

Elaboration et étude des couches minces de SnO₂ obtenu par évaporation sous vide et recuites sous oxygène

S. Laghrib^{1*}, H. Amardjia-Adnani¹, D. Abdi¹ et J.M. Pelletier²

¹ Laboratoire, Dosage, Analyse et Caractérisation en Haute Résolution, Université Ferhat Abbas, Sétif, Algérie

² GEMPPM, UMR CNRS 5510, Bât. B. Pascal, 69621 Villeurbanne Cedex, France

(reçu le 16 Juin 2007 – accepté le 30 Septembre 2007)

Résumé - Le dioxyde d'étain est un matériau largement utilisé dans différents domaines d'applications électroniques et optiques, notamment, dans la conception des cellules photovoltaïques nanocristallines à base de colorant qui est notre objectif. Cet article présente l'élaboration des couches minces de dioxyde d'étain par recuit sous oxygène de couches minces d'étain obtenues par évaporation sous vide. Cette méthode consiste à évaporer sous vide des couches d'étain sur des substrats en verre ordinaire. Dans un premier temps, nous avons remarqué que l'épaisseur de la couche d'étain ainsi que le temps de recuit influe sur la cristallinité de la couche de SnO₂. Ainsi, un recuit effectué à 300 °C sous oxygène laisse la couche amorphe. Le SnO₂ est obtenu pour un recuit de 2 heures à 500 °C d'une couche de 1000 Å d'étain. C'est pour cette raison que nous choisissons des couches d'épaisseur 1000 Å et des températures de recuit de 500 °C. Dans ces conditions et sous flux d'oxygène, on obtient la cristallisation du Sn en SnO₂ de structure tétragonale. L'analyse par diffraction de rayons X permet de déterminer la nature des phases formées. Le film d'étain formé par évaporation sous vide est cristallin il est de structure tétragonale composé de grains de différentes tailles séparés par des joints de grains. A 500 °C et pour une durée de recuit de deux heures le dioxyde d'étain (SnO₂) de structure tétragonale apparaît et augmente en quantité lorsque le temps de recuit augmente et cela jusqu'à dix heures. Les différentes techniques d'analyse utilisées telles que la Microscopie électronique environnementales, l'analyse EDX et DRX se complètent pour confirmer les résultats obtenus.

Abstract - Tin oxide is a widely used material in several electronic and optical application domains, notably in the conception of dye sensitised nanocrystalline photovoltaic cells which constitute the principal aim of our work. This article presents the elaboration of thin tin dioxide layers by annealing under oxygen flux tin layers obtained under vacuum evaporation process. This method consists in evaporating in vacuum conditions tin layers on common glass substrate. Preliminary experiments shows that the layer tin thickness as well as the time annealing influences the crystallinity of SnO₂ obtained layer. Thus, an annealing under oxygen at 300 °C under lead to amorphous layer. Whereas SnO₂ is obtained for an annealing at 500 °C during 2 hours from a tin layer of 1000 Å. For that reason we choose the thickness layers of 1000 Å and 500 °C as annealing temperature. In these conditions and under oxygen stream, the Sn crystallization favours the formation of SnO₂ tetragonal structure. X-ray diffraction analysis permits to determine the nature of the formed phases. The film of tin formed by evaporation in vacuum conditions is crystalline it has granular tetragonal structure with various sizes of grains separated by grains boundaries. For the annealing at 500 °C during two hours (SnO₂) tin dioxide occurs with tetragonal structure and which amount increases with enhancing time and this continue till ten hours. The various used analysis techniques such as SEM (Scanning Electronic Microscopy), EDX and XRD complete each other to confirm the obtained results.

Mots clés: Etain - Oxyde d'étain - Evaporation sous vide - Cellules solaires - Matériaux photovoltaïques - Recuit thermique – DRX – EDX - MEB.

1. INTRODUCTION

Les couches minces d'oxyde d'étain connaissent, depuis de nombreuses années, un intérêt industriel du fait de leurs propriétés particulières, telles que le caractère semi-conducteur de type

* laghrib@yahoo.fr - adnani2dz@yahoo.fr - abdinaimam@yahoo.fr - jean-marc.pelletier@insa-lyon.fr

n, la transmission optique élevée dans le domaine du visible, la réflexion dans l'infrarouge, constituant des barrières thermiques transparentes [1], ainsi que la bonne stabilité chimique. Elles sont également, utilisées pour la conception de capteurs chimiques [2-4].

Durant les quinze dernières années, ces couches dopées au fluor ou à l'antimoine, par exemple, sont utilisées comme électrode dans les cellules photovoltaïques nanocristallines à base de colorant [5].

Cependant, les propriétés physico-chimiques de ces couches minces sont étroitement liées aux procédés et aux conditions de leur élaboration. En effet, il sera possible d'obtenir des films possédant une structure amorphe ou cristalline suivant les procédés de leurs élaborations, leurs propriétés structurales sont alors, affectées. Celles-ci jouent un rôle important sur les propriétés optiques et électriques des couches. Elles influent, également, sur leurs stabilités chimiques dans le temps. On peut citer les méthodes d'élaborations des couches minces d'oxyde d'étain les plus utilisées: le dip-coating sol-gel [6], le spray pyrolyse [1], le sputtering [7], la déposition en phase vapeur [8, 9], et l'oxydation thermique [10].

Les problèmes relatifs à ces dépôts peuvent provenir, soit de la technique proprement dite, soit des composés servant de précurseurs ou bien encore des conditions de synthèse. L'ensemble de ces paramètres influe de façon importante sur les propriétés structurales (tailles des grains, dimension des agrégats), optiques (épaisseur des couches, indice de réfraction, absorption, transmission ou réflexion dans les différents domaines du spectre électromagnétique) et électriques (conductivité électrique, densité de porteurs, confinement quantique) de l'oxyde formé [11].

Dans le présent travail, nous avons utilisé la technique de l'évaporation sous vide. Les couches d'étain obtenues ont des épaisseurs de 1000 Å, et elles ont été déposées par évaporation sous vide sur des substrats en verre ordinaire, puis nous les avons oxydés sous flux d'oxygène par recuit thermique à des températures de 400 °C et de 500 °C pour différents temps de recuit. Ceci nous permet de suivre l'évolution de la transformation de l'étain métallique en oxyde d'étain et en dioxyde d'étain. Notons que le but principal de ce procédé est d'obtenir des films homogènes transparents de dioxydes d'étain que l'on pourrait utiliser comme électrode des cellules photovoltaïques nanocristallines à base de colorant.

2. PARTIE EXPERIMENTALE

2.1 Elaboration des couches minces

Dans un précédent travail de recherche [12], nous avons déposé des couches d'étain de 500 Å et effectué des recuits à 300 °C et à 400 °C pendant une heure. Les structures des couches obtenues étaient amorphes. Nous avons recommencé par évaporer sous vide des films d'étain d'épaisseurs de 1000 Å, les couches obtenues étaient pures et présentaient une homogénéité remarquable. Avant cette évaporation, les substrats, verre ordinaire, et le matériau, embouts d'étain, à évaporer ont été bien nettoyés dans des solvants et des acides. Le besoin de prendre de telles précautions est dû au fait que les propriétés physico-chimiques des couches obtenues sont fortement liées à la nature du substrat, aux conditions de sa préparation et au procédé de déposition des couches.

Notons que l'évaporation a été effectuée dans un évaporateur Alcatel, model ATP150, muni de trois creusets sélectionnables.

2.2 Oxydation thermique des couches d'étain

Les paramètres intervenants dans cette technique sont d'une part, la température d'oxydation et le temps de recuit et d'autre part, le flux d'oxygène.

L'oxydation de nos dépôts est réalisée à une température de 400 °C, pendant une heure, puis pendant deux heures, et ensuite à une température de 500 °C pendant deux heures, puis pendant dix heures, dans un four tubulaire de marque BL Barnstead/Thermolyne (tube fourne 21100)

sous flux d'oxygène; ceci étant dans le but d'observer l'effet de la température et du temps de recuit sur le taux d'oxydation de l'étain et sur la formation du dioxyde d'étain.

3. CARACTERISATION DES COUCHES ELABOREES

La diffraction par rayons X des couches obtenues a été faite à l'aide d'un diffractomètre Philips PW1820, de type $\theta-2\theta$ (géométrie Bragg-Brentano). Les spectres de diffraction ont été obtenus avec la radiation $\lambda_{K\alpha}$ du cuivre ($\lambda_{K\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$), le filtre utilisé est en nickel.

La microscopie électronique à balayage permet de décrire de nombreux aspects de surface d'un solide grâce à sa profondeur de champ: topographie ou composition. Nous avons utilisé un microscope environnemental LEO 438VP (résolution théorique = 4 nm). Cet instrument est équipé d'un système d'analyse EDX (tracor northern systems) avec un détecteur monocristallin en Si(Li). L'analyse par EDX et par cartographie X permettent d'identifier les éléments constituant l'échantillon.

4. RESULTATS ET DISCUSSION

Les couches d'étain élaborées sont réfléchissantes. Après leurs recuits sous flux d'oxygène aux températures de 300 °C, 400 °C et 500 °C, elles deviennent semi transparentes avec une légère coloration jaune [12]. L'observation macroscopique à l'œil nu nous renseigne sur le fait qu'il s'est produit un changement de structure de la couche après recuit. Il y a, en effet, passage de l'étain métallique à l'oxyde d'étain.

4.1 Etude des couches par diffraction de rayons X (DRX)

Le spectre de diffraction du verre nu qui est notre substrat est présenté dans la figure 1a. On constate la présence d'une bosse située entre $2\theta = 20^\circ$ et $2\theta = 40^\circ$ caractérisant la structure amorphe du verre (bosse du verre).

Le spectre correspondant au dépôt d'un film de 1000 Å d'étain sur le substrat en verre est présenté dans la figure 1b. Dans ce cas, on constate l'apparition des deux pics qui se situent aux angles (2θ) suivants: 31° puis à 64° . Ces deux pics caractérisent l'étain métallique de structure tétragonale, le premier pic est intense, il a écrasé la bosse du verre nu qui est de faible intensité.

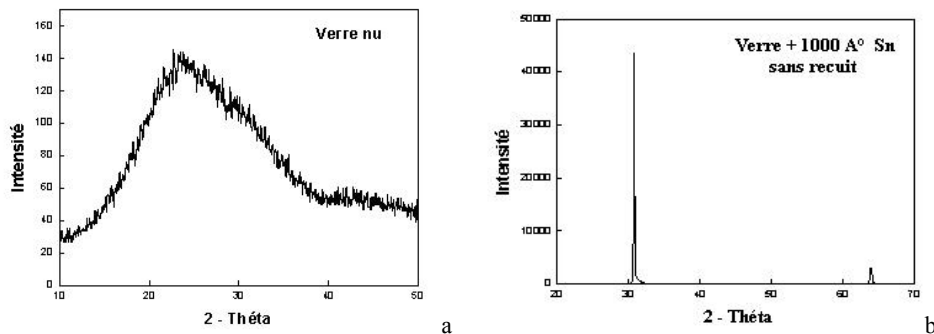


Fig. 1: Spectres de diffraction des RX du verre nu (a) et d'une couche de 1000 Å d'étain sur du verre (b)

La plupart des auteurs signalent qu'il est important de mentionner que la cristallinité et, donc, l'orientation cristallographique des couches de dioxyde d'étain dépend beaucoup de la température de leur élaboration indépendamment de la technique d'élaboration. Dans un travail précédent, le recuit à la température de 300 °C sous oxygène d'une couche d'épaisseur 500 Å d'étain, obtenue par évaporation sous vide, ne donne que des couches amorphes [12]. Nos

résultats sont en accord avec celles de Hellegouarc'h *et al.* [13]. D'après leurs travaux à des températures inférieures à 375 °C, les films déposés sont amorphes. On peut donc conclure que la température de recuit joue son rôle dans la cristallisation des films d'oxyde d'étain.

Le traitement thermique des couches d'étain, d'épaisseur 1000 Å qui sont élaborées par évaporation sous vide, est assuré dans un premier temps à 400 °C pendant une heure sous flux d'oxygène. Cette oxydation thermique modifie la structure initiale (étain métallique) conduisant à une diminution considérable des pics caractérisant l'étain (Fig. 2a). En effet, dans ce cas il y a un enrichissement en oxygène de la couche déposée. On y trouve la structure de l'étain pur, en très faible quantité, et un mélange de monoxyde d'étain (SnO), et de dioxyde d'étain (SnO₂), tout deux de structure tétragonale. Le dioxyde d'étain est en quantité très faible.

En effet, Dieguez *et al.* [14], qui ont réalisé des couches d'étain par recuit thermique à l'air, ont montré qu'un temps minimal d'oxydation doit être respecté, afin de permettre la conversion totale de l'étain en dioxyde d'étain (SnO₂). Ce temps est d'environ 10 heures pour des températures de l'ordre de 500 °C à 600 °C. On note aussi que Andreatza *et al.*, 2005 [15], et Devers *et al.*, 2003 [16] ont élaboré des films de dioxyde d'étain de l'ordre de 20 Å par électrodéposition. L'oxydation de ces nano agrégats d'étain a été réalisée entre 270 °C et 300 °C durant deux heures. La couche ainsi obtenue, tout en étant amorphe, est caractérisée par une forte proportion de SnO₂.

Puisque le but principal de ce travail est l'obtention du dioxyde d'étain, nous avons, alors, augmenté l'épaisseur de la couche à 1500 Å et la durée de recuit de cette couche d'étain à deux heures à la même température qui est de 400 °C. Dans le spectre correspondant, on constate l'augmentation de l'oxyde d'étain matérialisée par l'augmentation en intensité des pics de cette phase. Il reste encore du Sn métallique non transformé. Cette augmentation de l'intensité des pics de SnO écrase la bosse du verre amorphe qui est de faible intensité. L'augmentation des intensités des pics de la phase SnO est liée à l'augmentation du taux des cristallites de SnO, (Fig. 2b). Donc, pour un recuit à 400 °C, des épaisseurs du film d'étain de 1000 Å et de 1500 Å pour un temps de recuit de deux heures, l'étain métallique se transforme en grande proportion en SnO. Ceci s'effectue avec une croissance et orientation des grains de SnO dans la direction préférentielle <110>, le SnO₂ formé est en faible proportion.

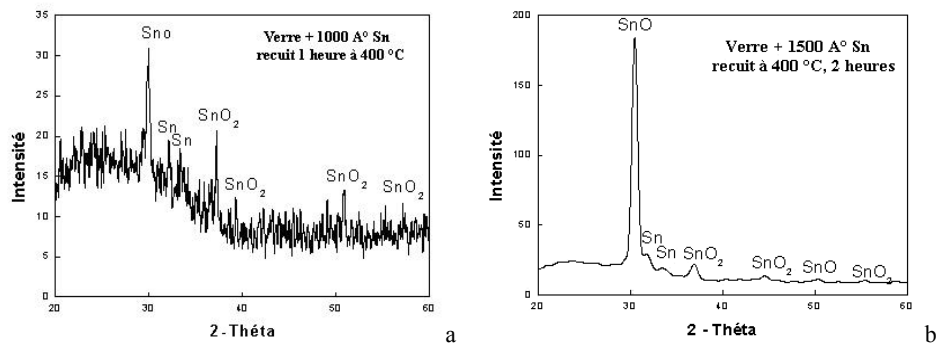


Fig. 2: Spectres de diffraction des RX d'une couche de 1000 Å d'étain sur du verre traitée thermiquement à 400 °C pendant une heure (a) et pendant deux heures (b) sous flux d'O₂

Du fait que le dioxyde d'étain est en faible proportion, on a effectué un recuit sous flux d'oxygène à 500 °C pendant deux heures, on constate que la température joue un rôle très important dans la transformation de l'étain en dioxyde d'étain. A cette température, et comme le montre la figure 3a, les pics caractérisant le monoxyde d'étain (SnO) deviennent moins intenses et ceux du dioxyde d'étain prédominent. Ces derniers, sont très intenses et fins. A cette température de recuit, la phase de SnO₂ formée devient de plus en plus importante lorsque le temps de recuit augmente jusqu'à dix heures. En effet, les intensités de cette phase augmentent lorsque le temps de recuit augmente. Et la taille des grains, déterminée à partir des spectres de diffraction de

rayons X et en utilisant la relation de Scherer, croît de 6 nm lorsque le temps de recuit est de 2 heures à 20 nm, lorsque ce dernier est de 10 heures.

Les pics correspondant au SnO, par contre, diminuent d'intensité au fur et à mesure que le temps de recuit augmente, (Fig. 3b). Ce qui veut dire que la quantité de SnO diminue et celle de SnO_2 augmente. Le taux de cristallisation de SnO_2 et la taille des grains obtenus augmentent lorsque le temps de recuit augmente à la température de 500 °C. On remarque que les grains de SnO_2 croissent dans la direction $\langle 101 \rangle$, qui correspond à la direction du pic le plus important de cette phase.

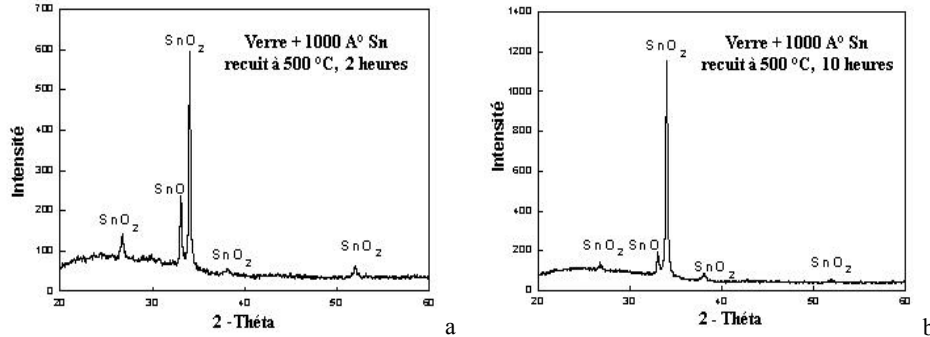


Fig. 3: Spectres de diffraction des RX des couches d'étain de 1000 Å sur verre traitée thermiquement à 500 °C pendant deux heures (a) et dix heures (b) sous flux d' O_2

4.2 Analyse par microscopie électronique environnementale

L'analyse par microscopie électronique environnementale à balayage des couches obtenues a été réalisée pour confirmer nos résultats.

Les micrographies en figure 4a présentent l'aspect morphologique d'une couche d'étain d'épaisseur 1000 Å sur du verre. L'étain après évaporation sous vide présente une microstructure cristalline formée des grains séparés par des joints de grains. Après recuit à 500 °C, pendant 2 heures, (Fig. 4b), les grains de SnO et de SnO_2 se rassemblent pour former des agrégats, ces derniers quittent donc, leurs endroits tout en laissant des vides sur le substrat. Ces agrégats ont des diamètres moyens approximatifs 1 μm pour le cas d'un recuit pendant 2 heures, (Fig. 4b). Ces diamètres approximatifs deviennent proches de 3 μm lorsque le recuit est effectué pendant 10 heures, (Fig. 4c). Ces agrégats, de diamètres variables égales approximativement à 0,2 μm , sont constitués d'un rassemblement de cristaux de SnO_2 de taille comprise entre 6 nm et 20 nm, selon le traitement effectué, et de SnO de faible proportion.

Après une oxydation par recuit à 500 °C sous flux d'oxygène pendant deux heures, la morphologie change avec une apparition de deux phases bien distinctes, (Fig. 4b). Les régions oxydées apparaissent en clair par rapport à l'étain ou au substrat. L'étude par diffraction de RX confirme que les grains constituant les agrégats sont de structure cristalline. Donc, dans le cas où le film de l'étain est oxydé à 500 °C pendant deux heures, puis durant dix heures sous flux d'oxygène, les phases constituées sont majoritairement le dioxyde d'étain et le monoxyde d'étain en faible proportion qui s'arrange sous forme d'agglomérats, le tapis gris et fin peut correspondre au verre ou la couche d'étain métallique initiale.

4.3 Analyse EDX

Sur l'image relative à un dépôt d'une couche d'étain de 1000 Å recuite à 500 °C pendant deux heures sous flux d'oxygène, on a choisi deux endroits, de différente nuance, pour mieux expliquer les phénomènes qui interviennent lors l'oxydation thermique (Fig. 5).

L'étude par analyse EDX des deux endroits pris séparément, le premier où est indiqué **(1)** correspond à l'endroit constituant le tapis gris et le second, noté **(2)** correspond à l'endroit clair sur la figure 5 et représentant l'agglomération des grains de SnO_2 et de SnO .

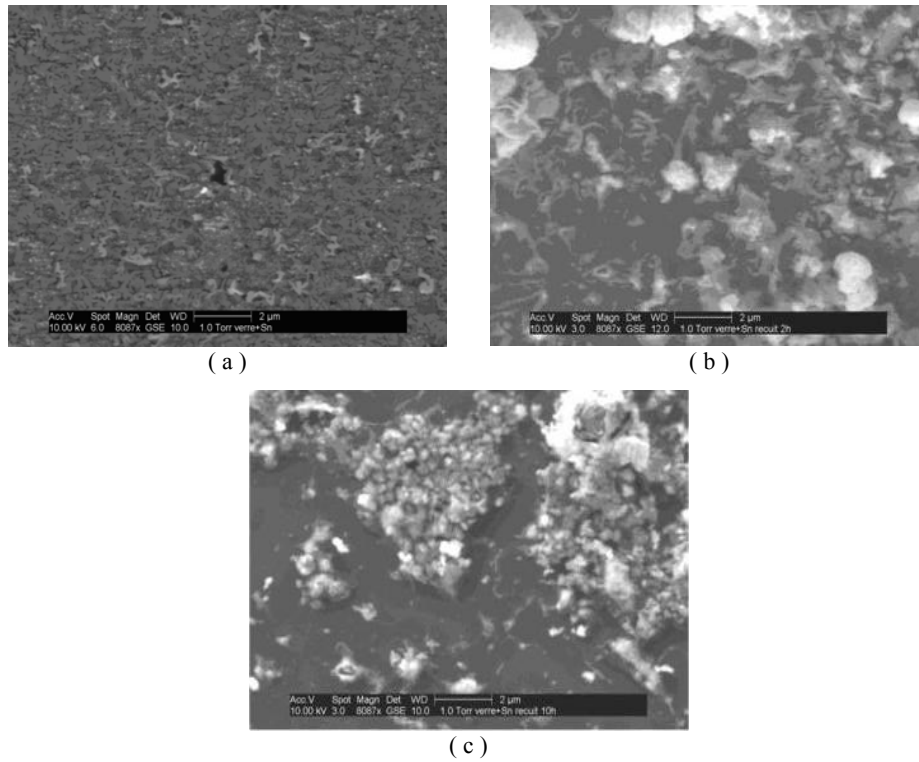


Fig. 4: (a) Micrographie d'une couche de 1000 Å de Sn sur le verre, (b) recuite à 500 °C pendant 2 heures, (c) recuite à 500 °C pendant 10 heures

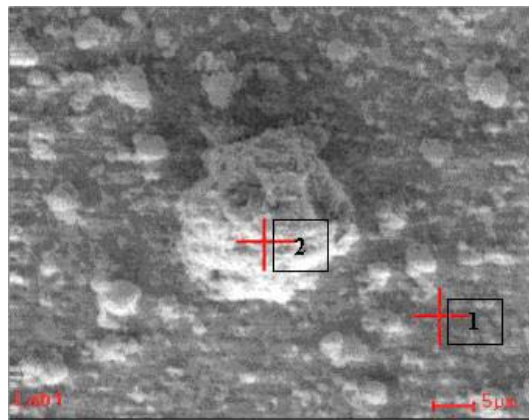


Fig. 5: Etude par analyse EDX de deux endroits pris séparément le premier où est indiqué (1) correspond à l'endroit constituant le tapis gris et le second noté (2)

Le premier représenté par le spectre de la figure 6 (1) est constitué d'un mélange d'oxygène, de sodium, de magnésium, de silicium et de calcium et de quantité infime d'étain. Le silicium et l'oxygène (probablement SiO₂) paraissent comme les composants de base. Le deuxième spectre est matérialisé par la figure 6 (2), on y remarque alors, l'apparition deux pics importants l'un caractérisant l'étain et l'autre l'oxygène (SnO et SnO₂) et des quantité faible de Si, de Na et d'Al provenant du substrat. Le spectre EDX pris à la pointe 2, montre la présence de l'étain dans la phase formée. Les intensités de l'oxygène et de l'étain sont comparables dans cette région de la micrographie ; par contre, le spectre EDX pris au pointe 1 montre un appauvrissement de l'étain et l'oxygène s'y trouve en excès. Ce qui confirme qu'il y'a un rassemblement des atomes d'étain qui se combinent avec les atomes d'oxygène provenant du flux d'oxygène. Ceci peut former l'oxyde ou le dioxyde d'étain amorphe associé à l'oxyde et le dioxyde d'étain cristallin comme le montre l'analyse DRX.

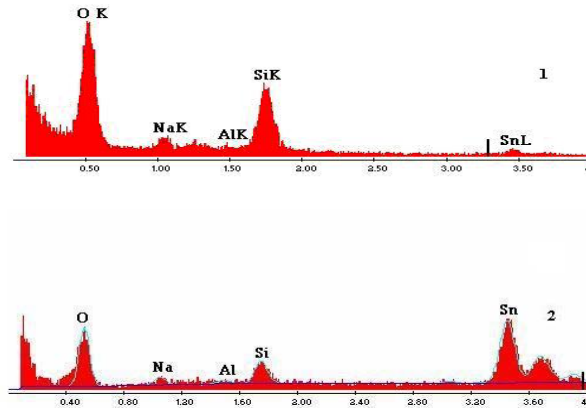
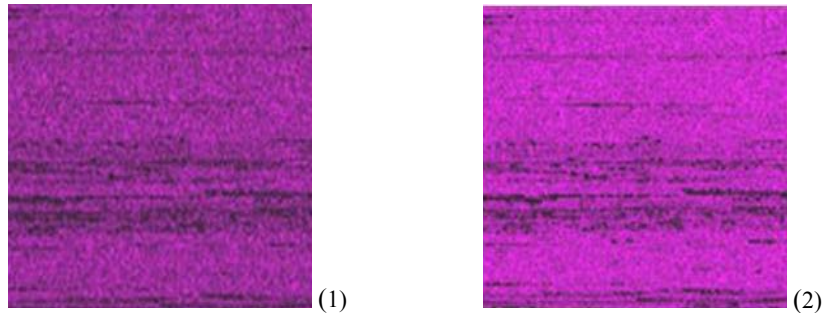


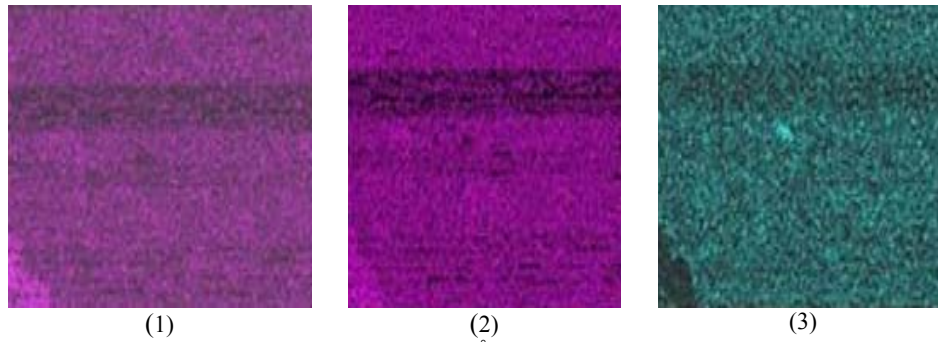
Fig. 6: Spectres EDX des régions (1) puis (2) de la micrographie de la figure 5

4.3 Analyse cartographique

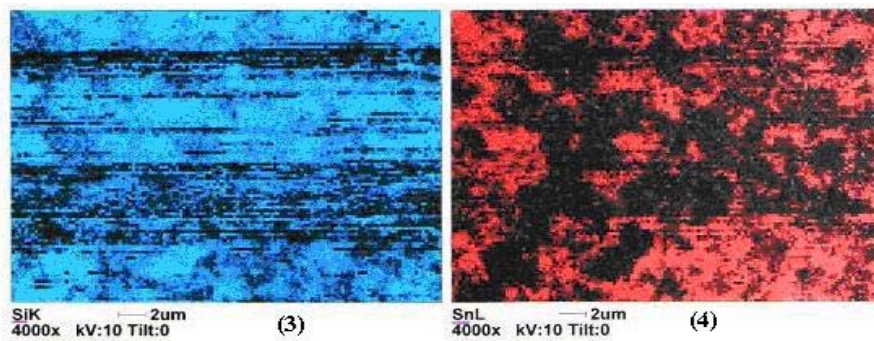
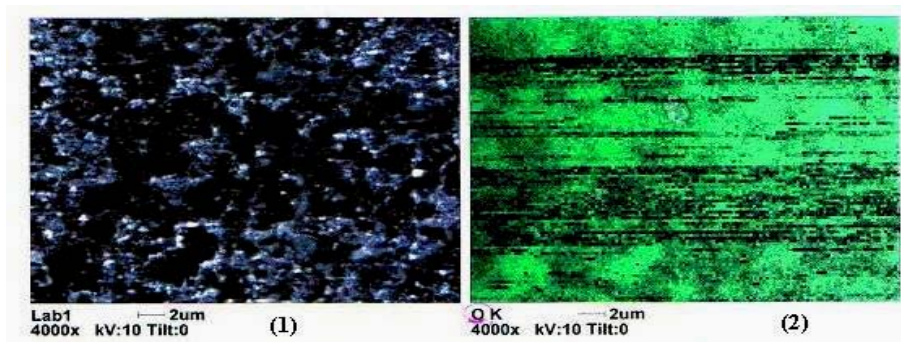
Cette technique nous montre que la distribution des éléments formant le substrat ou la couche. La distribution des éléments 'oxygène' et 'silicium' dans le substrat est homogène, (Fig. 7.a). Il n'y a pas d'étain dans le substrat en verre. Lorsqu'on y dépose une couche de 1000 Å d'étain, (Fig. 7.b), la distribution de l'oxygène et de l'étain reste homogène, il apparaît une distribution sous forme de granulé de Sn sur la surface. Après recuit à 500 °C pendant 2 heures, la distribution de l'étain devient hétérogène, (Fig. 7.c). On remarque que la distribution de l'étain est semblable à la micrographie de l'image de composition obtenue par MEB (Fig. 7.c).



7.a: Substrat, verre ordinaire _ (1) Distribution de (O), (2) Distribution de (Si)



(1) (2) (3)
7.b: Couche de 1000 Å d'étain sur substrat,
(1) Distribution de (O), (2) Distribution de (Si), (3) Distribution de (Sn)



7.c: Couche de 1000 Å d'étain sur substrat en verre recuit à 500 °C pendant 2 heures,
(1) Micrographie, (2) Distribution de (O), (3) Distribution de (Si), (4) Distribution de (Sn)

Fig. 7: Cartographie du substrat en verre (7.a), du substrat sur lequel on a déposé une couche de 1000 Å d'étain, (7.b) et de la couche oxydée à 500 °C pendant 2 heures, (7.c)

5. CONCLUSION

Les couches minces de SnO_2 sont essentielles dans la conception des cellules photovoltaïques nanocristallines à base de colorant. La maîtrise de l'élaboration de ces couches est donc, un pas important pour la conception puis la réalisation de ces cellules solaires. Plusieurs techniques de dépôts de ces couches sont citées dans les références bibliographiques. Notre méthode consiste à

déposer un film mince d'étain par évaporation sous vide sur du verre puis à oxyder ce dernier à chaud. Pour caractériser les films obtenus nous avons, tout d'abord, utilisé l'observation macrographique, puis étudié les spectres de diffraction de ces couches et leurs observations au microscope électronique environnementale et enfin, on termine notre analyse par l'étude des spectres EDX et la cartographie X.

L'observation macrographique à l'œil nu montre que la structure de l'étain évaporé et celui oxydé à chaud est différente. En effet, pour une couche d'étain de 500Å recuite à 300°C pendant une heure une couche amorphe d'oxydes d'étain apparaît. Lorsqu'on augmente l'épaisseur de la couche à 1000 Å et la température de recuit à 400°C, l'étain est oxydé en monoxyde et en dioxyde d'étain cristallisé sous la structure tétragonale. Lorsqu'on augmente le temps de recuit à deux heures la quantité d'oxyde, SnO, augmente. Pour transformer l'étain métallique en dioxyde d'étain (SnO₂), il faut augmenter la température de recuit à 500°C. Dans ce cas, la quantité de la phase SnO₂ formée augmente lorsque le temps d'oxydation augmente dans les mêmes conditions de travail.

L'observation au microscope électronique environnementale montre la présence de deux phases différentes, l'une oxydée enrichie en oxygène et l'autre constituant l'étain non oxydé et la structure amorphe du verre. L'étude EDX montre, pour la couche d'étain de 1000Å oxydé à 500°C pendant deux heures, la présence de l'étain et l'augmentation du taux d'oxygène. La cartographie X, de l'échantillon oxydé à 500°C pendant deux heures, montre que la distribution de l'étain est hétérogène, elle suit exactement celle de la distribution des grains de SnO et SnO₂ comme le montre l'image de composition du MEB.

REFERENCES

- [1] E. Dien, J.M. Laurent and A. Smith, 'Comparison of Optical and Electrical Characteristics of SnO₂-Based Thin Films Deposited by Pyrosol from Different Tin Precursors', Journal of the European Ceramic Society, Vol. 19, N°6-7, pp. 787 – 789, 1999.
- [2] A. Heilig, N. Barsan, U. Weimar and W. Göpel, 'Selectivity Enhancement of SnO₂ Gas Sensors: Simultaneous Monitoring of Resistances and Temperatures', Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 58, N°1-3, pp. 302 – 309, 1999.
- [3] G. Sanon, R. Rup and A. Mansingh, 'Band-Gap Narrowing and Band Structure in Degenerate Tin Oxide (SnO₂) Films', Physical Review, Vol. B.44, N°11, pp. 5672 – 5680, 1991.
- [4] S. Nakata and N. Ojima, 'Detection of a Simple Gas in the Presence of an Interferant Gas Based on Anonlinear Dynamic Response', Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 56, N°1-2, pp. 79 – 84, 1999.
- [5] Z. Zhang, S. M. Zakeeruddin, B. C. O'Regan, R. Humphry-Baker and M. Graetzel, 'Influence of 4-Guanidinobutyric Acid as Coadsorbent in Reducing Recombination in Dye-Sensitized Solar Cells', J. Phys. Chem., B.109, pp. 21818 – 21824, . 2005.
- [6] C. Terrier, J.P. Chatelon and J.P. Rojer, 'Electrical and Optical Properties of Sb:SnO₂ Thin Films Obtained by the Sol-Gel Method', Thin Solid Films, Vol. 295, N°1-2, pp. 95-100, 1997.
- [7] J.S. Chen, W.T. Lo and J.L. Huang, 'Gas Sensitivity of Reactively Sputtered SnO₂ Films', Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.110, N°.1277, pp. 18-21 2002.
- [8] T.H. Fanga, W.J. Chang, 'Nanomechanical characteristics of SnO₂:F thin films deposited by chemical vapor deposition' Annales de Chimie Science des Matériaux, Vol. 23, N° 1, pp. 355-358(4), 1998.
- [9] W.K. Man, H. Yan, S.P. Wong, I.H. Wilson and T.K.S. Wong, 'Grain Size and Hillock Growth of Vacuum-Evaporated SnO₂ Thin Films', Journal of Vacuum Science and Technology, Vol. A14, N°3, pp. 1593 – 1597, 1996.
- [10] G. Sberveglieri, G. Faglia, S. Groppelli, P. Nellie and A. Camanzi, 'A New Technique for Growing Large Surface Area SnO₂ Thin Film (RGTO technique)', Semiconducteur Science and Technology, Vol. 5, N°12, pp. 1231 - 1233, 1990.
- [11] S. Madani, 'Elaboration et Etude des Propriétés Optiques des Agrégats Semiconducteurs Dispersés dans des Matrices Cristallines', Thèse de Doctorat es Sciences, Université Ferhat Abbas de Sétif, 2005.

- [12] S. Laghrib, H. Amardjia-Adnani et D. Abdi, '*Caractérisations Structurales des Couches Minces d'Etain Obtenues par Evaporation sous Flux d'Oxygène*', Sciences, Technologies et Développement, N°1, ANDRU, 2007.
- [13] F. Hellegouarc'h, *Proceeded Plasma CVD of Deposit of thin Layers of Tin Oxide for Making of Chemical Sensors*, 1998.
- [14] A. Dieguez, A. Romano-Rodriguez, J.R. Morante, L. Sangaletti, L.E. Depero, E. Comini, G. Faglia and G. Sberveglieri, '*Influence of the Completion of Oxidation on the Long-Term Response of RGTO SnO₂ Gas Sensors*', *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 66, N°1-3, pp. 40 – 42, 2000.
- [15] P. Andreatza, C. Andreatza-Vignolle, I. Kante, T. Devers, A. Levesque and L. Allam, '*Buffer Layer Effect in Nanostructured Tin Electrodeposition on Insulating and Conducting Substrates*', *Progress in Solid State Chemistry*, Vol. 33, N°2-4, pp. 299 - 308, 2005.
- [16] T. Devers, I. Kanté, L. Allam and V. Fleury, '*Preparation of Dendritic Tin Nanoaggregates by Electrodeposition*', *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 321, N°1-2, pp. 73 - 80, 2003.