막은  $7.35 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 낮은 비저항과 550 nm 파장대에서 86 % 이상의 높은 투과율을 보고하였다[12].

하지만 SnO<sub>2</sub> 투명전도막의 특성 상 전기전도도와 투과율은 필름 증착시의 공정조건에 따라 쉽게 변화되며 특히 스파터링 공정 시 O<sub>2</sub>/Ar+O<sub>2</sub>의 혼합 가스를 사용함으로써 투명전도막의 특성과 재현성 확보가 상당히 어려운 상태이다. 현재까지의 대부분의 연구는 투명전도성 산화물과 전극 물질 자체 개발과 두께 제어에 관한 특성 평가에 그치고 있으며 이에 반해 증착 시 분위기 기체의 농도변화에 따른 상 안정성 연구는 거의 전무한 상태이다.

본 연구에서는 증착공정에서 중요한 공정변수인, Ar과 O<sub>2</sub> 혼합기체의 농도를 변화하며 Mn(2.59 wt.%) -doped SnO<sub>2</sub> 투명전도막의 광과 전기적 특성이 상의 안전성과의 연관관계를 체계적으로 조사하고자 하였다. 먼저 상온에서 RF 스파터링 방식으로 PET 기판 위에 Mn(4.04 wt.%) 첨가된 SnO<sub>2</sub> 단일막을 제조한 후 O<sub>2</sub>/Ar+O<sub>2</sub>의 가스비율을 0~7.9 % 조절하며 투과율, 비저항, 캐리어 밀도, 에너지 밴드갭 등을 측정하였고 이후 XPS를 통한 상의 안정성 여부를 조사하였다.

## 2. 실험 방법

혼합가스 O<sub>2</sub>/Ar+O<sub>2</sub>의 농도비율을 0~7.9 % 조절하며 PET기판 위에 Mn(2.59 wt.%) 첨가된 SnO<sub>2</sub> 단일막을 스파터링 방식으로 제조하였다. 먼저 50 μm 두께의 PET 기판을 챔버에 넣고 저 진공 펌프(Rotary vane pump)와 고진공 펌프(Turbo molecular pump)를 사용하여 초기진공도를  $6.0 \times 10^{-6}$  Torr를 유지하였다. 이후 Ar 35 sccm, O<sub>2</sub> 0~3 sccm을 흘려 O<sub>2</sub>/Ar+O<sub>2</sub> 비율을 0~7.9 %로 변화하며 작업 진공  $3 \times 10^{-3}$  Torr에서 Mn(2.59 wt.%) -SnO<sub>2</sub> 타겟을 사용, Mn-SnO<sub>2</sub>/PET 막을 증착하였다. Mn-SnO<sub>2</sub> 박막의 두께는 40 nm였다. 단일막의 굴절률과 소멸계수 측정은 일립소미터(Elli-SE)를, 막의 투과율과 반사율은 UV-VIS 분광광도계(KONICA MINOLTA, CM-3600d)를 이용하였다. 캐리어농도와 홀이동도, 비저항은 홀 측정장비(HMS 3000, Ecopia) 장비를 사용하였으며 이외에도 O<sub>2</sub>에 따른 원소 성분의 바인딩에너지 변화 여부는

XPS(Ulvac-PHI Inc., Quantera-II)를 통해 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Figure 1은 400에서 700 nm 파장대역에서 측정된 O<sub>2</sub>/Ar+O<sub>2</sub> 농도변화에 따른 Mn-SnO<sub>2</sub> 단층막의 굴절률 값이다. Figure 1에서 제시한 바와 같이 Mn-SnO<sub>2</sub> 단일막의 굴절률은 파장대역이 400에서 700 nm으로 증가함에 따라 체계적으로 감소하였다. 550 nm 파장대를 기준 시 O<sub>2</sub> 농도변화에 따른 굴절률은 2.12~2.03으로 점차 감소하였고, O<sub>2</sub> 농도가 증가 시에는 SnO<sub>2</sub>의 이론적 굴절률인 2.0에 근접하였다.

Figure 2는 실제 제작한 Mn-SnO<sub>2</sub>(40 nm) 단일막의 O<sub>2</sub>/Ar+O<sub>2</sub> 비율 변화를 통해 측정된 투과율, 반사율 스펙트럼 결과이다. Table 1은 O<sub>2</sub>/Ar+O<sub>2</sub>에 따른 550 nm 파장대에서 Mn-SnO<sub>2</sub>(40 nm) 단일막의 투과율과 반사율 실험 결과이다. O<sub>2</sub>/Ar+O<sub>2</sub> 비율이 0에서 5.4 %로 증가 시에 투과율은 78.5 %에서 84.3 %로 상승하다가 이후

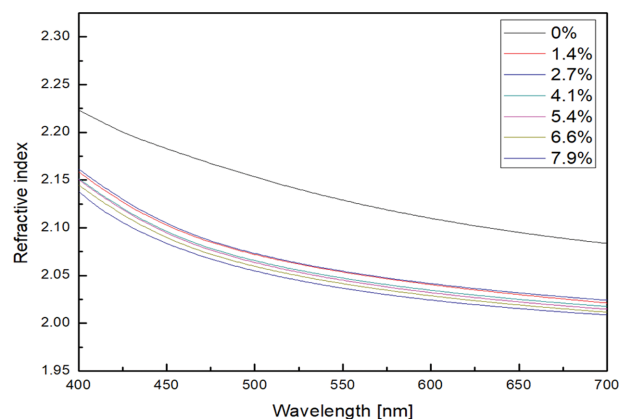


Fig. 1. Refractive indices of Mn-SnO<sub>2</sub> monolayer film on Si wafer with different O<sub>2</sub>/Ar+O<sub>2</sub> concentrations.

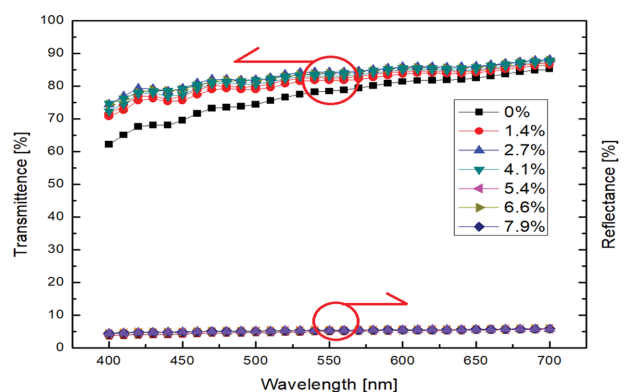


Fig. 2. Experimentally measured transmittance and reflectance spectra of Mn-SnO<sub>2</sub> (40 nm) monolayer films with different O<sub>2</sub>/Ar+O<sub>2</sub> concentrations.

Table 1  
Experimentally measured  $Tr_{550nm}$  and  $R_{550nm}$  of Mn-SnO<sub>2</sub> (40 nm) mono layer films with different O<sub>2</sub>/Ar+O<sub>2</sub> concentrations

O <sub>2</sub> /Ar+O <sub>2</sub> concentration (%)	transmittance @ 550 nm (%)	reflectance @ 550 nm (%)
0	78.5	6.0
1.4	81.8	6.3
2.7	82.5	6.3
4.1	83.1	6.4
5.4	84.3	6.4
6.6	83.9	6.4
7.9	83.8	6.4

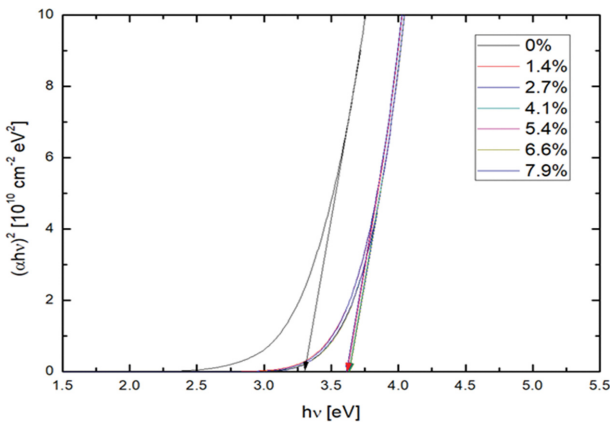


Fig. 3. Band gap energy of Mn-SnO<sub>2</sub> (40 nm) monolayer films with different O<sub>2</sub>/Ar+O<sub>2</sub> concentrations.

O<sub>2</sub>/Ar+O<sub>2</sub> 비율이 7.9%로 증가 시 83.8%로 약간 감소하는 경향을 보였다. O<sub>2</sub>/Ar+O<sub>2</sub> 가스 농도 비율이 5.4% 일 때 실제 제작한 Mn-SnO<sub>2</sub>(40 nm)/PET 막의 투과율은 84.3%로 0~7.9%의 O<sub>2</sub>/Ar+O<sub>2</sub> 농도비율에서 가장 높은 수치를 보였다.

분위기 가스 O<sub>2</sub>/Ar+O<sub>2</sub> 농도 비율이 투과율 상승에 미치는 영향을 알아보기 위해 밴드갭 에너지( $E_g$ )를 측정하였다. Figure 3은 O<sub>2</sub>/Ar+O<sub>2</sub>에 따른 밴드갭 에너지 측정 결과이다. O<sub>2</sub>/Ar+O<sub>2</sub> 비율에 따른 밴드갭 에너지 변화를 보면 O<sub>2</sub>/Ar+O<sub>2</sub> 비율이 증가 함에 따라 밴드갭 에너지도 증가하고, 투과율도 더불어 상승한 것으로 추정된다. 밴드갭 에너지와 광학적 특성의 관계식은 아래 식으로 정리할 수 있다[13,14].

$$(\alpha hv)^2 = B(hv - E_g)$$

$$\alpha = \ln \left[ \frac{(1-R)^2}{T} \right] \times \frac{1}{t}$$

위 식에서  $\alpha$ 는 흡수계수,  $h$ 는 플랑크상수,  $v$ 는 photon의 주파수,  $B$ 는 상수,  $E_g$ 는 밴드갭 에너지,  $T$ 는 투과율,  $R$ 은 반사율,  $t$ 는 막의 두께이다. 본 연구에서는 막의 두께가 40 nm로 일정하여, 이를 다시 정리하면,

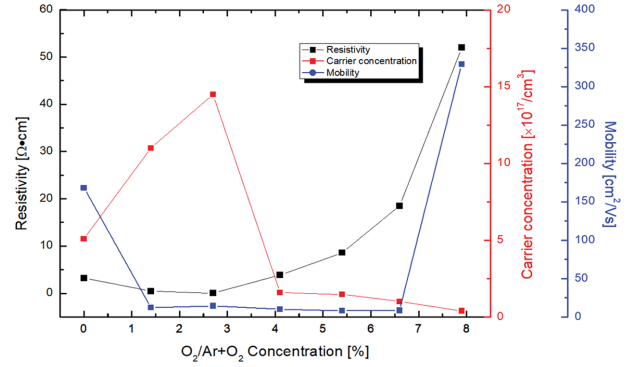


Fig. 4. The resistivity, carrier concentration and hall mobility of Mn-SnO<sub>2</sub> (40 nm) monolayer films with different O<sub>2</sub>/Ar+O<sub>2</sub> concentrations.

$$E_g \propto \frac{1}{\alpha}$$

$$\alpha \propto \frac{1}{T}, \frac{1}{R}$$

$$E_g \propto T, R$$

따라서 위 결과식을 통하여 투과율과 반사율은 밴드갭 에너지( $E_g$ )와 직접적인 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 본 실험에서는 O<sub>2</sub>/Ar+O<sub>2</sub> 농도 비율에 따른 밴드갭 에너지의 변화는 SnO<sub>2</sub> 상의 변화와 밀접한 관련성이 있다고 판단된다. 즉 O<sub>2</sub> 공급에 따라 산소결핍형인 SnO와 SnO<sub>2</sub> 2개의 상이 공존한다고 추측된다. 실제 SnO와 SnO<sub>2</sub>의 밴드갭 에너지는 2.9, 3.6 eV로 Mn 중량 비율 가진 Mn-SnO<sub>2</sub> 단일막을 XANES(X-ray Absorption Near Edge Structure)로 측정된 결과 SnO와 SnO<sub>2</sub>, 2개의 상이 모두 존재한다고 보고하였다[15,16]. 즉 증착공정에서 O<sub>2</sub>가 부족 시, O<sub>2</sub>의 결핍으로 인해 SnO<sub>2</sub> 상이 아닌 SnO 상으로 존재하게 되고 결국 SnO 상으로 인한 밴드갭 에너지, 즉 투과율에도 영향을 주는 것으로 판단된다.

Figure 4는 홀 측정 장비를 사용하여 Mn-SnO<sub>2</sub>(40 nm) 단일막의 비저항, 캐리어 농도, 홀 모빌리티 측정 결과이다. 캐리어 농도는 O<sub>2</sub>/Ar+O<sub>2</sub> 분위기 기체의 농도 비율이 0%에서 2.7%로 상승 시 2.7%의 최고치를 보인 후에 이후 점차 감소하는 경향을 보였다. 이에 반해 비저항은 캐리어 농도와 달리 O<sub>2</sub>/Ar+O<sub>2</sub> 기체농도 비율이 0에서 2.7%까지 3.21 Ω·cm에서 0.03 Ω·cm으로 감소하다 이후 7.9%로 증가 시에는, 52.0 Ω·cm으로 급격하게 상승하였다. O<sub>2</sub>/Ar+O<sub>2</sub> 농도비율이 2.7%일 때의 비저항은 0.03 Ω·cm, 캐리어농도는  $14.5 \times 10^{17}/cm^3$ , 홀 모빌리티는 14.4 cm<sup>2</sup>/Vs였다. 홀 모빌리티는 O<sub>2</sub>/Ar+O<sub>2</sub> 농도비율이 0과 7.9%에서 가장 높았지만 전체적으로는 낮은 수치를 보였다. O<sub>2</sub>/Ar+O<sub>2</sub> 농도 비율이 0%, 즉 O<sub>2</sub>를 첨가하지 않을 시에는 O<sub>2</sub> 결핍에 의해 n-type의 O<sub>2</sub> 공공이 발생해 SnO와 SnO<sub>2</sub> 2개의 상이 공존하고 결과

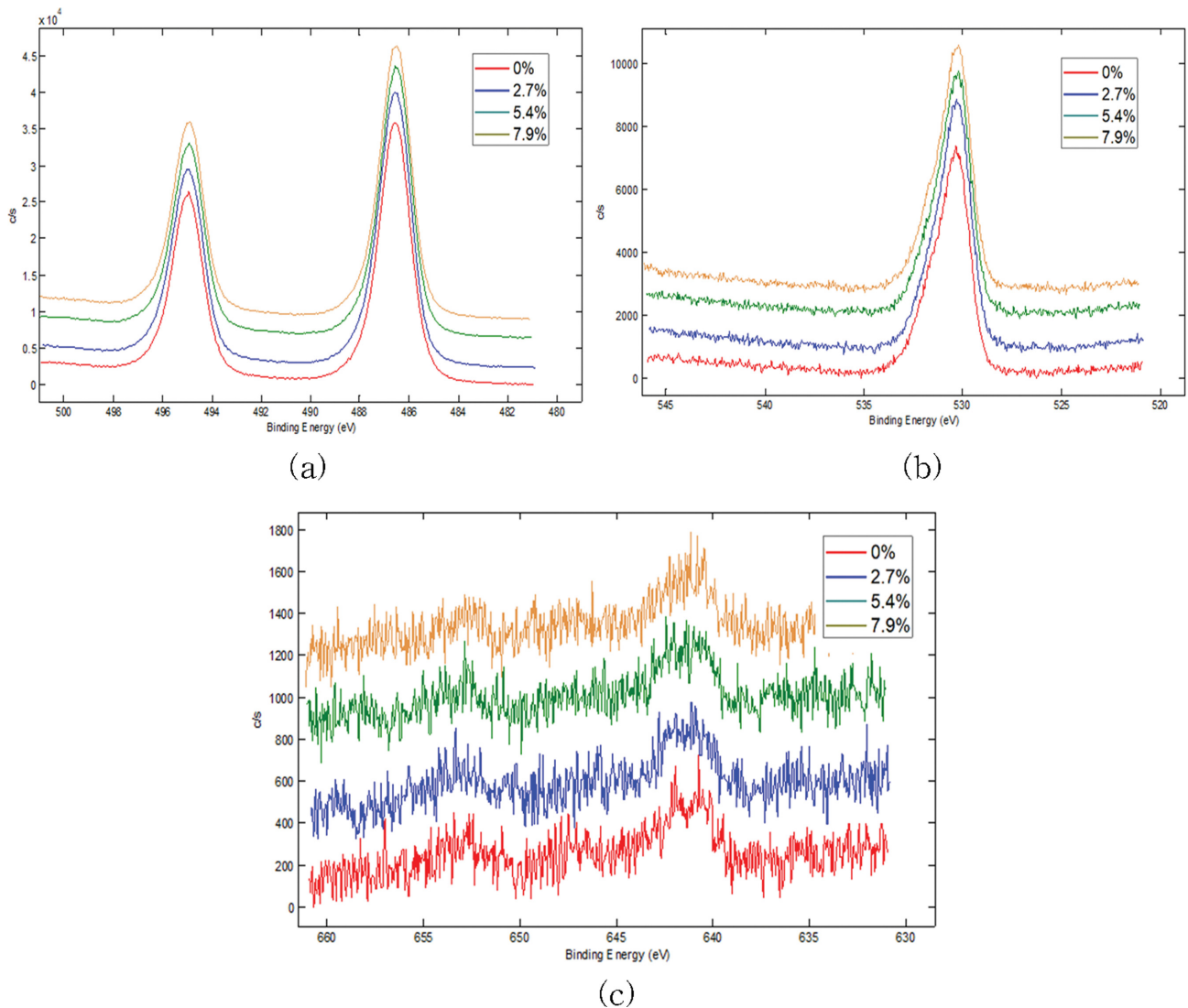


Fig. 5. Elemental binding energy spectra of Mn-SnO<sub>2</sub> monolayer films by XPS: (a) Sn<sub>3d</sub>, (b) O<sub>1s</sub> and (c) Mn<sub>2p</sub> peaks with increase of the O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) concentration rate.

적으로 캐리어 농도가 낮아져 비저항이 높아진 것으로 판단된다.

O<sub>2</sub>/Ar+O<sub>2</sub> 혼합기체에서 O<sub>2</sub> 농도에 따른 SnO<sub>2</sub> 상안정성을 알아보기 위해 XPS 분석을 실시하였다. Figure 5는 O<sub>2</sub>/Ar+O<sub>2</sub> 기체 농도 비율을 0%, 2.7%, 5.4% 그리고 7.89%의 분위기에서 증착한 Mn-SnO<sub>2</sub> 단일막의 주 성분인 Mn<sub>2p</sub>, Sn<sub>3d</sub>, O<sub>1s</sub>의 결합에너지 분석 결과이다. Mn<sub>2p</sub>의 XPS 피크 분석 결과, Mn<sub>2p</sub>의 결합에너지는 640.81에서 640.94 eV로 미소하게 변화하였으나 이는 Mn의 SnO<sub>2</sub> 도핑량(2.59 wt.%)이 상대적으로 적어 O<sub>2</sub> 농도 변화에 큰 영향을 주지 않은 것으로 판단되었다. 하지만 O<sub>2</sub> 농도 증가에 따라 Sn<sub>3d5/2</sub>의 결합에너지는 486.40에서 486.58 eV로 증가하였으며, 이는 Sn<sup>+2</sup>와 Sn<sup>+4</sup>의 Sn<sub>3d</sub> 준위 결합에너지 485.9와 486.6 eV를 각각 고려 할 시 괄목할 만한 상의 변화를 알 수 있었다. 이와 동일하게

O<sub>1s</sub>의 결합에너지도 O<sub>2</sub>/Ar+O<sub>2</sub> 기체의 농도 비 증가에 따라 530.20에서 530.34 eV로 약간 이동하였다. O-Sn<sup>+4</sup>의 결합에너지(530.5 eV)와 O-Sn<sup>+2</sup>의 결합에너지(530.5 eV)를 고려 시, O<sub>2</sub>/Ar+O<sub>2</sub> 혼합기체에서 스파터링 방식으로 증착된 Mn-SnO<sub>2</sub> 단일막에서는 SnO와 SnO<sub>2</sub> 2개의 상의 공존을 예측할 수 있으며 O<sub>2</sub> 농도의 증가는 SnO 상 보다 SnO<sub>2</sub> 상의 비율이 상대적으로 높아지는 것을 추론할 수 있다.

#### 4. 결론

혼합가스 O<sub>2</sub>/Ar+O<sub>2</sub>의 농도비율을 0~7.9% 조절하며 PET 기판 위에 Mn(2.59 wt.%) 첨가된 SnO<sub>2</sub> 단일막을 RF 스파터링 방식으로 제조하였다. 스파터링 시 공정 혼

합기체  $O_2/Ar+O_2$ 의 농도비에 따라 증착된 단일막의 투과율, 비저항, 에너지 밴드갭을 측정하여  $O_2$  농도 변화가 상형성에 미치는 영향을 체계적으로 조사하고자 하였다.  $Mn-SnO_2(40\text{ nm})$  단일막의 투과율은  $O_2/Ar+O_2$  가스 농도 비율이 5.4 %일 때  $Mn-SnO_2(40\text{ nm})/PET$  막의 투과율은 84.3 %로 가장 높은 수치를 보였다. 투과율 증가는 밴드갭 에너지가  $O_2$  첨가 전에는 3.3 eV에서,  $O_2$  첨가 후에는 3.6 eV까지 증가하였다.  $O_2/Ar+O_2$  가스 농도 비율이 2.7 %일 때 캐리어 농도는  $14.5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ , 비저항은  $0.03\ \Omega\cdot\text{cm}$  로 나타났다. XPS 분석결과  $O_2/Ar+O_2$  혼합기체에서 스퍼터방식으로 증착된  $Mn-SnO_2$  단일막에서는  $SnO$ 와  $SnO_2$  2개의 상이 공존하는 것을 알 수 있었으며  $O_2$  농도 증가 시  $SnO_2$  상의 비율은 상대적으로 높아졌다.

## 감사의 글

이 논문은 충북대학교 국립대학육성사업(2019) 지원을 받아 작성되었음.

## References

- [ 1 ] K. Cheng, J. Liu, R. Jin, J. Liu, X. Liu, Z. Lu, Y. Liu, X. Liu and Z. Du, "Surface microstructure evolution of highly transparent and conductive Al-doped ZnO thin films and its application in CIGS solar cells", *Appl. Surface Science* 409 (2017) 124.
- [ 2 ] M. Karakawa, T. Tokuno, M. Nogi, Y. Aso and K. Saganuma, "Silver nanowire networks as a transparent printable electrode for organic photovoltaic cells", *Electrochemistry* 85 (2017) 245.
- [ 3 ] J. Jang, B.G Hyun, S. Ji, E. Cho, B.W. An, W.H. Cheong and J.U. Park, "Rapid production of large-area, transparent and stretchable electrodes using metal nanofibers as wirelessly operated wearable heaters", *NPG Asia Materials* 9 (2017) e432.
- [ 4 ] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono and D.C. Paine, "Transparent conducting oxides for photovoltaics", *MRS Bull* 32 (2007) 242.
- [ 5 ] K. Rubenis, S. Populoh, P. Thiel, S. Yoon, U. Müller and J. Locs, "Thermo-electric properties of dense Sb-doped  $SnO_2$  ceramics", *Journal of Alloys and Compounds* 692 (2017) 515.
- [ 6 ] Y. Fu, N. Sun, L. Feng, S. Wen, Y. An and J. Liu, "Local structure and magnetic properties of Fe-doped  $SnO_2$  films", *Journal of Alloys and Compounds* 698 (2017) 863.
- [ 7 ] S.W. Lee, Y.W. Kim and H. Chen, "Electrical properties of Ta-doped  $SnO_2$  thin films prepared by the metal-organic chemical-vapor deposition method", *Applied Physics Letter* 78 (2001) 350.
- [ 8 ] S.N. Sujatha Lekshmy, V.S.N. Anitha, P.V. Thomas and K. Joy, "Magnetic properties of Mn-doped  $SnO_2$  thin films prepared by the sol-gel dip coating method for dilute magnetic semiconductors", *Journal of the American Ceramic Society* 97 (2014) 3184.
- [ 9 ] C.Y. Tsay and S.C. Liang, "Fabrication of p-type conductivity in  $SnO_2$  thin films through Ga doping", *Journal Alloys and Compounds* 622 (2015) 644.
- [ 10 ] J. Wang, W. Zhou and P. Wu, "Band gap widening and  $d^0$  ferromagnetism in epitaxial Li-doped  $SnO_2$  films", *Applied Surface Science* 314 (2014) 188.
- [ 11 ] A. Alhuthali, M.M. El-Nahass, A.A. Atta, M.A. El-Raheem, K.M. Elsabay and A.M. Hassanien, "Study of topological morphology and optical properties of  $SnO_2$  thin films deposited by RF sputtering technique", *Journal of Luminescence* 158 (2015) 165.
- [ 12 ] J.J. Lee, J.Y. Ha, W.K. Choi, Y.S. Cho and J.W. Choi, "Doped  $SnO_2$  transparent conductive multilayer thin film explored by continuous composition spread", *ACS Comb. Sci.* 17 (2015) 247.
- [ 13 ] A.Z. Moshfegh, R. Azimirad and O. Akhavan, "Optical properties and surface morphology of evaporated  $(WO_3)_{1-x}-(Fe_2O_3)_x$  thin films", *Thin Solid Films* 484 (2005) 124.
- [ 14 ] R. Azimirad, O. Akhavan and A.Z. Moshfegh, "The effect of heat treatment on physical properties of nanograined  $(WO_3)_{1-x}-(Fe_2O_3)_x$  thin films", *Vacuum* 85 (2011) 810.
- [ 15 ] A.M. Ganose and D.O. Scanlon, "Band gap and work function tailoring of  $SnO_2$  for improved transparent conducting ability in photovoltaics", *J. Mater. Chem. C* 4 (2016) 1467.
- [ 16 ] A.K. Sinha, P.K. Manna, M. Pradhan, C. Mondal, S.M. Yusuf and T. Pal, "Tin oxide with a p-n heterojunction ensures both UV and visible light photocatalytic activity", *RSC Adv.* 4 (2014) 208.