

	SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: http://www.saujs.sakarya.edu.tr		
	<u>Geliş/Received</u> 19-10-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 15-11-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.345140	

Kalay dioksit nano ince filmlerin üretimi ve morfolojik karakterizasyonu

Hilal Köse¹

ÖZ

Kalay dioksit (SnO_2) nanofilmler sol-jel yöntemi ile üretilen solların döndürerek kaplama cihazı ile paslanmaz çelik altlıklara kaplanmasıyla elde edildi. Sol çözeltileri üretilirken jelleştirici görevi gören tartarik asit stabilizör olarak kullanıldı. Stabilizör katkılı ve katkısız sol ile üretilen nanofilmlerin yanı sıra yaşlandırmanın tane boyutuna etkisini göstermek amacıyla tartarik asit içeren solün yaşlandırılması ile de SnO_2 film kaplamaları yapıldı. SnO_2 filmlerinin morfolojileri, yapısı, kristal ve tane boyutu incelenerek tartarik asit stabilizörünün tane büyüklüğü ve morfoloji üzerine etkisi araştırıldı. Nanofilmlerin yüzey özelliklerinin karakterizasyonu için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM); kristal yapının incelenmesi ve kristal boyutunun hesaplanması için X-ışını kırınımı (XRD) analizi yapıldı.

Anahtar Kelimeler: Kalay dioksit nanofilmler, sol-jel prosesi, morfolojik analiz, tartarik asit stabilizörü, yaşlandırma

Production and morphological characterization of tin dioxide nano thin films

ABSTRACT

Tin dioxide (SnO_2) nanofilms were obtained by coating the sols produced by the sol-gel method on stainless steel substrates with a spin coating device. Tartaric acid which acts as a gelation agent were used as a stabilizer in the production of sols. In addition to the nanofilms produced with and without stabilizer addition, SnO_2 film coatings were also performed with an aging process involving tartaric acid to demonstrate the effect of aging on grain size. The morphology, structure, crystal and grain size of SnO_2 nanofilms were investigated and the effect of tartaric acid stabilizer on grain size and morphology was investigated. Scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) for the characterization of surface properties of nanofilms, and also X-ray diffraction (XRD) analysis for the examination of the crystal structure and the calculation of the crystal size were performed.

Keywords: Tin dioxide nanofilms, sol-gel process, morphological analysis, tartaric acid stabilizer, aging.

¹ Sakarya Üniversitesi - hkose@sakarya.edu.tr

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

SnO₂ yüksek geçirgenliğe, mekanik ve kimyasal kararlılığa sahip n-tipi bir yarıiletkenidir. SnO₂ örgüsündeki dokular arasında bulunan boşluklar ile ilişkili olan ve stokiyometrik olmayan karakter, geniş optik bant aralığı (3,6 eV) ile yüksek n-tipi iletkenliğe ve yüksek optik geçirgenliğe sebep olmaktadır [1, 2, 3]. Bu özelliklere sahip olması sebebiyle SnO₂ birçok uygulama alanında en yaygın kullanılan yarıiletken oksitlerden biri olmuştur. Özellikle, kaplandığında yaklaşık % 95 oranında yüksek şeffaflık gösteren kalay dioksit ince filmlerin kullanım alanı oldukça geniştir [4]. Pil uygulamalarında anot malzemesi olarak [5], yanıcı olmayan gazların belirlenmesinde katı-hal gaz sensörleri olarak [6] ve güneş pillerinde şeffaf elektrot ve tampon tabakası olarak [7] sıkça kullanılmasının yanı sıra zararlı emisyonların kontrolü için katalizör olarak [8] da kullanılmaktadır.

Çeşitli malzemelerin nanoyapılı olarak üretimi malzemelerin fiziksel, optik, magnetik özellikleri gibi birçok özelliğini etkileyerek bahsi geçen uygulama alanlarında birçok avantaj sağlamaktadır. Tanecik boyutu nano boyutlara ulaştıkça yüzey alanı artmakta ve birbiriyle etkileşimi artan daha aktif malzemeler elde edilmektedir. Bu sebeple nanoboyutta üretim tercih edilmekte ve amaçlanmaktadır [9]. Nanoboyutlu SnO₂ malzemeler farklı üretim yöntemleriyle elde edilebilir. İnce filmlerin özellikleri de büyük ölçüde bu hazırlama metotlarına dayanmaktadır. Bunun sonucu olarak çok çeşitli depozisyon teknikleri araştırılmıştır. Bu teknikler arasında kimyasal buhar depozisyonu [10], sprej pirolizi [11], elektron ışın buharlaştırma [12], püskürtme [13], sol-jel döndürerek [14] ve daldırarak kaplama [15] metotları sayılabilir. Bu tekniklerden biri olan sol-jel yöntemi düşük maliyetli olması, düşük sıcaklıklarda uygulanabilmesi ve üretilen madde stokiyometrisini hassas bir şekilde kontrol edebilmesi gibi avantajlar sunar [16]. Hazırlanan ince filmlerin elektrot ve sensör uygulamaları gibi alanlarda kullanımı ise uygun depozisyon tekniği ile çatlaksız ve homojen bir yapıda üretilebilmelerini gerektirir. Örneğin; nanoyapılı elektrot malzemeleri, yüksek güce sahip, yüksek kapasiteli ve yüksek emniyet gerektiren şarj edilebilir lityum pillerle ilgili araştırmaların merkezinde yer almaktadır. Nanoyapılı elektrot malzemelerin hacimli (bulk) muadillerine kıyasla

daha yüksek kapasite ve daha yüksek hız kabiliyeti sağlaması, aşırı potansiyeli azaltarak elektrot yüzeyinde daha hızlı reaksiyon kinetiğine izin vermesi yüksek yüzey alanına atfedilebilir [17]. Sonuç olarak, nano boyutlarda sentezlenen SnO₂ filmleri anot uygulamaları gibi birçok alanda bu tür avantajlar sağlar.

Bu çalışmada, SnO₂ ince film nanokaplamalar sol-jel döndürerek kaplama yöntemiyle üretilmiş ve tartarik asit de stabilizör olarak kullanılmıştır. İnce film morfolojileri, yapısı ve kristal boyutu tartarik asit ilaveli ve ilavesiz olarak; ayrıca yaşlandırmanın bu parametrelere etkisi de incelenerek araştırılmıştır. Bilindiği kadarıyla, tartarik asidin SnO₂ ince film üretiminde kullanıldığı ve nanofilm yapısı ile morfolojisi üzerine etkisini inceleyen bu tür bir çalışma bulunmamaktadır. İnce film morfolojisi SEM ve AFM ile kristal yapısı ve boyutu ise XRD analizi yapılarak incelenmiştir.

2. DENEYSEL KISIM (EXPERIMENTAL PART)

Çalışmalarda önce, 0,01 mol kalay(IV) asetat (Sn(CH₃COO)₄) magnetik karıştırıcı yardımıyla 30 mL saf etanolde karıştırılarak çözündürülmüştür. Solüsyon süspansiyon haline geçtiğinde ortama stabilizör olarak 1:1 mol oranında L-(+)-tartarik asit (C₄H₆O₆) ilave edilmiştir. Ardından reaksiyon başlatıcı olarak sulu NH₃ (%25) çözeltisi ilave edilmiştir. Bu işlemin sonunda koloidal ve stabil halde sol elde edilmiştir. Aynı üretim yöntemi ile tartarik asit ilave etmeden başka bir sol daha hazırlanmıştır. Üretilen sollerden üç farklı film kaplaması yapılmıştır. Bunlardan birincisi tartarik asit ilavesiz, ikincisi tartarik asitli ve üçüncüsü ise tartarik asitli solün bir gün yaşlandırılmasıyla elde edilen sollerden üretilmiştir. Bu ince filmler döndürerek kaplama yöntemiyle 3000 rpm hızda ve 30 saniye süre ile paslanmaz çelik altlıklar üzerine kaplanarak hazırlanmıştır. İstenilen kalınlığa ulaşmak için bu proses beş defa tekrarlanmıştır. Kaplanan filmler her defasında 100 °C sıcaklıkta hava atmosferinde kurutulmuştur. Son kaplama ve kurutma işleminin ardından 1 °C/dakika ısıtma hızı ile 350 °C de yarım saat süreyle ön kalsinasyon yapıldıktan sonra aynı ısıtma hızıyla sıcaklık 550 °C'ye çıkarılarak hava atmosferinde 2 saat süre ile kalsine edilmiştir.

Üretilen SnO₂ filmlerin yüzeyi taramalı elektron mikroskobu (SEM, JEOL-JSM 6060LV) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM NT-MTD NTEGRA Probe NanoLaboratory, NTEGRA P9) ile incelenmiştir. Filmlerin kristal yapısı ise Rigaku D/MAX/2200/PC model XRD cihazı ile (CuK α radyasyonu $\lambda = 1,54050 \text{ \AA}$, 1 °/dakika tarama hızı) ile analiz edilmiştir. Üretilen filmlerin yapısını belirlemenin yanı sıra kristal boyutu Scherrer formülü ile hesaplanmıştır.

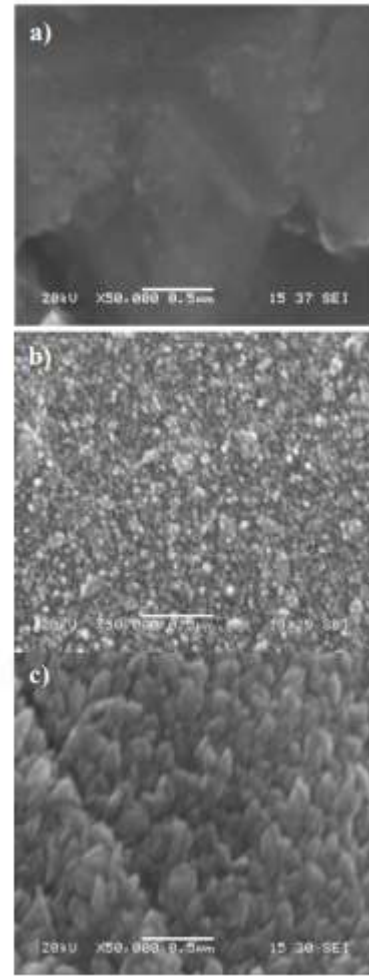
3. SONUÇLAR ve TARTIŞMA (RESULTS and DISCUSSION)

Bu çalışmada, sol-jel tekniği uygulanırken kalay (IV) asetat prekürsörü kullanılmıştır. Genellikle başlangıç maddesi olarak kolay uygulanabilir ve ucuz olan kalay klorürler (SnCl₄ ya da SnCl₂) tercih edilmesine rağmen klorür iyonlarının uzaklaştırılması zor olmakta, kalan klorür iyonları filmlerin yüzey ve elektriksel özelliklerini etkilemektedir. Bu etkiler arasında, materyale rastgele n-tipi doplama, sensör hassasiyetlerinin modifikasyonu, partiküller arasında aglomerasyon ve daha yüksek sinterleme sıcaklıkları gibi negatif etkiler sayılabilir [18]. Bu sebeplerden dolayı Sn(CH₃COO)₄ prekürsör olarak tercih edilmiş ve sol-jel metodu uygulamasında kullanılmıştır.

Tartarik asit beyaz kristaller halinde bulunan diprotik organik bir asittir ve bu tür çalışmalarda stabilizör [21] ve jelleştirme ajanı [22] olarak kullanılmıştır. Hagemeyer ve arkadaşları Pechini metodu ile farklı prekürsörler ve jelleştirici maddeler ile SnO₂ sentezleyerek BET ile karşılaştırmalı yüzey alanı çalışması yapmıştır. Bu grup, çalışmalarında Sn(CH₃COO)₄ prekürsörü ile diğer jelleştiricilerin yanı sıra tartarik asidi de kullanarak SnO₂ toz üretmiş ve tartarik asit eklenen numunenin en yüksek yüzey alanına sahip olduğunu belirlemiştir [20]. Daha yüksek yüzey alanı daha küçük tane boyutu anlamına geldiği için tartarik asidin sol-jel metoduyla nanoyapılı malzeme üretiminde kullanışlı olacağı belirlenmiştir.

Deneysel aşama kısmında bahsi geçen üç farklı solden kaplanarak hazırlanan SnO₂ ince filmlerin SEM görüntüleri Şekil 1'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil 1(a) jelleştirici katılmayan, 1(b) tartarik asit ilaveli ve 1(c) tartarik asitli olup

yaşlandırma yapılan sollere ait ince filmlerin yüzey morfolojilerini farklı büyütme oranlarında göstermektedir.



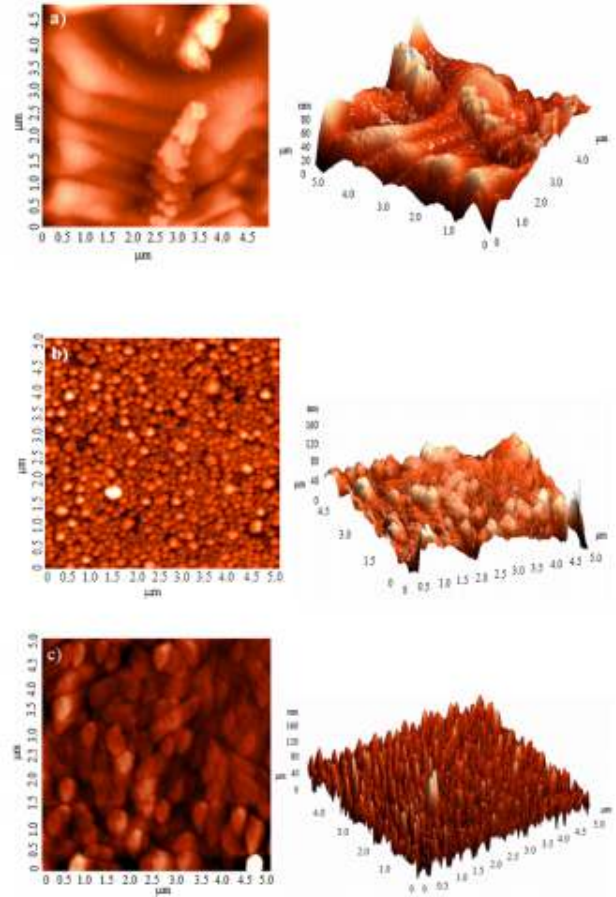
Şekil 1. (a) Stabilizör katılmayan, (b) tartarik asit ile stabilize edilen (1: 1 [Sn] / [C₄H₆O₆]) çözeltinin ve (c) b'deki çözeltinin yaşlandırma sonrası kaplanmasıyla üretilen SnO₂ nano ince filmlerin SEM mikrografları (SEM micrographs of SnO₂ nano thin films produced by coating with (a) no stabilizer, (b) 1:1 [Sn]/[C₄H₆O₆] solution stabilized with tartaric acid (c) after aging of the solution in b.)

Şekil 1(a)'daki SEM görüntülerinden görüldüğü gibi, tartarik asit ilavesi yapılmayan birinci solden elde edilen SnO₂ filmi homojen olmadığı gibi kaba tanecikli bir yapıya sahiptir. Yapıda aglomerasyona uğramış partiküllerden oluşan düzensiz bir yapı görülmektedir. Tartarik asit ilavesi ile elde edilen sol ile kaplanarak üretilen SnO₂ filmin ise stabilizörün etkisiyle daha küçük nanoboyutlu taneciklere sahip olduğu Şekil 1(b)'de görülmektedir. 1:1 mol oranında tartarik asit ile muamele edilen bu numune homojen yapılı ve çok ince taneciklerden oluşan bir morfoloji sunmaktadır. Tartarik asit ile stabilize edilen numunenin 24 saat süreyle yaşlandırılması sonucu elde edilen sol ile kaplanarak üretilen SnO₂ ince

filmin tanecik boyutunda ise bir büyüme ve kabalaşma gözlemlenmektedir (Şekil 1c). Yaşlandırma tane boyutunu büyütürken homojen dağılımlı kalay oksit tanecikleri arasında aglomerasyona sebebiyet vermektedir. Her bir numune için elde edilen SEM görüntülerinden görüldüğü gibi SnO₂ ince filmlerin yüzeyinde çatlak oluşumu meydana gelmemiştir. Sonuç olarak, birçok uygulama alanında kullanıma imkan sağlayacak morfoloji elde edilmiştir.

SnO₂ ince filmlerin yüzey morfolojisi ve pürüzlülüğü AFM ile de incelenmiştir. SnO₂ ince filmlerine ait iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri Şekil 2'de verilmektedir. Tartarik asit ilavesiz sol ile kaplanarak üretilen SnO₂ ince filmlerin morfolojisi ise Şekil 2(a)'da görülmektedir. AFM yüzey görüntüsü incelendiğinde, bu numunenin daha kaba taneciklere ve oldukça pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu açıkça görülmektedir. Aglomerasyona uğrayan tanecikler yüzeyin homojenliğini bozmaktadır. Aynı zamanda AFM sonuçları SEM görüntüsüyle uyumlu bir morfoloji sağlamıştır. 3D görüntüsünde ise film pürüzlülüğünün en fazla 80 nm olduğu ve yer yer değişkenlik gösterdiği görülmektedir.

Şekil 2(b)'de ise tartarik asit ilavesi ile üretilen solden elde edilen SnO₂ ince filmlerin AFM görüntüsü verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, küresel ve oldukça homojen dağılımlı nanopartiküllerden oluşan bir morfoloji elde edilmiştir. Bu numuneye ait 3D AFM görüntüsü incelendiğinde ise mezoporlar içeren yapının yüzey pürüzlülüğünün 40 nm civarında ve homojen dağılımlı olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, tartarik asit yapıyı iyileştirerek daha küçük tane boyutlarına sahip daha düzenli bir film yapısı sağlamıştır. Ayrıca, mezoporöz SnO₂ yapısı, geniş yüzey alanı ve birbirine bağlı gözenekleri sebebiyle boya adsorbanları, lityum iyon piller ve süperkapasitörler gibi bir dizi uygulama alanında kullanım potansiyeli taşımaktadır, dolayısıyla bu yapı aranan bir özelliktir [21].



Şekil 2. (a) Stabilizör katılmayan, (b) tartarik asit ile stabilize edilen (1: 1 [Sn] / [C₄H₆O₆]) çözeltinin ve (c) b'deki çözeltinin yaşlandırma sonrası kaplanmasıyla üretilen SnO₂ nano ince filmlerin AFM 2D ve 3D mikrografları (2D and 3D AFM micrographs of SnO₂ nano thin films produced by coating with (a) no stabilizer, (b) 1:1 [Sn]/[C₄H₆O₆] solution stabilized with tartaric acid (c) after aging of the solution in b.)

Şekil 2(c) ise tartarik asitli ve 24 saat yaşlandırma sonucu elde edilen sol ile kaplanarak üretilen SnO₂ ince filmlerin AFM görüntüsünü vermektedir. Yaşlandırma sonucu nanopartiküller arasında bir kaynaşma ve dolayısıyla büyüme gözlenmiştir. SEM görüntüsü ile de uyumlu olan bu sonuç 3D görüntüsünde daha fazla yüzey pürüzlülüğüne sebep olmuştur. Fakat poröz yapı varlığını sürdürmektedir.

Üretilen ince filmlerin kristal yapısını karakterize etmek için XRD analizi uygulanmıştır. XRD verilerinden faydalanarak kristal boyutunun hesaplanmasını sağlayan Scherrer denklemi ile de ince filmi oluşturan SnO₂ partiküllerinin kristal boyutu maksimum şiddet gösteren (110) düzlemine göre belirlenmiştir. Aşağıda verilen denklemde t kristal yapının tane boyutunu vermektedir. Burada, x-ışınının dalga boyu λ , yarı yükseklikteki tam genişlik veya XRD pikinin

integral genişliği (FWHM-full width at half maximum) β , ve Bragg açısı θ_β olmaktadır. K değeri ise şekil faktörü olup küresel partiküller için bu değer 0,9 olarak kabul edilir.

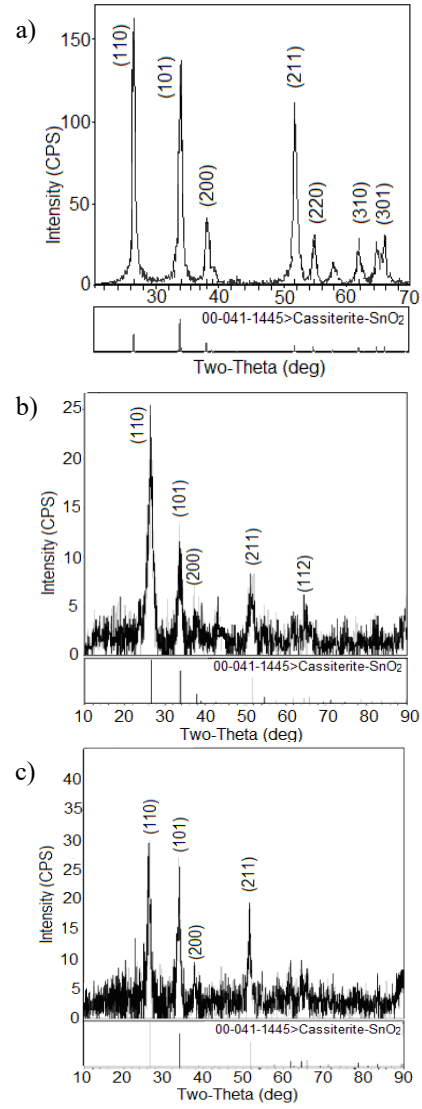
$$t = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta_\beta} \quad (1)$$

Tablo 1'de SnO₂ ince film numunelerine ait kristal boyutları verilmektedir. En büyük kristal boyutu tartarik asit ilave edilmeyen sol ile kaplanan SnO₂ film numunesinden; en küçük kristal boyutu ise tartarik asitli ve yaşlandırma yapılmayan sol ile kaplanarak hazırlanan SnO₂ ince filminden elde edilmiştir. En küçük boyutu veren tartarik asitli numuneye yaşlandırma yapılmaya kristal boyutunda artış gözlenmiştir.

Tablo 1. SnO₂ ince filmlerine ait Scherrer denklemi ile hesaplanan kristal boyutları (The crystallite size of SnO₂ thin films, which calculated by Scherrer equation.)

SnO ₂ ince film numuneleri	Tartarik asitsiz	Tartarik asitli	Yaşlandırma yapılan
Kristal boyutu, nm	55	10	22

SnO₂ ince filmlerin XRD analizi Şekil 3'de verilmektedir. Sırasıyla Şekil 3(a) stabilizör katkısız, (b) tartarik asit katkılı ve (c) tartarik asitli ve yaşlandırma yapılan solden kaplanarak üretilen SnO₂ ince filmlerin XRD analizini göstermektedir. Her üç numune için de elde edilen XRD pikleri sadece 00-041-1445 JCPDS kart numarasına sahip SnO₂ kassiterit kristal yapısına ait olup herhangi bir safsızlığa dair kristal piki görülmektedir. Tartarik asitsiz solden elde edilen SnO₂ filminin XRD sonucu hiçbir tercihli çekirdeklenme göstermemektedir. En baskın pik (110) düzlemine ait olmak üzere (101) ve (211) düzlemlerine ait piklerin şiddeti de yüksektir. Piklerin şiddeti ve çok keskin olması kararlı kristal yapının oluştuğunu göstermektedir. Piklerin keskinliği tane boyutu hakkında da bilgi sağlamaktadır Kristal yapı amorflaştırıkça, daha geniş ve keskinliği daha düşük pikler elde edildiğinden kristal boyutunun daha küçük nanoboyutlara ulaştığı anlaşılmaktadır [22].



Şekil 3. (a) Stabilizör katılmayan, (b) tartarik asit ile stabilize edilen (1: 1 [Sn] / [C₄H₆O₆]) çözeltinin ve (c) b'deki çözeltinin yaşlandırma sonrası kaplanmasıyla üretilen SnO₂ nano ince filmlerin XRD difraktogramları (XRD diffractograms of SnO₂ nano thin films produced by coating with (a) no stabilizer, (b) 1:1 [Sn]/[C₄H₆O₆] solution stabilized with tartaric acid (c) after aging of the solution in b.)

Şekil 3(b)'de görüldüğü gibi en düşük şiddet gösteren en geniş pikler tartarik asit ilavesi ile üretilen ince filmde elde edilmiştir. Dolayısıyla, elde edilen bu sonuçla da uyumlu olarak, bu SnO₂ ince filmin daha küçük kristal boyutuna sahip olduğu Scherrer denkleminde hesaplanarak elde edilmiştir. Ayrıca, tartarik asitli çözeltiden elde edilen SnO₂ filminin XRD kırınım grafiğinde (Şekil 3(b)) SnO₂ ağırlıklı olarak (110) yönünde tercihli çekirdeklenme ve büyüme göstermiştir. Buradan hareketle, bu ince film numunesi için nanotanelerin (110) düzlemi yönünde kristallendiği sonucu çıkarılabilir.

Şekil 3(c)'de yaşlandırma yapılan sol ile hazırlanan SnO₂ ince filmin (110), (101) ve (211)

düzlemlerinde tercihli büyüme göstermesi ve nano SnO₂ aglomerasyonu ile kristal boyutunda görülen artış (Tablo 1) yaşlandırma işleminin sonucu olarak meydana gelmiştir. XRD analiz sonuçları değerlendirildiğinde tüm numuneler için en baskın kristal düzlemi (110) olmuştur. Ayrıca Tablo 1’de görülen ve Scherrer denklemi ile hesaplanan kristal boyutları ile XRD piklerinin şiddeti ve genişliği incelendiğinde sonuçların uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Kristal boyutu en küçük bulunan tartarik asitli numune ile üretilen SnO₂ ince filmin XRD pik şiddetleri (Şekil 3(b)) en düşük seviyede olup tartarik asitsiz numuneninki (Şekil 3(a)) maksimum seviyededir.

4. SONUÇ (CONCLUSIONS)

SEM, AFM ve XRD sonuçları incelendiğinde, SEM ve AFM ile belirlenen morfoloji ve tane boyutu, XRD paternleri ve bu verilerden hesaplanan kristal boyutları ile uyumlu sonuçlar vermiştir. Tartarik asit ile stabilize edilen sol ile kaplanarak elde edilen SnO₂ ince filmi 10 nm boyutlarında çok ince küresel partiküllerden oluşmaktadır. Elde edilen SnO₂ ince filmin yüzeyi ise homojen ve mezoporöz özellikte olup pürüzlülüğü düşüktür. Ayrıca (110) kristal düzleminde tercihli çekirdeklenme göstermiştir. Polikristal özellik gösteren kristal yapıdan ziyade tek kristal yapının elde edilmesi daha düzenli yapıda, kaliteli malzeme üretimini sağlamaktadır. Dolayısıyla, bu tür malzemeler uygulamalarda daha verimli sonuçlar sağlamaktadır. Film kaplamasında kullanılan solün yaşlandırılmasıyla SnO₂ partikülleri arasında aglomerasyonla büyüme gözlemlenerek tane boyutu artmıştır. Buradan sonuçla, 1:1 mol oranında Sn(CH₃COO)₄ ve tartarik asit ile hazırlanan solün 24 saat yaşlandırılması sonucu ince film üretimi morfoloji ve nanomateryal üretimi açısından fayda sağlamamaktadır. Tartarik asit ile stabilize edilmeyen solden üretilen SnO₂ film yapısı daha iri partiküllerden oluşmakta ve film yüzeyinin homojenliği bozulmaktadır.

Sonuç olarak, kullanışlı ve daha az masraflı bir proses olan sol-jel yöntemiyle hazırlanan ve tartarik asit ile jelleştirilerek stabilize edilen solden döndürerek kaplama yoluyla üretilen nanoboyutlu, homojen, çatlaksız SnO₂ ince filmlerin sensörler, güneş pilleri ve lityum iyon piller gibi ince film elektrot uygulamalarında kullanılmaya uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] D. Y. T. Martinez, R. C. Perez, G. T. Delgado, O. Z. Angel, “Undoped tin oxide thin films obtained by the sol gel technique, starting from a simple precursor solution”, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 22, pp. 684, 2011.
- [2] M. N. Romyantseva, O. V. Safonova, M. N. Boulova, L. I. Ryabova, A. M. Gas’kov, “Dopants in nanocrystalline tin dioxide”, *Russ. Chem. Bull.*, vol. 52, no.6, pp.1217-1238, 2003.
- [3] G. Faglia, C. Baratto, G. Sberveglieri, “Adsorption effects of NO₂ at ppm level on visible photoluminescence response of SnO₂ nanobelts” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, pp. 011923, 2005.
- [4] K. Nose, A.Y. Suzuki, N. Oda, M. Kamiko, Y. Mitsuda, “Oxidation of SnO to SnO₂ thin films in boiling water at atmospheric pressure”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, pp. 091905-1-091905-4, 2014.
- [5] H. Köse, A.O. Aydın, H. Akbulut, “Sol-gel preparation and electrochemical characterization of SnO₂/MWCNTs anode materials for Li-ion batteries”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 275, pp. 160-167, 2013.
- [6] G. Korotcenkov, S. D. Han, B. K. Cho, V. Brinzari, “Grain size effects in sensor response of nanostructured SnO₂- and In₂O₃-based conductometric thin film gas sensor”, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 34, no.1-2, pp. 1-17, 2009.
- [7] Supriyono, H. Surahman, Y. K. Krisnandi, and J. Gunlazuardi, “Preparation and characterization of transparent conductive SnO₂-F thin film deposited by spray pyrolysis: relationship between loading level and some physical properties”, *Procedia Environ. Sci.*, vol. 28, pp. 242 – 251, 2015.
- [8] M. Dimitrov, T. Tsoncheva, S. Shao, R. Köhn, “Novel preparation of nanosized mesoporous SnO₂ powders: Physicochemical and catalytic properties”, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 94, pp. 158, 2010.
- [9] L. Zhao, A. Seth, N. Wibowo, C-X. Zhao, N. Mitter, C. Yu, A. P. J. Middelberg, “Nanoparticle vaccines”, *Vaccine*, vol. 32, no.3-9, pp. 327-337, 2014.
- [10] Y. S. Kim, S. G. Ansari, Z. A. Ansari, R. Wahab, H. S. Shin, “A simple method to

- deposit palladium doped SnO₂ thin films using plasma enhanced chemical vapor deposition technique”, *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 81, no.11, pp. 113903, 2010.
- [11] S. P. Choudhury, S. D. Gunjal, N. Kumari, K. D. Diwate, K. C. Mohite, A. Bhattacharjee, “Facile synthesis of SnO₂ thin film by spray pyrolysis technique, investigation of the structural, optical, electrical properties”, *Mater. Today: Proceed.*, vol. 3, no. 6, pp. 1609–1619, 2016.
- [12] A. F. Khan, M. Mehmood, M. Aslam, M. Ashraf, “Characteristics of electron beam evaporated nanocrystalline SnO₂ thin films annealed in air”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no.7, pp. 2252-2258, 2010.
- [13] M. Ferreira, J. Loureiro, A. Nogueira, A. Rodrigues, R. Martins and I. Ferreira, “SnO₂ thin film oxides produced by rf sputtering for transparent thermoelectric devices”, *Mater. Today: Proceed.*, vol. 2, pp. 647 – 653, 2015.
- [14] H. Köse, A. O. Aydın, H. Akbulut, “Sol–gel synthesis of nanostructured SnO₂ thin film anodes for Li-ion batteries”, *Acta Physica Polonica A*, vol. 121, no.1, pp.227–229, 2012.
- [15] S. N. S. Lekshmy, V. S. N. Anitha, P. K. V. Thomas, K. Joy, “Magnetic Properties of Mn-doped SnO₂ Thin Films Prepared by the Sol–Gel Dip Coating Method for Dilute Magnetic Semiconductors”, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, no.10, pp. 3184–3191, 2014.
- [16] W. Hamd, Y. C. Wu, A. Boule, E. Thune, R. Guinebretière, “Microstructural study of SnO₂ thin layers deposited on sapphire by sol–gel dip-coating”, *Thin Solid Films*, vol. 518, pp.1–5, 2009.
- [17] S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R. P. Zaccaria, C. Capiglia, “Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries”, *J. Power Sour.*, vol. 257, pp. 421-443, 2014.
- [18] J. Zhang, L. Gao, “Synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide by sol–gel method”, *J. Solid State Chem.*, vol. 177, pp. 1425-1430, 2004.
- [19] G. Gasparro, J. Pütz, D. Ganz, M. A. Aegerter, “Parameters affecting the electrical conductivity of SnO₂ : Sb sol–gel Coatings”, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, vol. 54, pp. 287-296, 1998.
- [20] A. Hagemeyer, Z. Hogan, M. Schlichter, B. Smaka, G. Streukens, H. Turner, A. Jr Volpe, H. Weinberg, K. Yaccato, “High surface area tin oxide”, *Appl. Catal. A: General*, vol. 317, pp. 139, 2007.
- [21] H. Bian, Y. Tian, C. Lee, M-F. Yuen, W. Zhang, Y. Y. Li, “Mesoporous SnO₂ Nanostructures of Ultrahigh Surface Areas by Novel Anodization”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, pp. 28862–28871, 2016.
- [22] P. Lian, X. Zhu, S. Liang, Z. Li, W. Yang, H. Wang, “High reversible capacity of SnO₂/graphene nanocomposite as an anode material for lithium-ion batteries”, *Electrochim. Acta*, vol. 56, no.12, pp. 4532-4539, 2011.