

**UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA**

**Faculté des Sciences**  
Département de Physique

# **MEMOIRE DE MAGISTER**

Spécialité : Physique des Matériaux et Composants

DEVELOPPEMENT D'UN MODELE DE SIMULATION  
MONTE CARLO CINETIQUE DE LA CROISSANCE  
CRISTALLINE DES COUCHES MINCES DE SnO<sub>2</sub>  
PAR L'OXYDATION SECHE DE L'ETAIN

Par

**OULDARAB Halima**

Devant le jury composé de

K.FERDJANI	Professeur, USD Blida	Président
A.CHIKOUCHE	Professeur, UDES, Tipaza	Examineur
N. TABTI	Maître de Conférence, U.S.D Blida	Examineur
M.BENTAIBA	Professeur, USD Blida	Rapporteur
A.ALI MESSAOUD	Chargé de Cours, USD Blida	Co- Rapporteur

Blida, Juin 2008

## *Dédicace*

*Ce mémoire est dédiée à*

*Mon très cher père,*

*Ma très chère mère,*

*Mes soeurs Malika, Nadjia et Fadhila,*

*Mes frères Kader et Sid Ahmed.*

*La fidèle Nacera.*

## REMERCIEMENTS

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été effectués au Laboratoire Surfaces Interfaces et Couches Minces « **LASICOM** » à la faculté des Sciences, département de Physique à l'Université Sâad Dahlab de Blida.

Je tiens à remercier vivement tous les membres du laboratoire « **LASICOM** » et surtout Monsieur K. Ferdjani Professeur à l'Université Saad Dahlab qui m'a accueilli au sein du laboratoire. Je lui suis également reconnaissante d'avoir accepté de présider mon jury, je lui exprime toute ma gratitude et mon estime.

J'exprime ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse, Mr. Mustapha Bentaiba, Professeur et Chef de Département de Physique à l'Université Saad Dahlab, pour m'avoir accordé sa confiance et m'avoir fait bénéficier de sa compétence et enrichi ce manuscrit par ces connaissances. Je lui exprime toute ma gratitude et tout mon estime.

Mes remerciements chaleureux s'adressent plus particulièrement à ma Co-Rapporteuse M<sup>elle</sup> A. Ali-Messaoud, Chargée de Cours à l'USDB, qui a été patiente avec moi et qui m'a fait profiter pleinement de son expérience et bénéficier de ses connaissances en modélisation et simulation avec la pertinence de ses remarques.

Je suis très honorée par la présence de Mr A. Chikouche, Professeur et Directeur de UDES à Bousmail (w. de Tipaza), au jury et je le remercie pour avoir accepté d'examiner mon travail malgré ses nombreuses tâches.

Je remercie Mr N. Tabti, Maître de Conférences à l'USDB, pour l'intérêt qu'il a accordé à mon travail en acceptant de l'examiner en me faisant l'honneur de participer au Jury.

Mes remerciements vont également à Mr A. Boumeddiène pour m'avoir fait profiter pleinement de son expérience dans divers domaines scientifiques théoriques et expérimental. Outre ses compétences, j'ai pu apprécier, au long des années de travail, sa très grande disponibilité et son soutien morale,

à Mr M.Derbal qui m'a fait aussi bénéficiaire de ses connaissances, à Mr S. Haireche pour avoir enrichi ce travail par son savoir faire dans le domaine expérimental, à Mme F. Bouamra, et à Mr A. Demai pour m'avoir soutenu durant toutes ces années de travail au sein du LASICOM.

Je ne saurais oublier de remercier M<sup>elle</sup> Tahar Chaouèche Karima Chargée de cours à l'USDB pour son aide dans la partie programmation ainsi que M<sup>me</sup> Mraoufele Ahlem qui m'a fait profiter de son expérience dans le domaine de la simulation.

Un grand merci à Mr H. BenMerzouga pour sa disponibilité et son aide en maintenance des ordinateurs.

Mes remerciements chaleureux s'adressent aussi à mes amies F.Boujemaa, F.Bouchaib, S.Chikhaoui et N.Boulaaras qui ont été toujours disponibles pour me soutenir aux moments difficiles.

Enfin, merci à tous ceux, famille et amis, qui n'ont cessé de m'apporter leur soutien au cours des années de préparation de ce mémoire.

## RESUME

Notre travail consiste à développer un modèle de simulation numérique de première génération, pour expliquer le mode de croissance des couches minces d'oxyde d'étain et évaluer les caractéristiques de l'interface  $\text{SnO}_2/\text{Sn}$ . Nos exigences sont donc de définir un modèle compatible avec les règles cristallographiques et de proposer d'une part un scénario relativement cohérent du processus d'oxydation basé sur la thermodynamique et la théorie de la cinétique chimique et d'autre part de décrire la croissance à l'échelle atomique à partir de l'adsorption des atomes d'oxygène sur  $\text{SnO}_x$  ( $x=0,1$  ou  $2$ ). La méthode de Monte Carlo Cinétique associée aux mécanismes les plus probables impliqués dans la formation des premières couches d'oxyde comme l'adsorption, la migration, la désorption,.... des ad-atomes apportera le caractère dynamique de la croissance. Pour la représentation cristallographique de l'interface et la mise en évidence des effets de contraintes entre  $\text{SnO}_2$  et  $\text{Sn}$ , il nous est apparu plus judicieux de mettre en place un outil informatique capable de visualiser en 3D la structure cristalline en cours d'oxydation.

**Mots clés:** Modélisation, Simulation numérique, méthode de Monte Carlo Cinétique, cinétique chimique, oxydation thermique, croissance cristalline, couches minces.

## ملخص

عملنا هذا يهدف الى تحقيق نموذج المحاكاة الرقمية من الـ صنف الأول، لشرح عملية نمو و الطبقات الرقيقة من أكسيد القصدير وشرح خواص السطح.

وتهدف هذه العملية الى تعريف النموذج الموافق لقوانين البنية البلورية وهذا بطرح فرضيات لا صور المناسبة و الموافقة لعملية الأكسدة على قواعد الديناميكا الحرارية و نظريات الحركات الكيميائية من جهة و من جهة أخرى شرح عملية نمو البلورات على مستوى الذرات عن طريق الامتزاز ، الهجرة ..للذرات الممتزة وبالتالي الحصول على الخاصية الديناميكية للنمو البلوري.

و من اجل إظهار السطح و العوامل المؤثرة عليه على المستوى البلوري بين  $Sn$  و  $SnO_2$  ان من الواجب استعمال وسيلة رقمية قادرة على تصوير الظاهرة في أبعادها الثلاثة أثناء النمو.

### الكلمات الأساسية

النمذجة ، المحاكاة الرقمية ، طريقة مونتى كارلو الحركية ، الحركات الكيميائية ، الأكسدة الحرارية ، النمو البلوري ، الصفائح الرقيقة

## ABSTRACT

This study consists to develop a numerical simulation model of the first generation, to explain the growth mode of thin layers of tin oxide and evaluate the characteristics of the interface SnO<sub>2</sub>/Sn. Our requirements are therefore to set a compatible model with the crystallographic rules and propose a scenario for a relatively coherent oxidation process based on thermodynamics and theory of chemical kinetics and secondly to describe growth at atomic scale from oxygen atoms adsorption on the substrate SnO<sub>x</sub> (x = 0.1 or 2). The mechanisms associated Kinetic Monte Carlo method with the most involved probability to take place in the first layers of oxide are adsorption, migration, desorption.... of adatoms provide the dynamic nature of growth. For the crystallographic representation of the interface and highlighting the effects of constraints between SnO<sub>2</sub> and Sn, we thought it wiser to set up a software tool that can visualize 3D crystal structure being oxidation.

**Key Words:** Modelisation, Numerical Simulation, Kinetic Monte Carlo method, Chemical kinetic, Thermal oxidation, Crystal growth, thin layers.

## TABLE DES MATIERES

RESUME .....	
REMERCIEMENT.....	
TABLES DES MATIERES.....	
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX.....	
INTRODUCTION.....	14
1. LA MODELISATION ENTRE LA THEORIE ET L'EXPERIMENTAL.....	
1.1 Introduction.....	17
1.2 Positionnement de la modélisation dans la démarche scientifique.....	17
1.3 Source de données expérimentales de notre modélisation.....	20
1.4 Hiérarchie des méthodes de simulation.....	22
1.5 Notions théoriques à déterminer pour le modèle type Monte Carlo Cinétique.....	24
1.6 La méthode Monte Carlo cinétique appliqué à l'oxydation .....	27
1.7 Conclusion .....	30
2. DEVELOPPEMENT A L'ECHELLE ATOMIQUE DU MODELE DE SIMULATION MONTE CARLO CINETIQUE DE L'OXYDATION D'UNE COUCHE D'ETAIN.....	
2.1 Introduction .....	31
2.2 Définition du système à étudier .....	31
2.3 Cinétique Chimique du modèle d'oxydation d'une couche d'étain.....	33
2.4 Recherche des données sur le système étudié {O <sub>2</sub> /Sn}.....	38
2.5 Conception Cristallographique du Modèle d'oxydation sèche de l'étain.....	44
2.6 Conclusion.....	57

3. PROPOSITION DES CONFIGURATIONS DES EVENEMENTS DE L'OXYDATION SECHE DE L'ETAIN PAR LA METHODE MONTE CARLO CINETIQUE.....	
3.1 Introduction.....	58
3.2 Liste des évènements .....	58
3.3 Les énergies des différents évènements.....	60
3.4 Configurations des événements .....	63
3.5 Le temps de réalisation des événements .....	69
3.6 Sélection finale de l'évènement à réaliser.....	71
3.7 Procédure générale de simulation .....	73
3.6 Conclusion.....	74
4. OUTIL DE SIMULATION PROGRAMMES ET ORGANIGRAMMES.....	
4.1 Introduction .....	75
4.2 Organigramme du programme de simulation .....	75
4.3 Les détails du programme de simulation .....	76
4.4 Outil de visualisation graphique du modèle .....	79
4.5 Conclusion .....	84
CONCLUSION.....	85
APPENDICES.....	
REFERENCES .....	

## LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Schéma simplifié du processus de Modélisation	18
Figure 1.2	Organigramme représentant le positionnement de la modélisation par rapport à l'expérimental et à la théorie	19
Figure 1.3	Schéma du dispositif du four d'oxydation (Lasicom)	20
Figure 1.4	Analyse microscopique de la surface SnO <sub>2</sub> élaborés par la technique CVD	21
Figure 1.5	Spectre XRD de l'oxyde d'étain en couche minces déposé sur un substrat en verre par la technique CVD	21
Figure 1.6	Hiérarchie des méthodes de simulation : classement selon la taille du système étudié et de la durée expérimentale [42].	23
Figure 1.7	Schématisation d'un saut atomique: (a) modèle des sphères dures (b) modèle énergétique d'un atome lors d'un saut.	25
Figure 2.1	Les sens de croissance des oxydes de métaux.	32
Figure 2.2	Schéma simplifié des étapes de croissance des oxydes de métaux	34
Figure 2.3	Mailles conventionnelles de l'étain, (a) forme $\alpha$ , (b) forme $\beta$	37
Figure 2.4	Diagramme des phases de l'étain, avec les domaines de stabilité de ces oxydes. Les phases stables sont représentées en noir, et les phases métastables en gris [43].	39
Figure 2.5	Diagramme de phases du système Sn-O établi par Moh [46]	41
Figure 2.6	La diffraction des rayons X des échantillons des couches minces du $\beta$ Sn avant oxydation a) après oxydation 1h a température b)200°C, c) 400°C d)600°C [47].	42
Figure 2.7	Evolution des rapports d'intensités des pics les plus intenses de Sn, SnO et SnO <sub>2</sub> mesurés par diffraction des RX des films déposés par RGTO.	43
Figure 2.8	La maille élémentaire du réseau SnO <sub>2</sub>	44

Figure 2.9	La base cristalline du réseau $\beta\text{Sn}$ (projection sur le plan (001)).	45
Figure 2.10	Représentation des vecteurs de base dans la maille conventionnelle $\beta\text{Sn}$ .	45
Figure 2.11	Représentation des nœuds dans le réseau $\beta\text{Sn}$ en 3D.	46
Figure 2.12	Vue de projection sur le plan (001) de la maille simplifiée du réseau $\beta\text{Sn}$	46
Figure 2.13	Représentation des nœuds dans les différents plans de la maille conventionnelle simplifiée du réseau $\beta\text{Sn}$ .	47
Figure 2.14	Représentation des distances des plus proches voisins dans la maille conventionnelle du $\beta\text{Sn}$	48
Figure 2.15	La maille conventionnelle du $\text{SnO}$ . (a) présentation simple (b) présentation sous forme de couches (Sn boules noir; O boules grises).	49
Figure 2.16	Représentation de la base cristalline dans le réseau $\text{SnO}$ en projection sur le plan (001).	50
Figure 2.17	Représentation des vecteurs de base dans la maille conventionnelle du $\text{SnO}$ .	50
Figure 2.18	Vue de la maille simplifiée du réseau $\text{SnO}$ en projection sur le plan (001)	51
Figure 2.19	Représentation des nœuds dans les différents plans de la maille conventionnelle simplifiée du réseau $\text{SnO}$ .	51
Figure 2.20	Représentation des distances reliant l'atome de référence (R) aux plus proches voisins dans la maille conventionnelle du $\text{SnO}$ .	52
Figure 2.21	La maille conventionnelle du réseau $\text{SnO}_2$	53
Figure 2.22	Représentation de la base cristalline dans le réseau $\text{SnO}_2$ en projection sur le plan (001).	54
Figure 2.23	Représentation des vecteurs de bases dans la maille conventionnelle du réseau $\text{SnO}_2$ .	54

Figure 2.24	La maille simplifiée du SnO <sub>2</sub> projection sur le plan (001)	54
Figure 2.25	Répartition des nœuds dans les différents plans du réseau SnO <sub>2</sub> .	55
Figure 2.26	Représentation des distances reliant l'atome de référence (R) aux plus proches voisins dans la maille conventionnelle du SnO <sub>2</sub> .	56
Figure 3.1	Schéma des différents types d'évènements intervenant dans l'oxydation sèche de l'étain	58
Figure 3.2	Le diagramme de l'énergie potentiel en fonction des distances atomiques lors de l'adsorption de l'oxygène sur la surface de l'oxyde d'étain.	59
Figure 3.3	Représentation de l'évènement «physisorption» de l'oxygène sur la surface de l'étain (a) vue de haut (b) vue de coté	60
Figure 3.4	Schéma simplifié de l'évènement de chimisorption de l'oxygène (a) Vue de coté (b) vue de projection	61
Figure 3.5	(a) diffusion en surface (b) diffusion en volume	62
Figure 3.6	Représentation de la maille du βSn dans les directions (a) [100], [010], [001] et (b) [110], [001], [110].	63
Figure 3.7	Vue de projection des atomes de trois couches de Sn projection sur le plan (110)	63
Figure 3.8	Organigramme de gestion des calendriers d'Arrivées et d'Hors Arrivée	71
Figure 3.9	Organigramme de la procédure de simulation	72
Figure 4.1	Organigramme général du simulateur du modèle développé relatif au processus d'oxydation thermique de l'étain.	75
Figure 4.2	(a) Schéma d'une surface à programmer (b) Modèle programmé de la surface à oxyder.	76
Figure 4.3	La partie du programme qui représente le module d'entrée	76
Figure 4.4	La partie du programme qui représente le module de base	77
Figure 4.5	La partie du programme qui représente le module de sortie	77

Figure 4.6	Exemple de fichier de sortie du programme	78
Figure 4.7	Représentation de l'icône du fichier exécutable de Rasmol	79
Figure 4.8	(a) fenêtre de visualisation graphique de Raswin (b) fenêtre d'édition « Command line»	80
Figure 4.9	Les types de fichiers chargés par Raswin	80
Figure 4.10	Exemple de fichier « .xyz » chargé par Raswin	81
Figure 4.11	(a) Comment sélectionner et ouvrir le fichier de format de données (b) La sélection du fichier à visualiser.	81
Figure 4.12	Affichage du réseau SnO <sub>2</sub> (a) «Sticks» liaisons seules (b) « Ball and sticks » atomes et liaisons.	82
Figure 4.13	Modèle compact des atomes.	82
Figure 4.14	(a) Fenêtre d'information sur le réseau à visualiser (b) visualisation avec symboles des atomes.	83
Tableau 2.1	Enthalpies des différentes réactions du système Sn-O.	37
Tableau 2.2	Conditions thermodynamiques pour différentes réactions entre les atomes du système Sn-O.	38
Tableau 2.3	Données structurales des différentes variétés de l'étain à basses et à hautes températures et différentes gammes de Pression.	39
Tableau 2.4	Calcul des densités surfacique des plans du réseau βSn	47
Tableau 2.5	Caractéristiques des 1 <sup>ers</sup> , 2 <sup>ème</sup> , 3 <sup>ème</sup> plus proches voisins d'un atome de Sn situé au centre de la maille conventionnelle du réseau βSn.	47
Tableau 2.6	Données structurales des différentes variétés de l'oxyde d'étain [49]	48
Tableau 2.7	Densités surfaciques des plans dans le réseau SnO	51

Tableau 2.8	Caractéristiques du 1 <sup>er</sup> , 2 <sup>ème</sup> , 3 <sup>ème</sup> plus proches voisins d'un atome de référence (O) situé au centre de la face d'une maille conventionnelle du réseau SnO.	52
Tableau 2.9	Calcul des densités surfaciques des plans dans le réseau d'oxyde d'étain SnO <sub>2</sub>	53
Tableau 2.10	Caractéristique du 1 <sup>er</sup> , 2 <sup>ème</sup> , 3 <sup>ème</sup> plus proches voisins d'un atome de référence situé au centre de la maille conventionnelle du réseau SnO <sub>2</sub> .	55
Tableau 3.1	Les configurations des événements « physisorption »	64
Tableau 3.2	Les configurations des événements « chimisorption »	65
Tableau 3.3	Quelques configurations de l'évènement « diffusion » en surface des atomes d'oxygène, sur une couche mince de l'étain β.	67
Tableau 3.4	Calendrier des arrivées « Cal <sub>Arr</sub> » des atomes d'oxygène sur les sites d'impact de la surface.	68
Tableau 3.5	Calendrier « Cal <sub>HArr</sub> » des Hors arrivées des atomes d'oxygène sur les sites d'impact de la surface.	70

## INTRODUCTION

Les progrès dans la compréhension des matériaux ont été intimement liés au développement des moyens d'observation. Dans le cas de la croissance des couches minces, le processus a pu être suivi, in situ, grâce à l'utilisation de diverses sondes structurales et analytiques, en particulier des techniques d'étude de la qualité des surfaces et de leurs transitions de phase par diffraction électronique en incidence rasante, LEED (Low Energy Electron Diffraction) ou RHEED (Reflection High-Energy Electron Diffraction)[1] et diverses méthodes spectroscopiques tel que la Spectroscopie d'Electrons Auger, SIMS (Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires), XPS (Spectrométrie de Photoélectrons excité par rayons X) et UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) [1,2]. Ainsi, en disposant de puissants instruments d'Analyse physico-chimique, certains phénomènes invisibles jusqu'alors ont pu être étudiés et chercher ensuite à les comprendre et à les modéliser.

Les dernières décennies ont vu l'émergence des outils informatiques à l'origine d'une vue plus statistique, plus dynamique et plus large que celle de notre environnement. Les données scientifiques autant que leurs perceptions théoriques ont fortement évolués avec cette révolution technologique. Il est important de noter ici la montée en puissance de l'outil de modélisation dans presque toutes les disciplines. Ceci tend donc à signaler un besoin, cette fois-ci des sciences en modélisation où l'analyse mathématique et le calcul scientifique constituent un support important de la compréhension et font de la simulation un outil de compétitivité pour la recherche.

C'est cette démarche qui a été suivie par le laboratoire Lasicom de l'Université de Blida, depuis plus de 10 ans, et au sein duquel j'ai réalisé le

travail de développement d'un modèle de simulation KMC de la croissance cristalline des couches minces de SnO<sub>2</sub> par l'oxydation sèche de l'étain.

Rappelons que l'oxyde d'étain a fait l'objet de très nombreux travaux durant ces dernières décennies en raison de ses nombreuses applications technologiques : grâce à ces propriétés chimiques et optiques, il peut en effet être utilisé comme catalyseur sélectif [4-6] et [12,16,17] permettant de réduire les émissions polluantes des véhicules automobiles, il peut servir également dans les électrodes transparentes et dans l'industrie des cellules solaires [9-11,17,19,21], mais c'est aussi et surtout pour ces propriétés électriques que l'oxyde d'étain a été intensément étudié, et plus particulièrement ces dernières années, voyant son importance comme matériau de base dans l'industrie des détecteurs à gaz inflammables tel que (CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>), polluants et toxiques tel que le (CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>2</sub> et NO) [3-21] lorsqu'il est utilisé en couches minces.

L'objectif de ce travail est la construction, à l'échelle atomique, d'un modèle de simulation Monte Carlo Cinétique du scénario de l'oxydation thermique de l'étain, à partir de l'observation expérimentale et de la synthèse des travaux théoriques et expérimentaux, du LASICOM parmi d'autres, ainsi que ceux parus dans la littérature.

Pour une meilleure présentation de notre travail, nous avons structuré ce mémoire en quatre chapitres :

Le 1<sup>er</sup> chapitre présente la modélisation à l'échelle atomique, au sens d'une simulation Monte Carlo Cinétique, son positionnement par rapport à la théorie et à l'expérimental, les différents modèles de simulations ainsi que la procédure de la méthode.

Le 2<sup>ème</sup> chapitre définit le processus concerné par la construction de notre modèle. Il s'agit de la recherche des réactions élémentaires de l'oxydation thermique de l'étain par le gaz d'oxygène moléculaire, ainsi que toutes les données thermodynamiques et énergétiques, expérimentales et théoriques qui sont d'une importance cruciale pour le développement de notre modèle.

La description cristallographique et physico-chimique détaillée de chacun des ingrédients du processus d'oxydation (Sn, -O, SnO, SnO<sub>2</sub>, Sn<sub>x</sub>O<sub>y</sub>,...) est aussi nécessaire pour la compréhension, à l'échelle atomique, du phénomène modélisé.

Le 3<sup>ème</sup> chapitre, décrit les événements élémentaires, les plus probables, intervenant dans l'oxydation sèche de l'étain avec leurs configurations. Ces dernières seront introduites dans le simulateur lors de la mise au point du modèle programmé. La logique de fonctionnement entre événements est donnée sous forme d'organigramme.

La partie du programme de la simulation du modèle développé dans notre travail ainsi que les outils de visualisation 3D du processus modélisé font l'objet du 4<sup>ème</sup> chapitre.

La conclusion générale et les perspectives visées par ce travail sont résumées en fin de manuscrit.

## CHAPITRE 1

### LA MODELISATION ENTRE LA THEORIE ET L'EXPERIMENTAL

#### 1.1 Introduction

Dans la démarche scientifique, pour approfondir d'une manière exhaustive l'étude de la croissance cristalline des couches minces d'oxyde d'étain, trois efforts complémentaires sont nécessaires :

- 1- L'essai technologique.
- 2- La caractérisation des surfaces des couches et des interfaces.
- 3- La modélisation et la simulation de la croissance cristalline.

Ce troisième point est l'objet précis de notre travail qui vise à développer un modèle de simulation numérique pour expliquer le processus de croissance et évaluer les caractéristiques de l'interface  $\text{SnO}_x/\text{Sn}$  ( $x=1, 2$ ).

#### 1.2 Positionnement de la modélisation dans la démarche scientifique :

L'étude scientifique d'un système nous amène dans la plupart des cas à faire un ensemble de suppositions sur le fonctionnement du système. Ces suppositions qui prennent habituellement la forme de relations mathématiques ou logiques constituent un *modèle*. Ce dernier est utilisé pour comprendre le comportement du système étudié. Si les relations qui composent le modèle sont assez simples il sera possible d'utiliser des méthodes mathématiques pour obtenir des réponses exactes aux questions qui nous intéressent. Une telle solution s'appelle *une solution analytique*. Cependant, les systèmes qu'on trouve dans les technologies industrielles sont le plus souvent trop complexes pour pouvoir se prêter à une évaluation analytique, et leurs modèles doivent être étudiés au moyen de la simulation. C'est pourquoi la simulation est aujourd'hui largement reconnue comme une

technique puissante pour l'analyse et la conception des systèmes de hautes performances.

La modélisation consiste alors, à construire une représentation simplifiée d'un système réel dont le but est d'expliquer et de prédire certains aspects du comportement de ce système [35]. Le processus de construction d'un modèle de simulation peut être schématisé comme suit :

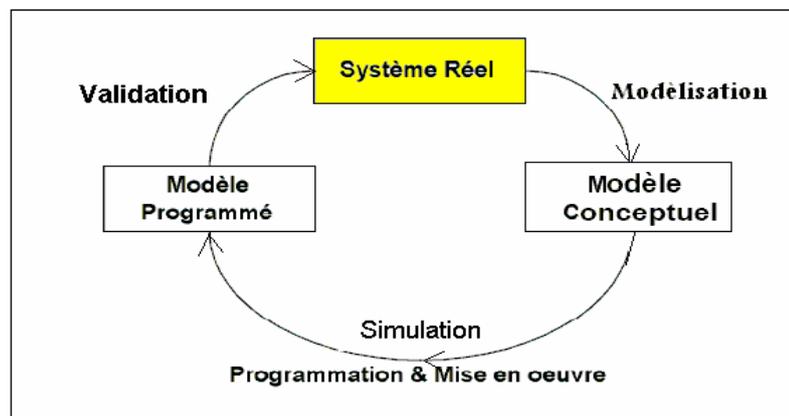


Figure 1.1 : Schéma simplifié du processus de Modélisation

### 1.2.1 Modèle conceptuel (modélisation)

Le modèle conceptuel est une représentation simplifiée du système réel, basé dans son développement sur des données théoriques ou expérimentales, obtenu dans une phase de *modélisation* [35].

C'est cette partie qu'on a essayé de la détailler dans ce mémoire dans le but de pouvoir la mettre en œuvre dans la partie simulation qui sera traité plutard.

### 1.2.2 Modèle programmé (simulation) :

Le modèle programmé consiste à reproduire artificiellement le fonctionnement du modèle étudié, qui constitue l'une des approches importantes permettant d'exploiter celui-ci. C'est la mise en œuvre du modèle conceptuel sur un ordinateur, obtenu dans une phase de *programmation*. Il

permet notamment de valider ou d'invalider les hypothèses du modèle conceptuel.

### 1.2.3 Le système réel :

Les renseignements sur le fonctionnement du système réel peuvent être obtenus à la suite d'expérimentation sur le modèle programmé. Ainsi on peut dire que simuler le fonctionnement d'un système c'est conduire une expérience sur un ordinateur à l'aide d'un modèle [22]. C'est aussi la conduite d'une expérimentation indirecte dans le but de comparer plusieurs façons de procéder.

Le schéma de la figure 1.2 montre le positionnement de cette approche de modélisation par rapport aux études théoriques et expérimentales du même système.

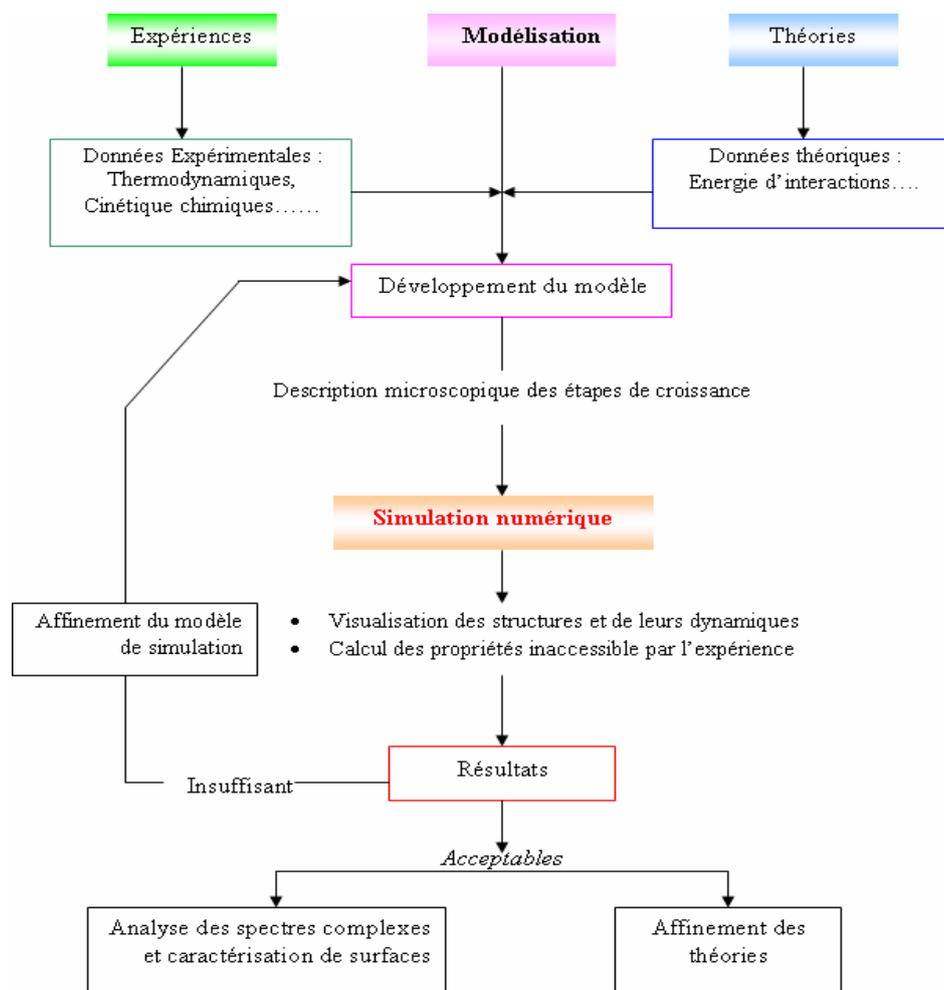


Figure 1.2 : Organigramme représentant le positionnement de la modélisation par rapport à l'expérimental et à la théorie

### 1.3 Source de données expérimentales de notre modélisation:

Les propriétés physico-chimiques des couches minces d'oxyde d'étain sus-cités sont étroitement liées aux procédés de fabrication et aux conditions opératoires. En effet, il existe de nombreuses techniques expérimentales pour la réalisation de la croissance des couches minces de l'oxyde d'étain [23-31]. Quelques soient les modes d'élaboration des couches minces d'oxydes, les propriétés des films sont influencées par :

- Le milieu environnant (gaz, liquide,....)
- Les réactifs utilisés (nature, concentration, pureté,....)
- Le substrat (nature, température...)
- Les recuits éventuels des couches

#### 1.3.1 L'oxydation thermique des couches minces d'étain

Dans ce processus l'étain est oxydé sous flux d'oxygène où les principaux paramètres intervenant dans ces techniques sont la température de l'oxydation, le temps de recuit et l'intensité du flux d'oxygène. Le traitement thermique sous flux d'oxygène se fait dans un four tubulaire sur des couches d'étain élaborées par évaporation sous vide, la figure 1.3 représente le schéma du four [32](LASICOM).

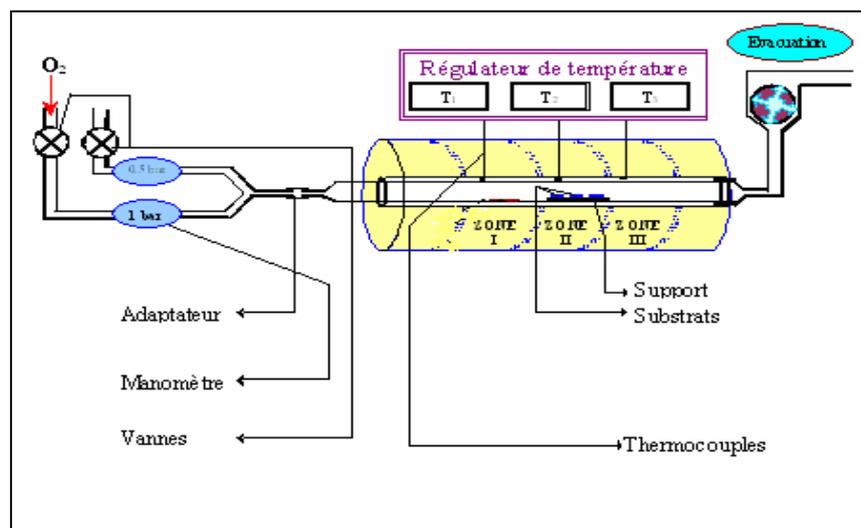


Figure1.3 : Schéma du dispositif d'un four d'oxydation (Lasicom)

Le four tubulaire horizontal est composé de trois zones avec un volume cylindrique radial creux commun aux trois zones. Un régulateur relié au four permet le contrôle séparé de la température dans chacune des trois zones. Un tube en quartz de diamètre 2cm introduit dans le cylindre creux est utilisé comme chambre de réaction.

Plusieurs études [29, 33,34] faites sur l'oxydation de l'étain ont montré qu'un temps minimal d'oxydation doit être respecté afin de permettre la conversion totale de l'étain en dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ). Ce temps est d'environ 10 heures pour des températures de l'ordre de  $500^\circ\text{C}$  à  $600^\circ\text{C}$ .

### 1.3.2 Caractérisation de la surface

Récemment, plusieurs techniques de diffractions ont été développées pour l'étude des propriétés microstructurales des matériaux cristallins de différentes symétries [36]. On peut citer entre autres la diffraction neutronique qui permet l'analyse et l'estimation de chaque phase présente dans le processus. La technique de rayonnement synchrotron permet de suivre des phénomènes dynamiques (cinétiques de transformation, croissance des couches) et déterminer la structure de systèmes complexes [36]. La caractérisation par diffraction de rayons X permet de mesurer l'intensité et la position des pics afin d'identifier les phases présentes dans l'échantillon [37]. La connaissance des positions conduit en général à la détermination des distances entre plans réticulaires associés aux réflexions de Bragg (Appendice 1).

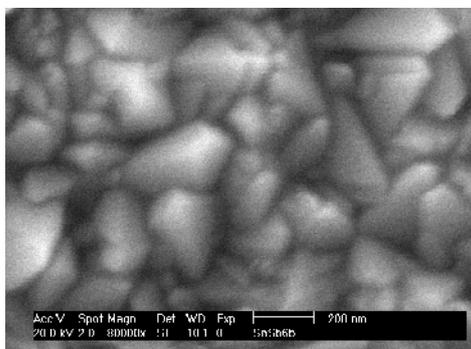


Figure1.4 : Analyse microscopique de la surface  $\text{SnO}_2$  élaborés par la technique CVD [32,84]

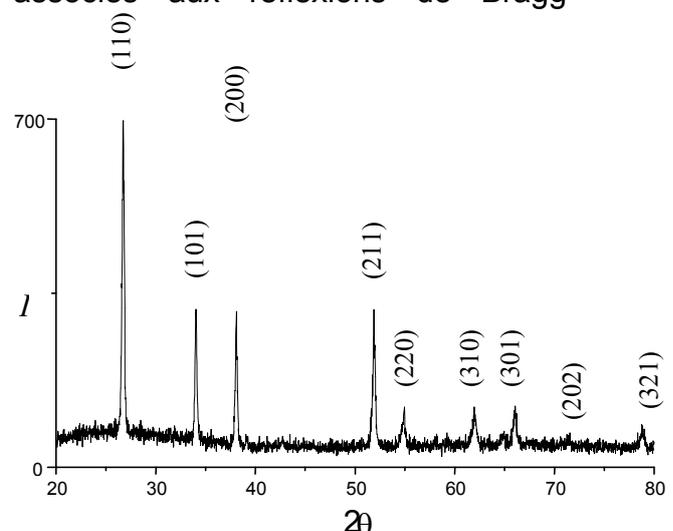


Figure1.5 : Spectre XRD de l'oxyde d'étain en couches minces déposé sur un substrat en verre par la technique CVD [32]

L'analyse par RX des couches minces élaborées par oxydation thermique de l'étain donne selon [43,48] une structure similaire à celle de la figure 1.4 ou les couches minces de l'oxyde d'étain ont une structure polycristalline formées d'un ensemble de grains monocristallins de différentes orientations cristallines et de différentes tailles comme l'indique les spectres de diffraction des rayons X sur la figure 1.5. Notre étude de modélisation est faite dans le but du suivi in-situ et à l'échelle atomique la croissance cristalline de l'oxyde d'étain, au niveau d'un seul grain dont la taille est de l'ordre du  $\mu\text{m}$  (quelques millions d'atomes). En effet la modélisation et simulation par la méthode Monte Carlo Cinétique permet de traiter des systèmes de cet ordre de grandeur, proche de la taille réelle du système modélisé.

#### 1.4 Hiérarchie des méthodes de simulation

Parmi les méthodes les plus utilisées dans les simulations numériques nous citons les trois grandes méthodes suivantes.

##### 1.4.1 Les méthodes ab initio :

Ces méthodes sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger du système. Elles ne nécessitent pas l'introduction des paramètres empiriques et sont les plus proches des réalités physiques du système. En général en raison de leur complexité, ces méthodes sont utilisées pour déterminer des caractéristiques statiques du système dans une configuration atomique ou après la minimisation de l'énergie d'une configuration [39,41].

##### 1.4.2 La méthode de Dynamique Moléculaire :

Dans cette méthode les particules se déplacent dans le champ de forces où elles se trouvent. Leurs trajectoires en fonction du temps sont définies selon les lois de la mécanique classique 2<sup>ème</sup> loi de Newton par l'intégration numérique des équations du mouvement pour toutes les particules du système interagissant entre elles. Les énergies d'activation sont

généralement exprimées avec des paramètres qui peuvent être soit ajustés à l'aide de résultats expérimentaux, soit déterminées à partir des considérations théoriques. Les conditions initiales de l'intégration des équations de mouvements et le nombre total d'atomes constituent les deux facteurs responsables du temps de calcul [36,41].

### 1.4.3 La méthode Monte Carlo :

Dans cette méthode on ne cherche pas une trajectoire continue, mais simplement une suite de sauts atomiques discrets pour chaque atome. On a plus affaire aux équations de mouvements mais aux probabilités de réalisation des différents sauts possibles. Les probabilités sont fonction des énergies d'activations, ces dernières sont généralement exprimées sous une forme simplifiée en fonction des paramètres ajustés soit à l'aide des résultats expérimentaux, soit déterminées à partir des considérations théoriques, en utilisant notamment des approches *ab initio* de la mécanique quantique [37,41,43]. Cette méthode donne de très bons résultats pour des problèmes tels que la croissance des couches minces.

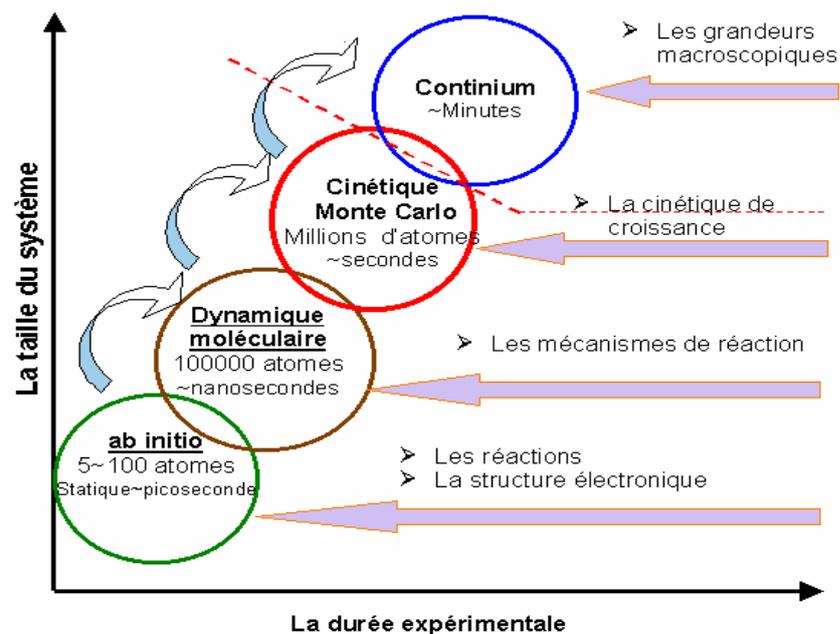


Figure 1.6 : Hiérarchie des méthodes de simulation : classement selon la taille du système étudié et de la durée expérimentale [42].

La figure 1.6 montre que la relation entre ces différentes méthodes est plus forte qu'une simple échelle de difficulté de calcul. En effet les résultats d'une méthode peuvent être utilement injectés dans une autre méthode et inversement les résultats de simulation d'un niveau inférieur de l'hierarchie peuvent être utilisés pour déterminer les paramètres d'un niveau d'une méthode supérieure. Ainsi on aperçoit une cascade de modèles reliant les méthodes ab initio aux traitements macroscopiques en passant par les simulations à l'échelle atomique.

## 1.5 Notions théoriques à déterminer pour le modèle type Monte Carlo

### Cinétique :

La façon d'aborder le problème, la plus correcte, serait de passer par la mécanique quantique. Ce serait évidemment une entreprise énorme, vu le nombre d'atomes en présence et la mise en considération des électrons. C'est pour cette raison que le modèle de simulation proposé est basé sur une approche particulière pour pouvoir rendre compte des aspects microscopiques des phénomènes qui nous intéressent. Rappelons que l'intérêt aux approches particulières remonte aux dernières trentaines d'années [43] et s'est développé au rythme d'accroissement des capacités du calcul informatique. L'objectif a été de rendre compte des aspects morphologiques de la croissance : croissance en 2D, 3D... Les modèles utilisés gèrent dans un cadre de dynamique statistique des atomes : adsorption, migration et évaporation. Pour procéder au développement du Modèle de type Monte Carlo Cinétique, il nous a fallu définir quelques notions de base.

### 1.5.1 Mécanisme

Un mécanisme est une réaction chimique élémentaire, caractérisée par des réactifs, des produits de réaction et un bilan d'énergie ou énergie d'activation. Elle ne comporte pas d'autres états intermédiaires tels que l'état de transition entre l'état initial et l'état final. Du point de vue modélisation, c'est une réaction formelle qui n'est liée ni à une date, ni à un lieu [44]. Dans

notre modélisation nous allons déterminer tous les mécanismes ayant lieu au cours du phénomène d'oxydation.

### 1.5.2 Evènements discrets

Un événement peut être défini par l'occurrence d'un mécanisme, à une date et en un lieu bien déterminé [44]. C'est l'ensemble des mouvements subis par l'espèce gazeuse lors de son arrivée sur la surface du métal [45]. On peut le déterminer par un *saut* atomique discret d'un site à un autre site voisin. La différence entre l'évènement et le mécanisme est qu'à un seul mécanisme élémentaire correspond un grand nombre d'évènements envisageables [44]. Dans le développement de notre modèle, nous allons citer tous les événements susceptibles de se produire lors du processus d'oxydation sèche de l'étain.

### 1.5.3 Energie d'activation

Il est indispensable de connaître le maximum d'énergie atteint par le système au cours d'un « saut » atomique discret voir figure 1.7. En effet, l'énergie d'activation  $E_a$  d'un évènement est donnée par la relation.

$$E_a = E_{\max} - E_{\text{initial}} \quad (1.1)$$

La barrière d'activation  $E_a$  est la différence entre l'énergie du système dans la configuration de l'état initial et l'énergie maximale atteinte par le système lors d'un saut atomique [46]. Elle est significativement plus forte que l'énergie thermique  $k_B T$  disponible pour la franchir [44].

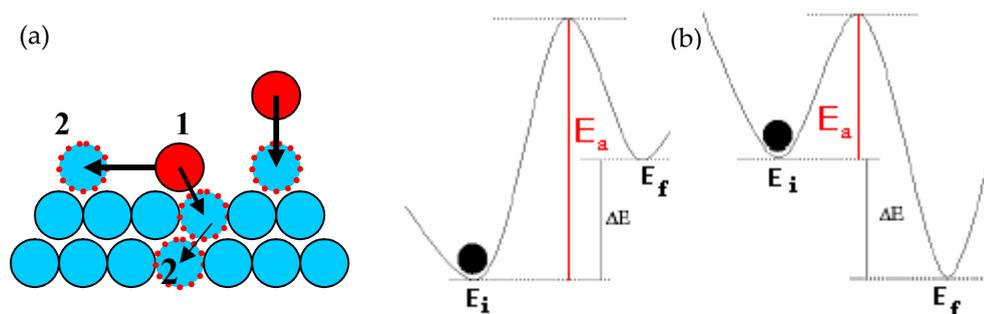


Figure 1.7 : Schématisation d'un saut atomique: (a) modèle des sphères dures (b) modèle énergétique de l'atome lors d'un saut

### 1.5.4 Temps d'occurrence

Dans notre description du processus d'oxydation, utilisant les probabilités d'occurrence par unité de temps, les évènements suivent une distribution de *Poisson*. Cette dernière est utilisée pour décrire des situations dans lesquelles des évènements rares et aléatoires se produisent au cours du temps.

Ainsi en notant  $N_t$  le nombre d'occurrences de l'évènement considéré, d'acceptance  $\lambda$ , entre l'instant initial et l'instant  $t$ , la loi de probabilité de  $N_t$  est

$$P(N_t = k) = \frac{e^{-\lambda t} (\lambda t)^k}{k!} \quad (1.2)$$

Où  $k$  est un entier naturel.

Soit  $T$  le « temps d'occurrence » de l'évènement, celui-ci repose sur une distribution exponentielle et si entre l'instant 0 et l'instant  $t$  il n'y a pas d'occurrence d'évènements alors la loi de probabilité  $N_t = 0$  est

$$P(N_t = 0) = e^{-\lambda t} \quad (1.3)$$

D'où la loi de probabilité pour qu'il y ait occurrence d'évènements est :

$$P(T < t) = 1 - P(N_t = 0) = 1 - e^{-\lambda t} \quad (1.4)$$

De même entre l'instant  $t$  et l'instant  $t+dt$

$$P(T < t + dt) = 1 - P(N_{t+dt} = 0) = 1 - e^{-\lambda(t+dt)} \quad (1.5)$$

Donc

$$p(t) = p(t < T < t + dt) = \frac{P(T < t + dt) - P(T < t)}{dt} = \frac{e^{-\lambda t} (1 - e^{-\lambda dt})}{dt} = \lambda e^{-\lambda t} \quad (1.6)$$

Cela signifie que le temps d'occurrence sera d'autant plus probable qu'il sera court.

La fonction de répartition  $F(t)$  de la variable aléatoire  $T$  est évidemment :

$$F(t) = \int_0^t p(t) dt = 1 - e^{-\lambda t} \quad (1.7)$$

Ceci nous amène au choix de la méthode d'échantillonnage de la distribution du temps d'occurrence. L'ordinateur peut fournir une série de nombres aléatoires  $z$ , uniformément distribués entre 0 et 1. Or, pour satisfaire à la condition d'échantillonnage selon l'importance, il est préférable que la série aléatoire ait une distribution similaire à celle de la grandeur échantillonnée. En

faisant coïncider les deux fonctions de répartition, on parvient à deux choix possibles équivalents:

$$\int_0^t p(t)dt = \int_0^z dz \quad \text{ou} \quad \int_z^1 dz \quad (1.8)$$

donc

$$1 - e^{-\lambda t} = z \quad \text{ou} \quad 1 - z \quad (1.9)$$

$$\text{Soit} \quad t = \frac{-\ln(z)}{\lambda} \quad \text{ou} \quad t = \frac{-\ln(1-z)}{\lambda} \quad (1.10)$$

où  $t$  est le temps d'occurrence réellement attribué à l'événement par tirage aléatoire, il varie suivant la distribution  $p(T)$  [44].

On voit ainsi que, pour  $z$  distribué de façon uniforme entre 0 et 1, toutes les valeurs de  $t$  sont accessibles de 0 (pour  $z$  tendant vers 1) à l'infini (pour  $z$  tendant vers 0), en accordant une importance plus grande aux faibles valeurs de  $t$ , conformément à la distribution  $p(T)$ .

### 1.6 La méthode de Monte Carlo Cinétique appliqué à l'oxydation

Cette méthode consiste à manipuler des nombres aléatoires choisis de façon qu'ils simulent le processus physique aléatoire du problème étudié [40,43]. C'est le cas de notre modèle où on envisagera, pour sa simulation, une approche probabiliste basée sur cette méthode pour la gestion de l'aspect aléatoire des événements ayant lieu sur la surface.

- Le modèle reposera donc sur une méthode Monte-Carlo: qui permet de réaliser une exploration des configurations du système dans une démarche heuristique et stochastique.

- Le qualificatif « cinétique » signifie que cette démarche est volontairement pilotée par les aspects cinétiques, concrètement les barrières d'activations de mécanismes élémentaires.

- « En temps continu » vient préciser que l'acceptance  $\lambda$  choisie est une probabilité d'occurrence d'événement par unité de temps, construite d'après la loi d'Arrhenius pondérée par une fréquence de tentative. Chaque pas Monte-Carlo prend alors la signification d'une durée réelle et variable: à chaque pas, un et un seul événement se produit au bout d'une durée qui lui est spécifique.

D'où le temps d'occurrence de chaque évènement  $m$  est régi selon:

$$t_m = -(1 / \lambda_m) \ln z_m \quad (1.11)$$

Cette formule est fonction de deux grandeurs principales les nombres aléatoires et les probabilités de réalisation des évènements.

### 1.6.1 Les nombres aléatoires $z_m$

Ils sont uniformément répartis sur l'intervalle  $[0,1]$ , affecté aux évènements, dit aussi pseudo aléatoires représentent l'aspect aléatoire du phénomène étudié.

Par définition une séquence de nombres aléatoires doit satisfaire à deux propriétés :

- *L'uniformité*: c'est-à-dire les nombres aléatoires tirés sont équirépartis sur  $[0,1]$ .

- *L'indépendance*: c'est-à-dire la valeur  $x_i$  ne doit avoir aucune dépendance de la valeur  $x_{i-1}$  ou plus en général avec les autres valeurs  $x_j$ .

La génération de ces nombres aléatoires ne demande pas des ressources de calcul excessives. La plupart des langages contiennent des générateurs de nombres pseudo aléatoires [83].

Dans notre modèle ces nombres aléatoires sont générés par l'ordinateur, dans le langage C++ ce générateur est appelé Rand [90].

### 1.6.2 La probabilité de réalisation des évènements $\lambda_m$

La probabilité de réalisation des évènements est donnée par unité de temps, elle est fonction de l'énergie d'activation du système qui représente l'aspect énergétique du phénomène étudié. Sa formule dépend de la configuration du système au cours de l'oxydation.

### 1.6.3 Le calcul des probabilités

Dans le cas de l'oxydation du Sn la formule qui calcule cette probabilité est donnée par :

➤ Au cours de l'arrivée des atomes d'oxygène à la surface du Sn, ils seront à l'état gazeux. Dans notre étude on fait l'approche ou on considère dans cette phase le gaz d'oxygène obéit à la cinétique des gaz parfaits où il suit la statistique de Maxwell-Boltzmann [44]. La probabilité de réalisation d'une collision des atomes d'oxygène avec la surface du Sn par unité de temps dans cette approche est donnée par :

$$\lambda = \frac{CPS}{\sqrt{MT}} \quad (1.12)$$

Où  $C = 3.5 \cdot 10^{23}$  est une constante,  $P$  la pression du gaz en Torr,  $S$  la surface d'un site d'impact,  $T$  la température du Gaz,  $M$  la masse molaire de l'espèce adsorbée.

➤ La cinétique des atomes d'oxygène sur la surface du Sn obéit à loi d'Arrhenius d'où la probabilité de réalisation d'un saut atomique d'un site à un autre site voisin par unité de temps est données par :

$$\lambda_m = \nu \exp\left(-\frac{\Delta E_m}{K_B T}\right) \quad (1.13)$$

tel que  $\nu$  est " la fréquence de saut " ou de vibration des atomes de l'ordre de  $10^{12}$  Hz

$\Delta E_m$  l'énergie d'activation du mécanisme, elle dépend des énergies de liaison rompues lors du saut [48].

#### 1.6.4 La procédure de la méthode Monte Carlo Cinétique

Nous pouvons décrire la procédure de la méthode Monte Carlo Cinétique appliquée à notre modèle de l'oxydation thermique par les étapes suivantes :

- 1) D'abord on choisit une configuration initiale du système à étudier.
- 2) On réalise ensuite une liste de tous les événements probables lors du processus.
- 3) On associe à chaque événement l'énergie correspondante.
- 4) On associe à chaque événement un nombre aléatoire uniformément réparti entre 0 et 1.
- 5) On calcule les probabilités de réalisation de chaque événement.

- 6) On calcule les temps de réalisation de chaque évènement selon la relation de Poisson déjà citée.
- 7) On Sélectionne l'évènement qui à le temps de réalisation minimal.
- 8) On vérifie si la configuration du site de l'évènement sélectionner est favorable.
- 9) On fait un changement de configuration après l'occurrence de l'évènement sélectionné.
- 10) Retour à l'étape 2 et on refait la même procédure avec incrémentation du temps d'occurrence des évènements réalisés.

### 1.7 Conclusion

La compréhension détaillée d'un processus physique tel que le phénomène d'oxydation, fait appel à l'essai technologique et à l'étude théorique mais souvent les résultats obtenus ne suffisent pas à l'explication du processus et ne conduisent pas forcément à des réponses concluantes. D'où la nécessité du recours à la modélisation et simulation basées sur la méthode de simulation Monte Carlo Cinétique qui a l'avantage de traiter un grand nombre d'atomes dans des durées relativement comparables à celles de l'expérimental. Elle permet aussi de gérer l'aspect énergétique et aléatoire du mouvement des adatoms sur la surface de l'étain à oxyder, d'où la conception du modèle à l'échelle atomique sera traitée dans le chapitre suivant.

## **CHAPITRE 2**

### **DEVELOPPEMENT À L'ECHELLE ATOMIQUE DU MODELE DE SIMULATION MONTE CARLO CINETIQUE DE L'OXYDATION D'UNE COUCHE D'ETAIN**

#### 2.1 Introduction

Le développement d'un modèle de simulation par La Méthode Monte Carlo Cinétique nécessite le passage par plusieurs étapes importantes, la première concerne la définition du système à étudier en spécifiant le domaine de notre étude, suivie d'une recherche et d'analyse approfondie des données expérimentales et théoriques disponibles dans notre environnement de travail (Laboratoire et Université) et dans la littérature tel que l'étude cristallographique, en troisième étape, une étude cristallographique détaillée de chaque ingrédient présent dans le phénomène étudié et l'étude cinétique des mécanismes réactionnels qui devront être traduits en terme d'évènement dans le modèle programmé au troisième chapitre.

#### 2.2 Définition du système à étudier

##### 2.2.1 Définition de l'oxydation

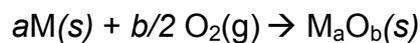
L'oxydation est définie par la réaction d'un métal avec un gaz oxydant ou un mélange gazeux [38], sous des conditions de température et d'activité d'oxygène bien déterminés. Le cas le plus classique est celui de l'oxydation par l'oxygène.

### 2.2.2 Les types d'oxydation :

La plupart des métaux ne sont pas stables au contact de l'air, ils réagissent spontanément, en formant un oxyde. Dans la recherche des mécanismes d'oxydation, on peut citer deux types d'oxydation [40] :

#### 2.2.2.1 Oxydation sèche

C'est la réaction de la surface du métal avec l'oxygène gazeux, en absence d'autres substances comme la vapeur d'eau, cette réaction du métal avec l'oxygène en général s'écrit sous la forme suivante :



La réaction du métal avec l'oxygène peut donner deux sens pour la croissance, le premier appelé croissance externe associée à la diffusion des cations vers l'extérieur pour réagir avec l'oxygène, tandis que le deuxième sens dit la croissance interne correspond à une diffusion anionique [45]. Alors on peut citer deux sens d'oxydation des métaux comme la montre la figure 2.1 :

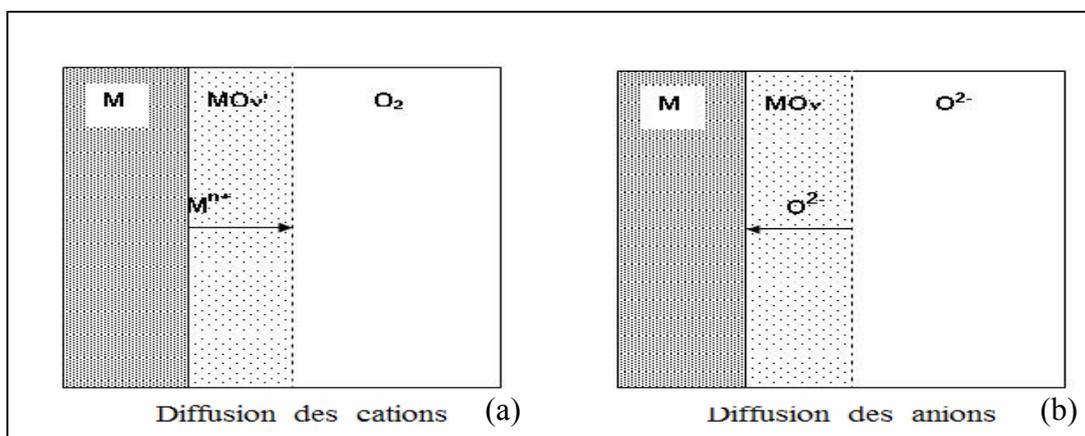


Figure 2.1 : Les sens de croissance des oxydes de métaux [45].

#### ✓ Oxydations externes :

L'oxydation externe signifie que les cations diffusent à travers l'oxyde pour réagir à l'interface Solide/Gaz et faire croître ainsi la couche d'oxyde vers l'extérieur. Ces cations peuvent se déplacer via des lacunes cationiques, des sites interstitiels où des joints de grains [68] comme le montre la figure 2.1 (a).

### ✓ Oxydations internes :

Contrairement au cas précédent, dans l'oxydation interne (ou à développement interne) ce ne sont pas les cations qui se déplacent mais les atomes d'oxygènes qui diffusent vers le cœur du matériau. Ici encore, on retient aussi deux principaux modes de diffusion, par lacunes anioniques, par sites interstitiels ou par des joints de grains [68] comme l'indiqué la figure 2.1 (b).

#### 2.2.2.2 Oxydation humide

L'oxydation humide représente l'oxydation de la surface du métal avec l'oxygène en présence de la vapeur d'eau ou de l'air humide.

Dans notre étude c'est ***l'oxydation sèche*** qui sera considérée pour la croissance des couches minces de l'oxyde d'étain par oxydation thermique des couches minces de l'étain.

### 2.3 Cinétique Chimique du modèle d'oxydation d'une couche de l'étain

L'étude cinétique de croissance des couches minces de l'étain fait appel aux mécanismes élémentaires intervenant au cours du phénomène d'oxydation.

La thermodynamique permet de prévoir les conditions de température et d'activité d'oxygène nécessaires pour que l'oxydation d'un métal en général puisse se produire. Ainsi, la variation d'enthalpie libre standard doit être négative pour que l'oxyde se forme. Pour une meilleure compréhension du phénomène d'oxydation. La mise en évidence du mécanisme réactionnel passe par la décomposition de la réaction en étapes élémentaires.

#### 2.3.1 Les mécanismes de croissance des oxydes de métaux

L'oxydation des métaux en général passe par trois étapes principales comme il est schématisé sur la figure 2. 2, la réaction de l'oxygène avec le métal conduit à la formation d'une couche d'oxyde séparant le métal du milieu oxydant.

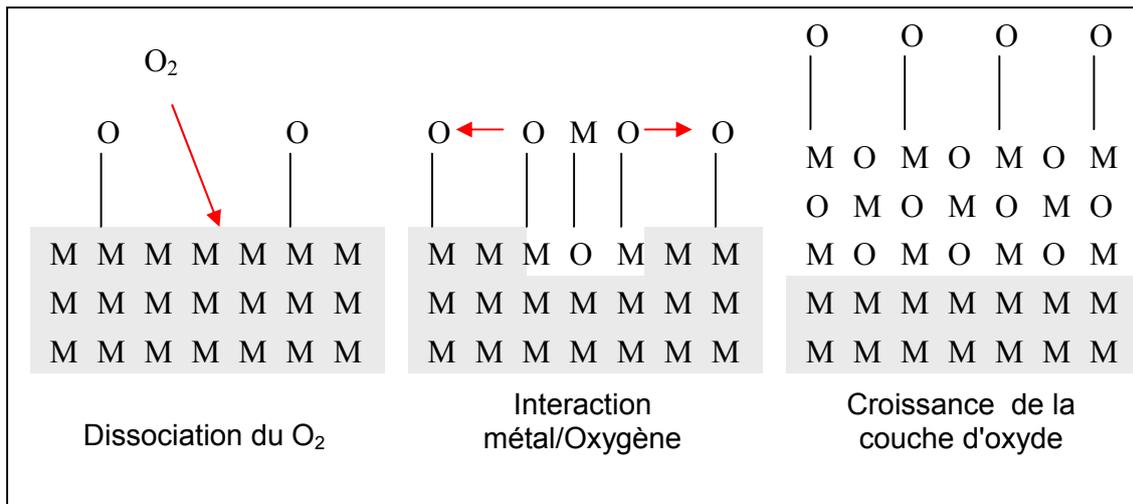


Figure 2.2 : Schéma simplifié des étapes de croissance des oxydes de métaux [45]

Les phénomènes de diffusion à travers la couche d'oxyde ainsi que des transferts aux interfaces doivent donc être envisagés. Ces phénomènes peuvent être résumés de la façon suivante :

1. Apport de l'oxygène à la surface du métal aux premiers instants puis à celle de l'oxyde formé.
2. Adsorption des molécules d'oxygène ou du gaz oxydant et dissociation en atomes.
3. Diffusion des ions d'oxygène à travers la couche d'oxyde vers le métal.
4. Formation de l'oxyde par réaction de cet oxygène avec le métal à l'interface interne.
5. Diffusion des cations à travers le métal vers l'atmosphère.
6. Formation d'oxyde par réaction de ces cations avec l'oxygène à l'interface externe.

En général l'oxydation des métaux peut être décrite par deux processus différents, le premier suit les étapes 1, 2, 5 et 6, et le deuxième suit les étapes 1, 2, 4 selon la nature du métal et de son oxyde. Pour les métaux du **groupe IVA** (classification périodique des éléments) c'est la chaîne anionique qui gouverne l'oxydation [85]. Alors pour l'étude de l'oxydation de l'étain nous ne considérons que la diffusion de l'oxygène vers l'intérieur de la couche d'oxyde et vers l'interface Sn/  $SnO_2$ .

### 2.3.2 Les mécanismes de croissance de l'oxyde d'étain

Au cours du processus d'oxydation de l'étain plusieurs mécanismes élémentaires auront lieu et chacun d'eux se réalise pour une valeur d'énergie d'activation bien déterminée.

#### 2.3.2.1 Mécanisme 1

Dans la phase gazeuse et lors de l'approche de la molécule d'oxygène à la surface de l'étain, elle subit une dissociation en deux atomes selon la réaction suivante:

$$O_2(gaz) \rightarrow 2O(ads) \quad (2.1)$$

La valeur d'énergie expérimentale de dissociation de la molécule d'oxygène vaut 5.1eV d'après la littérature [4].

#### 2.3.2.2 Mécanisme 2

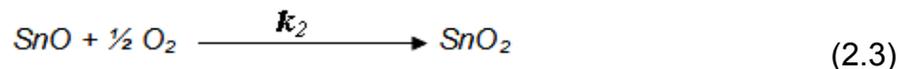
A une température et pression adéquates, l'étape qui suit la dissociation est la formation du SnO. Cela passe selon la réaction suivante :



Où  $k_1$  est la constante de cette réaction.

#### 2.3.2.3 Mécanisme 3

La deuxième étape de d'oxydation est la formation du SnO<sub>2</sub> selon la réaction suivante [11]:



Cette dans une gamme de température de 373 à 473°K avec énergie  $\Delta G_{298} = -262.9 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [71, 72].

Cette réaction nécessite un pourcentage d'oxygène de l'ordre de 50 à 55% pour la transformation du SnO en SnO<sub>2</sub> et un pourcentage d'oxygène de

l'ordre de 55 à 66,7% pour la formation du  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  à partir de  $\text{SnO}_2$  et  $\text{SnO}$  [53].

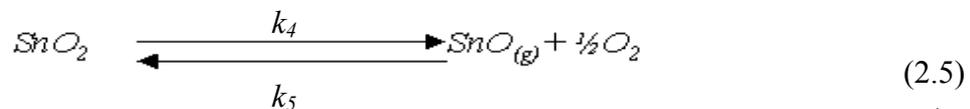
#### 2.3.2.4 Autres mécanismes

Il existe des réactions intermédiaires aux réactions précédentes (mécanismes 2 et 3), parmi lesquelles nous citons une étape intermédiaire qui a lieu au cours de l'oxydation c'est la transformation du  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  en  $\text{SnO}_2$  selon la réaction suivante :



Cette réaction passe dans la gamme de température de 473 à 504°K avec la constante de réaction  $k_3 = 1.13 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  [71]. Ainsi, la formation de la structure la plus stable de l'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  se produit, selon le diagramme de phase de (Moh)[46] figure 2.5, à un pourcentage d'oxygène de l'ordre de 50.0 à 66.7 %, sur une surface comportant des brins actifs de  $\text{SnO}$ .

Ils existent d'autres réactions qui ont lieu lors de l'oxydation de l'étain parmi lesquelles nous citons :



Avec l'énergie libre de la réaction de constante  $k_4$   $\Delta G_{298} = 114.4 \text{ kcal.mol}^{-1}$  et l'enthalpie  $\Delta H_{298} = 134.9 \text{ kcal.mol}^{-1}$  [73]

Celle de la réaction de constante  $k_5$   $\Delta G_{298} = -114.4 \text{ kcal.mol}^{-1}$  et l'enthalpie  $\Delta H_{298} = -134.9 \text{ kcal.mol}^{-1}$  [53,73].

Les énergies d'activations de ces réactions peuvent être calculé directement de l'énergie d'activation de Gibbs ou même déduite de l'expression de la constante de réaction  $k$ , si la valeur de cette dernière est connue. Mathématiquement  $k$  varie avec la température suivant l'expression qui est connue sous le nom d'équation d'Arrhenius [63,64] :

$$\ln k = \ln A - E_a/K_B T \quad , \quad (2.6)$$

Ou sous forme exponentielle [69,70]:

$$k = A \exp(-E_a/K_B T), \quad (2.7)$$

A représente le facteur pré exponentiel,  $E_a$  l'énergie d'activation ou l'énergie cinétique minimale requise pour qu'une réaction puisse se produire,  $K_B$  la constante de Boltzmann et T la température de la réaction.

La constante de réaction peut s'écrire aussi en fonction de l'énergie de Gibbs standard [71], dite aussi énergie d'activation de Gibbs et s'écrit selon l'expression suivante :

$$k \propto \exp(-\Delta G/RT) , \quad (2.8)$$

Avec  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  , (2.9)

Où  $\Delta H$  représente l'enthalpie d'activation,  $\Delta S$  l'entropie d'activation et T la température de réaction. Si en remplaçant la formule de (2.10) dans (2.9) on obtient

$$k \propto \exp \left[ \frac{- (\Delta H - T \Delta S)}{RT} \right] , \quad (2.10)$$

Cette expression a la forme de l'expression d'Arrhenius, si l'on identifie l'enthalpie d'activation,  $\Delta H$ , à l'énergie d'activation et l'entropie d'activation,  $\Delta S$ , au facteur préexponentiel. La constante de vitesse peut s'écrire sous la forme

$$k \propto \exp \left[ \frac{\Delta S}{R} \right] \exp \left[ \frac{- \Delta H}{RT} \right] , \quad (2.11)$$

Les tableaux 2.1 et 2.2 résument les données relatives à la cinétique chimique des différentes réactions prises comme mécanismes dans notre modèle de simulation du processus d'oxydation thermique de Sn par la MCC

Réaction	$\Delta G_{298}(kJmol^{-1})$	$\Delta H_{298}(kJmol^{-1})$	$\Delta H_{diss}(kJmol^{-1})$	Ref
$2SnO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow SnO_2 + SnO$	-262.9	-	-	[59]
$SnO_{2(s)} \rightarrow SnO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}$	479	564.8	-	[53]
$SnO_{(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow SnO_{2(s)}$	-479	-564.8	-	[53]
$SnO \rightarrow Sn + O$	-	-	527.5	[74]
$O_2 \rightarrow 2O$	-	493.6	-	[70]
$2Sn + O_2 \rightarrow 2SnO$	-515	-	-	[65]
$Sn + O_2 \rightarrow SnO_2$	-515.8	-	-	[65]
$Sn + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow SnO$	-	93.05	-	[71]

Tableau 2.1: Enthalpies des différentes réactions du système Sn-O.

Réactions (ou mécanismes)	Le pourcentage d'oxygène	Gamme de température T(K)
$Sn + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow SnO$	<50%	373 à 504.9
$2SnO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow SnO_2 + SnO$	50 à 66.7%	373 à 473
$3 SnO + SnO_2 \rightarrow Sn_3O_4 + SnO$	50% à 55%	473 à 504.9
$2 SnO + 2 SnO_2 \rightarrow Sn_3O_4 + SnO_2$	55% à 66.7%	473 à 504.9

Tableau 2.2 : Conditions thermodynamiques (température et pourcentage d'oxygène) pour différentes réactions entre les atomes du système Sn-O.

## 2.4 Recherche des données sur le système étudié $\{O_2/Sn\}$

### 2.4.1 Choix de la structure de l'étain à oxyder

L'étain, de symbole **Sn** et de numéro atomique  $Z=50$ , est un élément du groupe **IVA** de la classification périodique des éléments (Appendice 6). Les deux principales formes allotropiques de l'étain sont :

- ✓ **l'étain  $\alpha$**  : de couleur grise et de structure cristalline cubique [45] (Appendice 2) figure 2.3 (a)
- ✓ **l'étain  $\beta$**  : de couleur blanche argentée et de structure tétragonale figure 2.3 (b), est la forme ordinaire du métal [45]

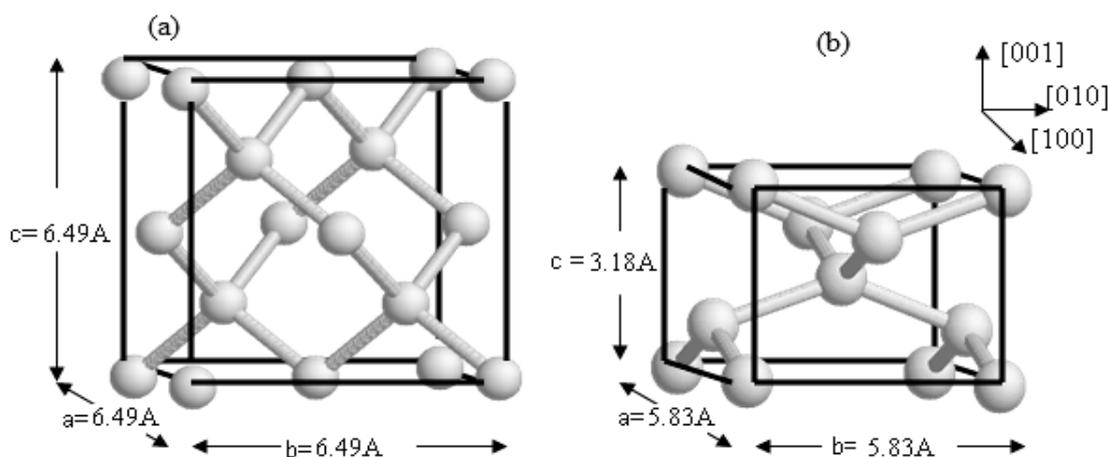


Figure 2.3 : Les mailles conventionnelles de l'étain ; (a) l'étain  $\alpha$  ; (b) l'étain  $\beta$ .

Ils existent d'autres variétés de l'étain [48], à haute pression comme le montre le diagramme des phases de la figure 2.4, dont les structures et les paramètres cristallographiques sont résumés sur le tableau 2.2.

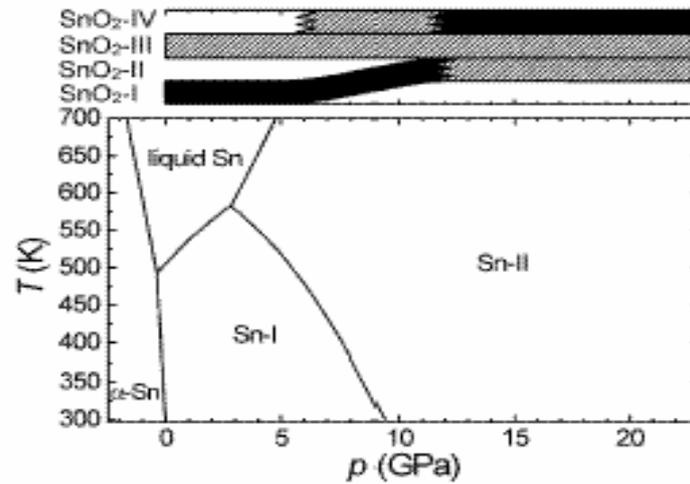
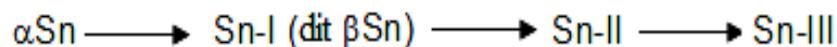


Figure 2.4: Diagramme des phases de l'étain, avec les domaines de stabilité de ces oxydes. Les phases stables sont représentées en noir, et les phases métastables en gris [49].

Type de phase	Structure cristalline	Groupe spatial	Paramètre de maille	Pression GPa
$\alpha$ Sn	cF8(cubique)	Fd-3m	$A=6.4892\text{\AA}^\circ$	$10^{-14}$
$\beta$ Sn	T14 (tetragonal)	I4 <sub>1</sub> /amd	$a=5.8332\text{\AA}^\circ$ $c=3.1820\text{\AA}^\circ$	$10^{-14}$
Sn-II	T12 (tetragonal)	I4/mmm	$a=3.690\text{\AA}^\circ$ $c=3.378\text{\AA}^\circ$	10.1
Sn-III	C12 (cubique)	Im-3m	$A=3.287\text{\AA}^\circ$	53.4

Tableau 2.3: Données structurales des différentes variétés de l'étain à basses et à hautes températures et différentes gammes de Pression.

La structure de l'étain peut subir des transformations de phase suivantes en fonction de la température et la pression:



Le critère de choix de la structure cristalline de l'étain à oxyder du point de vue modélisation par la méthode Monte Carlo Cinétique est basé sur l'état

de la structure, où il doit être cristallin et non amorphe, et que la forme ou la structure choisie doit donner une structure stable de l'oxyde formé par oxydation sèche et thermique. La forme de l'étain qui répond à ces critères et celle choisie pour notre étude est **l'étain  $\beta$**  puisque elle est la forme la plus utilisée dans la préparation des couches minces d'oxyde d'étain dans la littérature [47,48]. Et d'après le diagramme de phases de la figure 2.3 c'est la seule forme qui donne une forme stable du dioxyde d'étain et de type rutile.

#### 2.4.2 Propriétés de l'oxygène :

L'oxygène de structure électronique  $1s^2 2s^2 2p^4$  est l'un des éléments chimiques qui peut se combiner avec tous les éléments, sauf l'hélium, le néon et l'argon. Cette réactivité est liée à la forte électronégativité de l'élément oxygène qui vaut 3.44 selon l'échelle de Pauling et à la relative faiblesse de l'énergie de liaison dans la molécule  $O_2$  [54]. Son affinité électronique est de l'ordre de  $141 \text{ kJ.mol}^{-1}$  alors que l'affinité électronique de l'étain n'est que  $116 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [55].

L'enthalpie de dissociation de la molécule  $O_2$  qui donne deux atomes d'oxygène selon l'équation  $O_2 \rightarrow 2O$  met en jeu une différence d'enthalpie  $\Delta H_{298}^0 = 493.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , cette valeur est supérieure à l'énergie de liaison covalente simple entre deux atomes d'oxygène (environ  $140 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) [54].

Sa structure électronique correspond, pour la couche de valence, à deux paires d'électrons et deux électrons découplés.

L'énergie d'ionisation  $O \rightarrow O^+$   $E_i = 1314 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $O^+ \rightarrow O^{2+}$   $E_i = -3388 \text{ kJ.mol}^{-1}$

L'énergie de fixation  $O \rightarrow O^-$   $E_f = -141 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $O^- \rightarrow O^{2-}$   $E_i = 798 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [54]

#### 2.4.3 Nature des espèces formées par oxydation thermique de l'étain:

L'étude du diagramme des phases de la figure 2.5 établie par Moh [46] montre l'existence de différentes phases de l'étain et de ces oxydes en fonction de la température et du pourcentage d'oxygène. Dans la gamme de température  $373\text{K} - 473\text{K}$ , les phases de l'étain et de ses oxydes qui apparaissent lors de l'oxydation thermique sont le Sn, SnO et SnO<sub>2</sub>.

La formation des oxydes, à température inférieure à la température de fusion du Sn ( $T=504.9^{\circ}\text{K}$ ), se limite à l'existence de deux phases stables le monoxyde d'étain SnO et du dioxyde d'étain SnO<sub>2</sub> selon le pourcentage d'oxygène.

A des températures d'oxydation inférieure à la température de fusion de l'étain la transformation totale de l'étain métallique ont différents oxydes exige un pourcentage d'oxygène dépassant 50%. Et plus le pourcentage d'oxygène augmente la tendance vers la transformation de monoxyde d'étain en dioxyde d'étain.

L'existence d'une troisième variété de l'oxyde dans cette gamme de pourcentage c'est le Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> qui est une phase instable d'oxyde apparaît à des températures supérieures à 473°K.

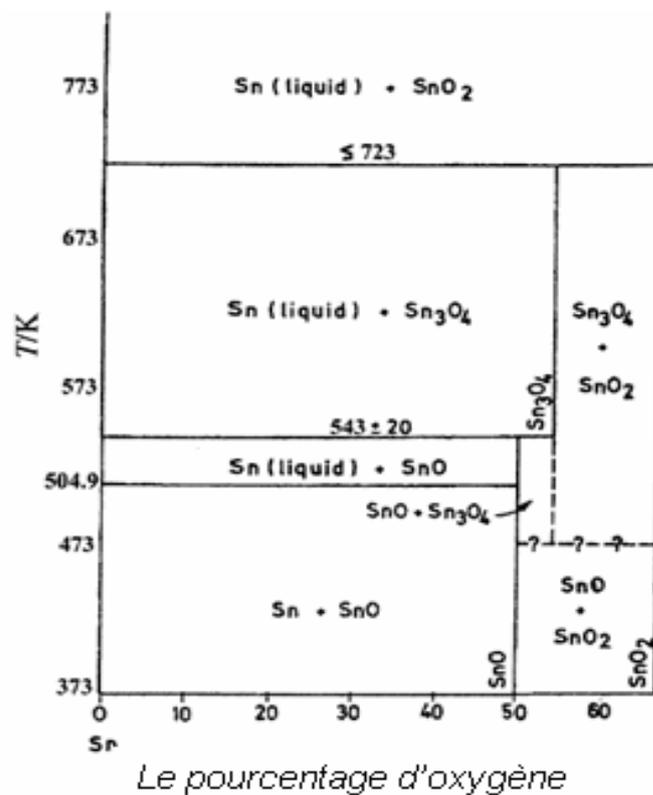


Figure 2.5 : Diagramme des phases du système Sn-O établi par Moh [46].

#### 2.4.4 Orientation de croissance de l'oxyde d'étain

La figure 2.6 montre les spectres de diffraction des RX (Appendice 1) sur des couches minces du  $\beta\text{Sn}$  oxydé à différentes températures [47].

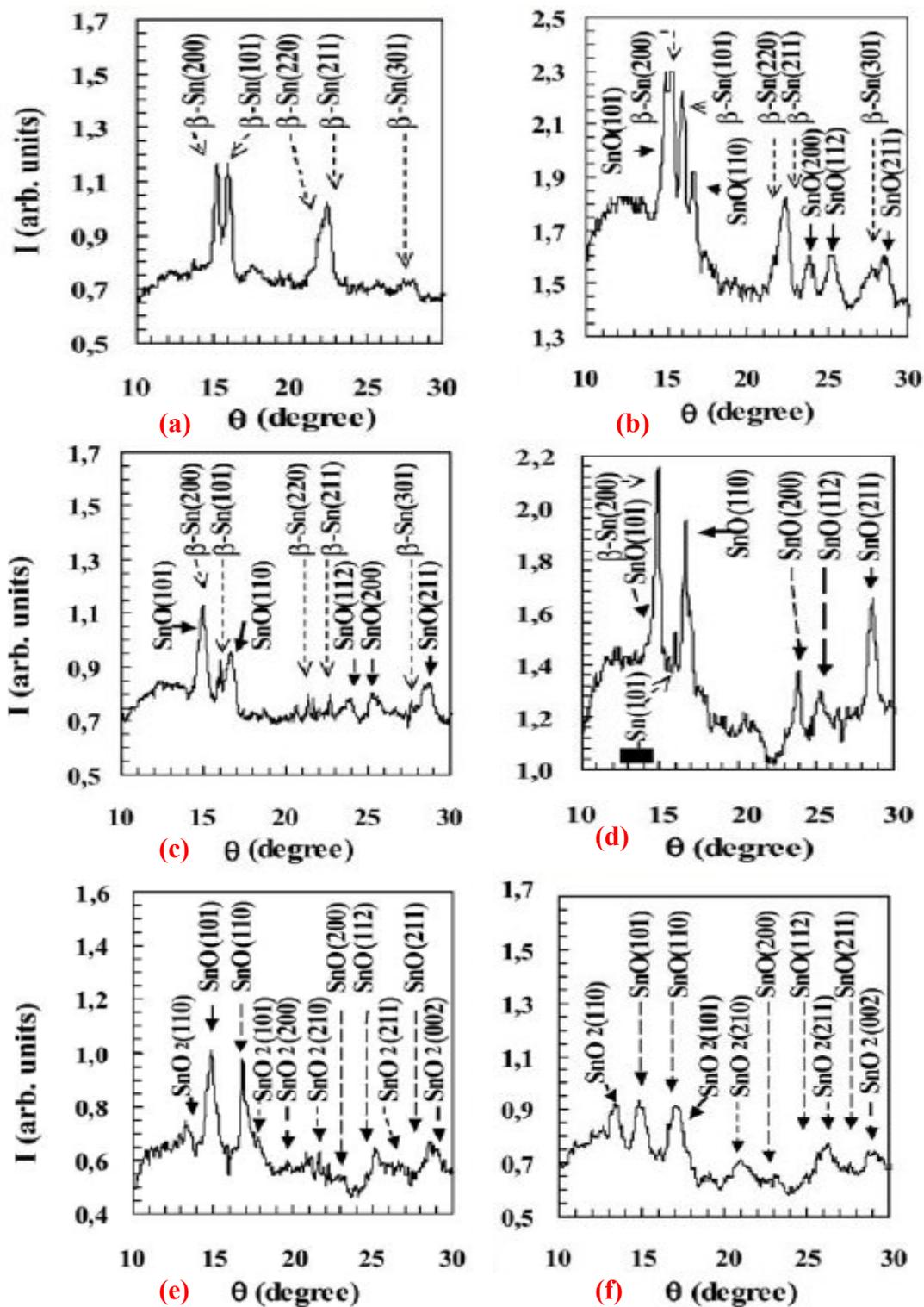


Figure 2.6 : La diffraction des rayons X des échantillons des couches minces du  $\beta$ -Sn avant oxydation a) après oxydation 1h a température b)200°C, c) 300°C d) 400°C e) 500°C f)600°C [47].

Selon la figure 2.6, les plans de diffraction des RX par la structure  $\beta$ Sn sont le (200) et le (101).

✓ Par oxydation sèche de la structure  $\beta$ Sn à température 200°C, la diffraction de RX montre l'apparition de plusieurs pics de SnO figure 2.6(b) issus des plans réticulaires (101), (110) et le (200).

✓ L'échantillon porté à 300°C donne le spectre de diffraction RX de la figure 2.7(c). L'intensité des pics du SnO a diminuée de 20-30 %. Ceci montre que le SnO devient polycristallin.

✓ La figure 2.6 (d) montre la disparition de la plupart des pics du  $\beta$ Sn à 400°C.

✓ Au delà de la température 500°C (500-600°C), la figure 2.6(e) montre la diminution de l'intensité des pics de SnO et l'apparition des pics du SnO<sub>2</sub> (110), (101) [47].

Les pics (110) du SnO<sub>2</sub> sont les plus dominants dans la dernière figure ce qui mène à dire que la croissance de l'oxyde d'étain est favorisée suivant la direction [110], et que la surface (110) est la plus stable de l'oxyde formé à partir de l'oxydation de la structure  $\beta$  de l'étain [5,83].

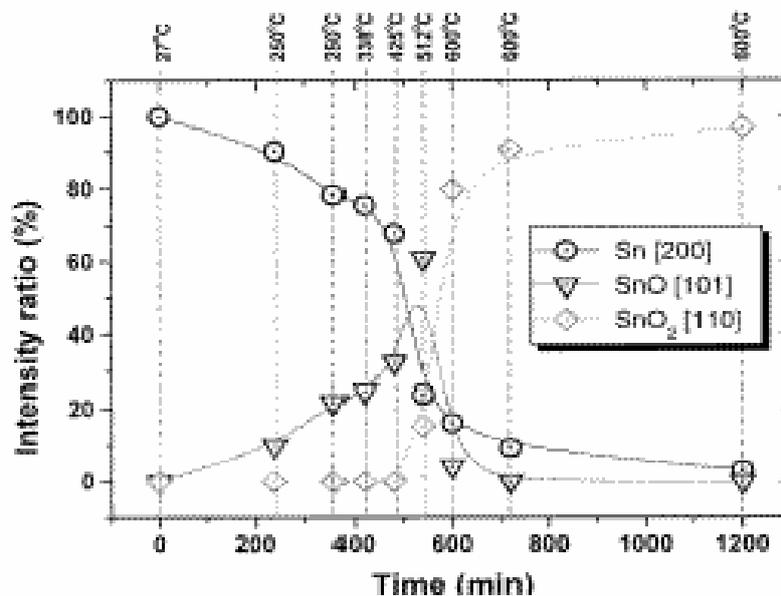


Figure 2.7 : Evolution des rapports d'intensités des pics les plus intenses de Sn, SnO et SnO<sub>2</sub> mesurés par diffraction des RX des films déposés par RGTO.

En couches minces, l'étude de l'oxydation thermique de l'étain par la technique RGTO [29] (Reohtaxial Growth and Thermal Oxidation) a donnée les courbes de la figure 2.7, qui montrent l'évolution de la croissance des couches minces d'oxyde d'étain en fonction de la température et du temps d'oxydation. On peut conclure que le monoxyde d'étain SnO est une phase intermédiaire qui apparaît lors du passage de la structure du Sn en dioxyde d'étain SnO<sub>2</sub>.

### 2.5 Conception Cristallographique du Modèle d'oxydation sèche de l'étain :

L'étude cristallographique consiste en la description détaillée des réseaux cristallins de toutes espèces présentes dans le système {Sn, SnO, SnO<sub>2</sub>} par la détermination de la structure, la base cristalline, des vecteurs de bases, des densités des plans ainsi que des distances des plus proches voisins.

#### 2.5.1 Etude cristallographique du réseau $\beta$ Sn :

Le  $\beta$ Sn se cristallise selon un système tétragonal centré avec le groupe de symétrie spatiale  $I4_1/amd$  (groupe n° 141)[51-53]. Les paramètres de maille sont [54-57] :  $a=5.83\text{\AA}$ ,  $c=3.18\text{\AA}$  et  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

La maille conventionnelle du réseau  $\beta$ Sn est représentée dans la figure 2.2(b).

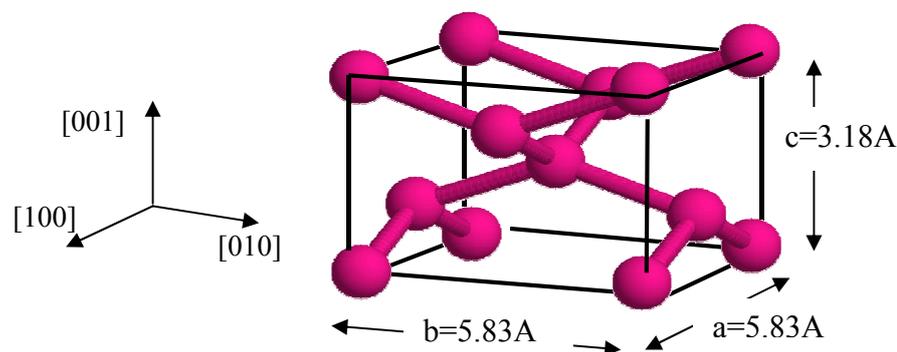


Figure 2.8 : La maille conventionnelle du réseau SnO<sub>2</sub>

Une base cristalline diatomique du Sn placée en  $(0\ 0\ 0)$  et  $(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{4})$  est associée à chaque nœud du réseau, une vue en projection sur le plan  $(001)$  de cette base est donnée par la figure 2.9.

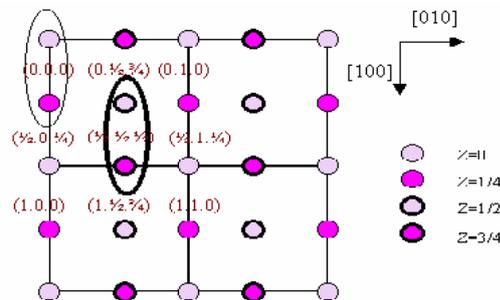


Figure 2.9: La base cristalline du réseau  $\beta$ Sn (projection sur le plan  $(001)$ )

- Les vecteurs de base :

Les vecteurs de translation de base  $\vec{a}', \vec{b}', \vec{c}'$  qui définissent le réseau tétragonal centré du  $\beta$ Sn sont donnés par les relations suivantes :

$$\vec{a}' = a/2 (\vec{e}_1 + \vec{e}_2) - c/2 \cdot \vec{e}_3 \quad \vec{b}' = a/2 (-\vec{e}_1 + \vec{e}_2) + c/2 \cdot \vec{e}_3 \quad \vec{c}' = c/2 (\vec{e}_1 - \vec{e}_2) + c/2 \cdot \vec{e}_3$$

Où  $a, c$  sont les paramètres de maille du réseau  $\beta$ Sn, et  $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$  sont les vecteurs unitaires suivant les directions respectives  $[100], [010], [001]$  comme le montre la figure 2.10.

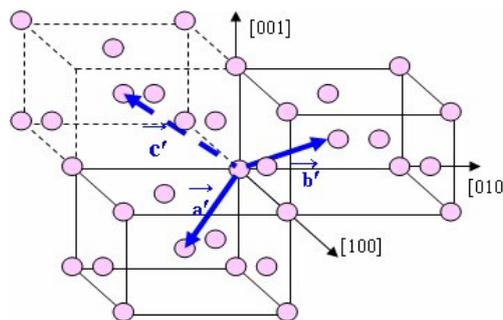


Figure 2.10: Représentation des vecteurs de base dans la maille conventionnelle  $\beta$ Sn

- La densité surfacique des plans :

La densité des nœuds est déterminée par leurs contributions dans la maille choisie à une, deux ou trois dimensions [58]. La distribution des nœuds dans

le réseau  $\beta\text{Sn}$  en 3D est donnée par la figure 2.11, et leur projection sur le plan (001) par la figure 2.12.

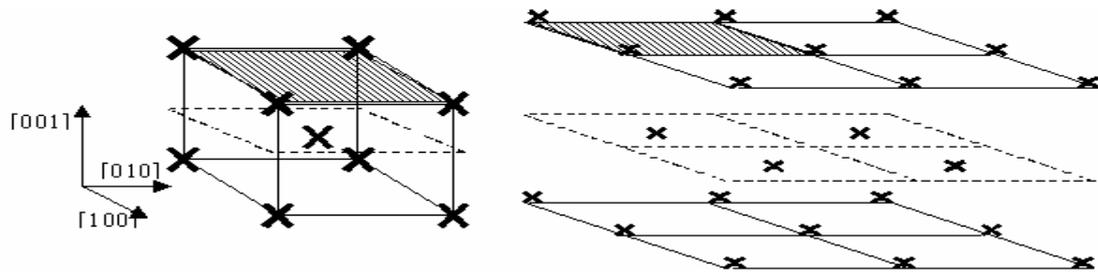


Figure 2.11 : Représentation des nœuds dans le réseau  $\beta\text{Sn}$  en 3D

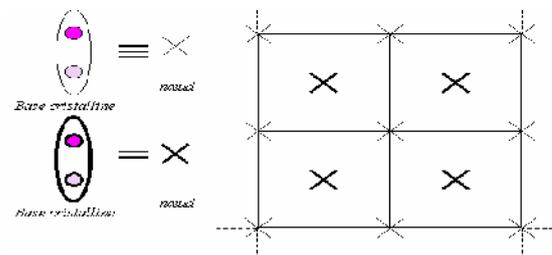


Figure 2.12: Vue de projection sur le plan (001) de la maille simplifiée du réseau  $\beta\text{Sn}$  les nœuds gris situés à  $z=0$ , en noir situés à  $z=1/2$ .

Pour choisir le plan d'oxydation le plus favorable il faut calculer la densité des nœuds des différents plans cristallographiques, qui se fait par le choix d'une maille plane. Si un nœud est situé à un sommet de la maille sa contribution est  $1/4$ , s'il est situé sur une arête il contribue de  $1/2$  et s'il est à l'intérieur sa contribution est de 1 [59], la représentation des nœuds pour les différents plans est donnée par la figure 2.13.

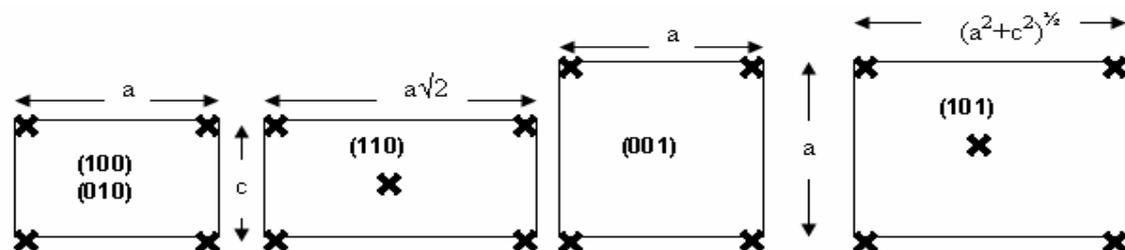


Figure 2.13 : Représentation des nœuds dans les différents plans de la maille conventionnelle simplifiée du réseau  $\beta\text{Sn}$ .

Le calcul des densités surfaciques  $D_s$  des différents plans du réseau de l'étain  $\beta$  donne les résultats de calcul sont donnés par le tableau 2.2 :

Plans	Expression	Densité surfacique $10^{16} \text{ cm}^{-2}$
(100) et (010)	$1/a \times c$	0.054
(001)	$1/a^2$	0.030
(110)	$2/(a \times c \times \sqrt{2})$	0.076
(101)	$2/(a \times \sqrt{a^2 + c^2})$	0.051

Tableau 2.4: Calcul des densités surfacique des plans du réseau  $\beta\text{Sn}$

- En prenant comme référence l'atome de l'étain situé au centre de la maille conventionnelle, de coordonnées  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ , le calcul des distances  $d_1, d_2, d_3$  reliant respectivement l'atome de référence au 1<sup>er</sup>, 2<sup>ème</sup>, 3<sup>ème</sup> plus proches voisins donne:

$$\checkmark d_1 = \sqrt{\frac{a^2}{4} + \frac{c^2}{16}} = 3.02 \text{ \AA}$$

$$\checkmark d_2 = c = 3.18 \text{ \AA}$$

$$\checkmark d_3 = \sqrt{\frac{a^2}{4} + \frac{c^2}{4}} = 3.32 \text{ \AA}$$

Le tableau 2.3 résume les données relatives aux plus proches voisins de l'atome de référence cité précédemment. Leur représentation schématique est donnée par la figure 2.14.

Les plus proches voisins	Nature	Nombre	Distance ( $\text{\AA}$ )
Premiers	Sn	4	3.02
Seconds	Sn	2	3.18
Troisièmes	Sn	8	3.32

Tableau 2.5 : Caractéristiques des 1<sup>ers</sup>, 2<sup>ème</sup>, 3<sup>ème</sup> plus proches voisins d'un atome de référence situé au centre de la maille conventionnelle du réseau  $\beta\text{Sn}$ .

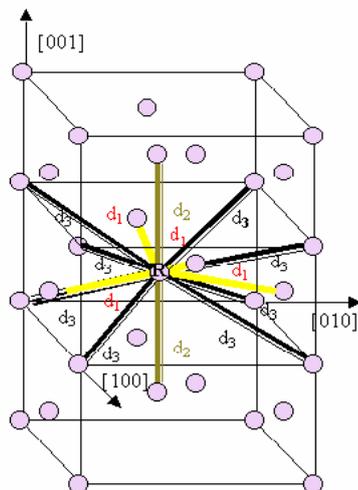


Figure 2.14: Représentation des distances reliant l'atome de référence (R) aux plus proches voisins dans le réseau du  $\beta$ Sn.

### 2.5.2 Les oxydes d'étain :

Ils existent plusieurs formes d'oxydes de l'étain avec différentes structures cristallines. Les données structurales et thermodynamiques des différentes variétés d'oxydes d'étain sont classées dans le tableau 2.6 :

Phase	Structure cristalline	Groupe spatial	Paramètres de maille ( $\text{\AA}$ )	Pression GPa
SnO	type $\alpha$ -PbO	P4/nmm	<b>a</b> =3.803 <b>c</b> =4.838	$10^{-14}$
SnO <sub>2</sub> -I	Type Rutile TiO <sub>2</sub>	P4 <sub>2</sub> /mnm	<b>a</b> =4.736 <b>c</b> =3.185	$10^{-14}$
SnO <sub>2</sub> -II	Type CaCl <sub>2</sub>	Pnm	<b>a</b> =4.653 <b>b</b> =4.631 <b>c</b> =3.155	12.6
SnO <sub>2</sub> -III	Type $\alpha$ -PbO <sub>2</sub>	Pbcm	<b>a</b> =4.744 <b>b</b> =5.707 <b>c</b> =5.209	$10^{-14}$
SnO <sub>2</sub> -IV	Type fluorite	$Pa\bar{3}$	<b>a</b> =4.867	49

Tableau 2.6 : Données structurales des différentes variétés de l'oxyde d'étain

### 2.5.2.a Etude cristallographique du monoxyde de l'étain SnO

Cet oxyde a la couleur bleu noire, il est constitué de deux couches arrangées selon la direction [001], une contient des atomes d'étain, l'autre ne contient que de l'oxygène, avec interaction de Van der Waals entre les couches [49,62]. A basse pression environ  $2.66 \times 10^{-3}$  Pa l'oxydation mène a la formation du SnO seul sans tenir compte de la température tandis qu'à haute pression environ  $6.65 \times 10^{-2}$  Pa le SnO se forme à température supérieure à  $400^\circ\text{C}$  [49].

Le monoxyde d'étain se cristallise selon le système tétragonal simple, de paramètres de maille  $a=3.796\text{Å}$ ,  $c=4.816\text{Å}$  et  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$  [49,62], sa structure cristalline est de type  $\alpha\text{-PbO}$  [63], le groupe spatial est  $P4/nmm$  (groupe n° 129) [50]. La maille conventionnelle simple est donnée par la figure 2.15 (a). Comme on peut considérer la structure du SnO constituée de deux couches atomiques arrangées selon la direction [001], on peut voir chaque atome de Sn situé au sommet d'une pyramide à base carré formée par quatre atomes d'oxygène; tous les premiers proches voisins du Sn sont des oxygènes distants de  $2.22\text{Å}$  [67] cependant la distance entre deux plans adjacents du Sn est de  $2.52\text{Å}$  [52] comme le montre la figure 2.15 (b).

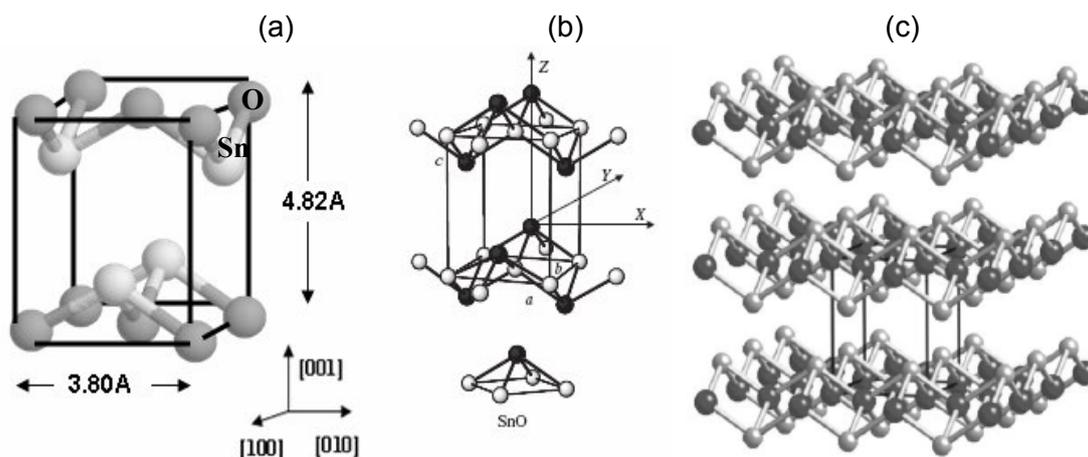


Figure 2.15 : La maille conventionnelle du SnO. (a) présentation simple  
(b) présentation sous forme de couches (Sn noir; O gris).

- On retient comme coordonnées des atomes du Sn et du O de la maille du SnO celles des positions respectives qui donnent une base de quatre atomes comme l'indique la figure 2.16 :

**Sn**  $(0 \frac{1}{2} v)$ ,  $(\frac{1}{2} 0 - v)$  et **O**  $(0 0 0)$ ,  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ , où  $v = 0.237$  [67]

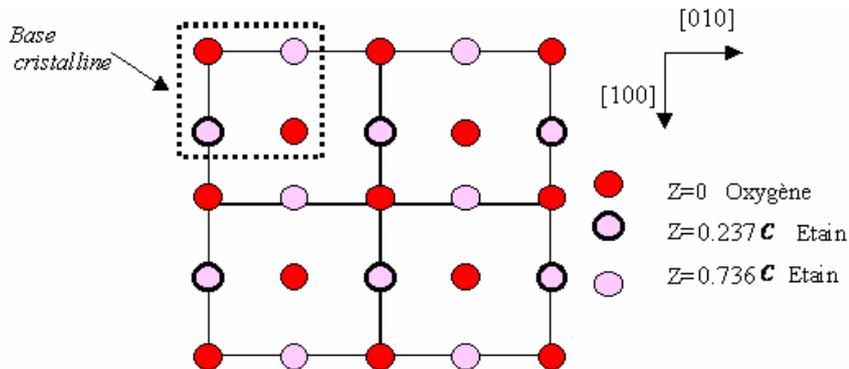


Figure 2.16 : Représentation de la base cristalline dans le réseau SnO en projection sur le plan (001).

- Les vecteurs de base  $\vec{a}', \vec{b}', \vec{c}'$  du réseau SnO sont donnés par les relations suivantes :

$$\vec{a}' = a \cdot \vec{e}_1 + 0 \cdot \vec{e}_2 + 0 \cdot \vec{e}_3 \quad \vec{b}' = 0 \cdot \vec{e}_1 + a \cdot \vec{e}_2 + 0 \cdot \vec{e}_3 \quad \vec{c}' = 0 \cdot \vec{e}_1 + 0 \cdot \vec{e}_2 + c \cdot \vec{e}_3$$

Où  $a, c$  sont les paramètres de maille du réseau SnO figure 2.17 et  $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$  sont les vecteurs unitaires suivant les directions respectives [100], [010], [001].

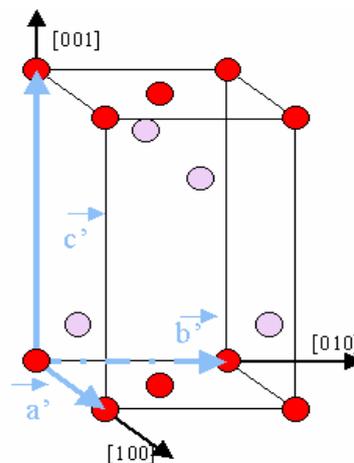


Figure 2.17: Représentation des vecteurs de base dans la maille conventionnelle du SnO

- Densité surfacique des plans du réseau SnO :

Si en remplaçant la base cristalline dans la figure 2.16 par un nœud, le schéma du réseau sera équivalent à celui de la figure 2.18

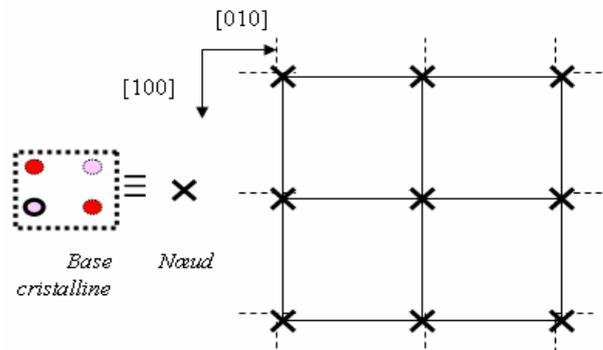


Figure 2.18 : vue de la maille simplifiée du réseau SnO en projection sur le plan (001)

La répartition des nœuds dans les différents plans du réseau SnO est représentée sur la figure 2.19. Les résultats de calcul des densités surfacique  $D_S$  pour ces différents plans sont classés dans le tableau 2.5 :

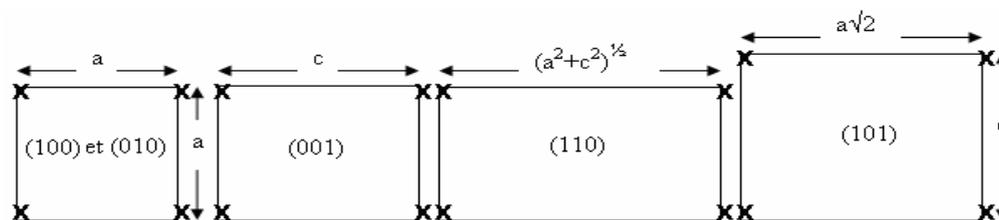


Figure 2.19 : Représentation des nœuds dans les différents plans de la maille conventionnelle simplifiée du réseau SnO.

Plans cristallographiques	Expression	Densité surfacique $10^{16} \text{ cm}^{-2}$
(001)	$1/a^2$	0.069
(100) et (010)	$1/a.c$	0.054
(110)	$1/a^2 \sqrt{2}$	0.048
(101)	$1/\sqrt{a^2 + c^2}$	0.042

Tableau 2.7: Densités surfaciques des plans dans le réseau SnO

- Les plus proches voisins :

En prenant l'atome O situé au centre de la face et de coordonnées  $O(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$  comme référence figure 2.20 les valeurs des distances  $d_1, d_2, d_3$  reliant respectivement l'atome de référence au 1<sup>er</sup>, 2<sup>ème</sup>, 3<sup>ème</sup> plus proches voisins sont résumées sur le tableau 2.6.

Plus proches voisins	Nature	Nombre	Expression	Distance (Å)
Premiers	Sn	4	$a/\sqrt{2}$	2.21
Seconds	O	4	$(a^2/2+c^2/16)^{1/2}$	2.69
Troisièmes	O	4	a	3.80

Tableau 2.8 : Caractéristiques du 1<sup>er</sup>, 2<sup>ème</sup>, 3<sup>ème</sup> plus proches voisins d'un atome de référence (O) situé au centre de la face d'une maille conventionnelle du réseau SnO.

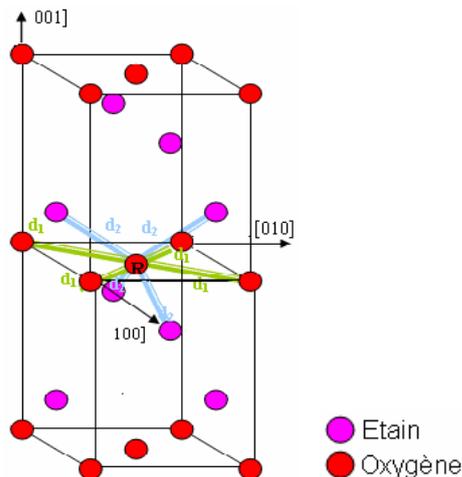


Figure 2.20 : Représentation des distances reliant l'atome de référence (R) aux plus proches voisins dans la maille conventionnelle du SnO.

### 2.5.2.b Etude cristallographique de dioxyde de l'étain SnO<sub>2</sub> :

Le SnO<sub>2</sub> se cristallise selon un système tétragonal simple de type rutile [67] figure 2.21, de paramètres de maille  $a= 4.74\text{Å}$  et  $c= 3.18\text{Å}$ , le groupe de symétrie spatiale  $D_{4h}^{14}$  ou  $P4_2/mnm$  (n° 136) [4, 62, 65,66].

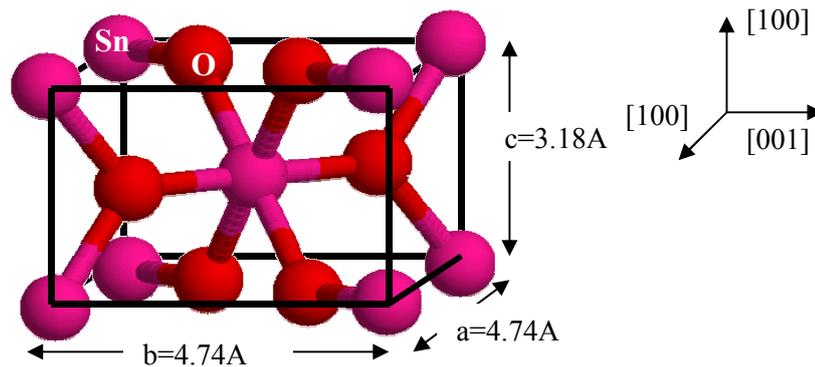


Figure 2.21 : La maille élémentaire du réseau  $\text{SnO}_2$

• Les coordonnées des atomes du Sn et du O de la maille conventionnelle du  $\text{SnO}_2$  sont celles des positions respectives qui forment la base :

- ✓ **Sn**  $(0\ 0\ 0), (\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$ .
- ✓ **O**  $(u\ u\ u), (1-u\ 1-u\ 0), (\frac{1}{2}+u\ \frac{1}{2}-u\ \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}-u\ \frac{1}{2}+u\ \frac{1}{2})$ , où le  $u=0.307$  [65,66,67].

Dans cette structure les atomes du Sn se situent au centre d'un octaèdre déformé à base carrée formée par six atomes d'oxygène les quatre atomes qui forment la base se situent à une distance de  $2.06\text{Å}$  légèrement plus grande par rapport à celle situé au sommet de l'octaèdre et qui vaut  $2.05\text{Å}$  [66,67].

La figure 2.22 représente la base cristalline dans le réseau  $\text{SnO}_2$ .

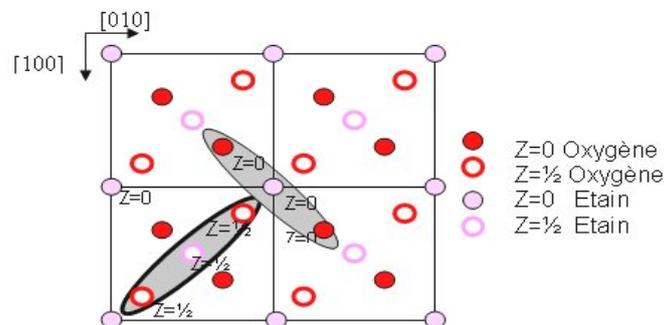


Figure 2.22 : Représentation de la base cristalline dans le réseau  $\text{SnO}_2$  en projection sur le plan  $(001)$ .

- Les vecteurs de base  $\vec{a}', \vec{b}', \vec{c}'$  sont schématisés sur la figure 3.19, et les relations de ces derniers en fonction des paramètres de maille sont :

$$\vec{a}' = a \cdot \vec{e}_1 + 0 \cdot \vec{e}_2 + 0 \cdot \vec{e}_3 \quad \vec{b}' = 0 \cdot \vec{e}_1 + a \cdot \vec{e}_2 + 0 \cdot \vec{e}_3 \quad \vec{c}' = 0 \cdot \vec{e}_1 + 0 \cdot \vec{e}_2 + c \cdot \vec{e}_3$$

Où  $a, c$  sont les paramètres de maille du réseau  $\text{SnO}_2$ , et  $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$  sont les vecteurs unitaires suivant les directions  $[100], [010], [001]$  respectivement comme le montre la figure 2.23

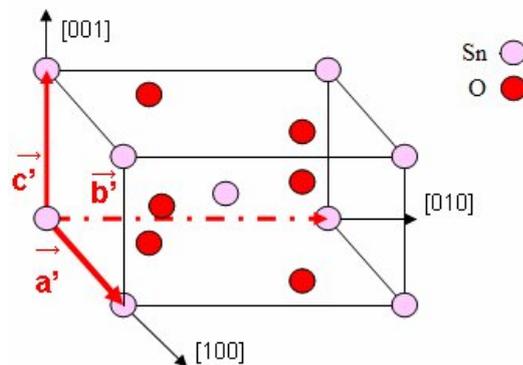


Figure 2.23: Représentation des vecteurs de bases dans la maille conventionnelle du réseau  $\text{SnO}_2$ .

- Densité surfacique du  $\text{SnO}_2$  :

En remplaçant les deux motifs qui représentent la base par un nœud on aura la distribution en projection sur le plan  $(001)$  dans le réseau  $\text{SnO}_2$  des nœuds par la figure 2.24.

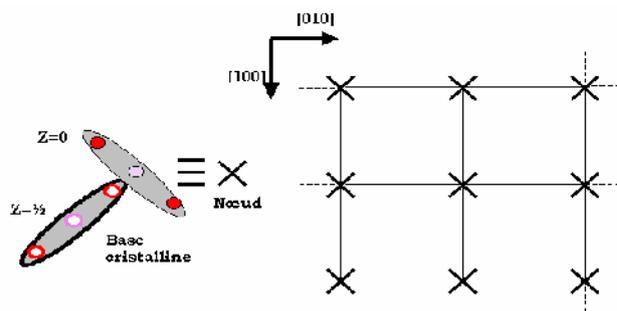


Figure 2.24 : Vue de la maille simplifiée du  $\text{SnO}_2$  en projection sur le plan  $(001)$

Dans le réseau  $\text{SnO}_2$  qui est de symétrie tétragonale simple, on a un nœud pour chaque sommet donc on peut calculer la densité surfacique pour les différents plans du réseau qui sont représentés par la figure 2.25.

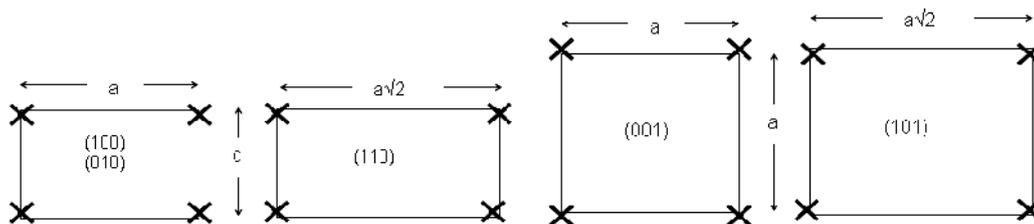


Figure 2.25 : Répartition des nœuds dans les différents plans du réseau  $\text{SnO}_2$ .

Les densités surfaciques  $D_S$  pour les différents plans du réseau  $\text{SnO}_2$  sont données par le tableau 2.9

Plans cristallographiques	Expression	Densité surfacique $10^{16} \text{ cm}^{-2}$
(100) et (010)	$1/a \times c$	0.066
(001)	$1/a^2$	0.044
(110)	$1/(a \times c \times \sqrt{2})$	0.046
(101)	$1/\sqrt{a^2 + c^2}$	0.037

Tableau 2.9: Calcul des densités surfaciques des plans dans le réseau  $\text{SnO}_2$

- Les plus proches voisins :

Si on prenant l'atome de Sn situé au centre de la maille et de coordonnées **Sn**  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  comme référence (figure 2.26), le calcul des distances  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $d_3$  reliant respectivement l'atome de référence au 1<sup>er</sup>, 2<sup>ème</sup>, 3<sup>ème</sup> plus proches voisins donne les résultats du tableau 2.8 avec la nature et le nombre .

Les plus proches voisins	Nature	Nombre	Expression	Distance ( $\text{Å}^\circ$ )
Premiers	O	4	$d_1 = \sqrt{2(1/2 - u)^2 a^2 + (c^2 / 4)}$	2.049
Seconds	O	2	$d_2 = \sqrt{2u^2 a^2}$	2.059
Troisièmes	Sn	2	$d_3 = c$	3.18

Tableau 2.10 : Caractéristique du 1<sup>er</sup>, 2<sup>ème</sup>, 3<sup>ème</sup> plus proches voisins d'un atome de référence situé au centre de la maille conventionnelle du réseau  $\text{SnO}_2$ .

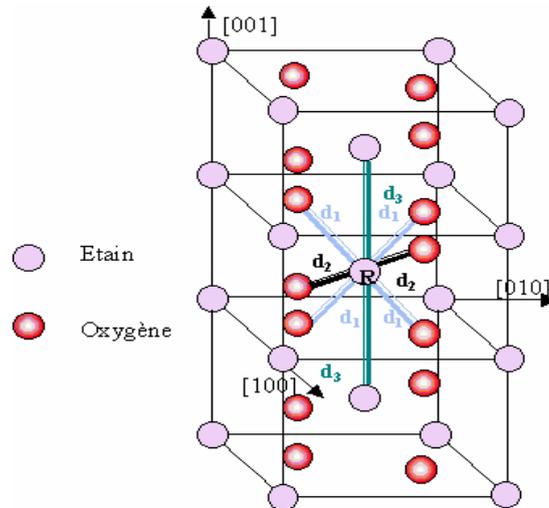


Figure 2.26 : Représentation des distances reliant l'atome de référence (R) aux plus proches voisins dans la maille conventionnelle du  $\text{SnO}_2$ .

### 2.5.2.c $\text{Sn}_3\text{O}_4$ :

Dans la gamme de températures 473 - 543°K et pour un pourcentage d'oxygène de l'ordre de 50 à 55%, il existe une autre forme d'oxyde, de symétrie triclinique  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  qui est une phase instable d'oxyde d'étain [53].

## 2.6 Conclusion

La connaissance de la cinétique de croissance des oxydes est importante à deux titres : dans le domaine de la physique, elle peut permettre de remonter jusqu'aux mécanismes fondamentaux de l'oxydation et pour l'industrie, elle permet d'effectuer une optimisation visant à diminuer les coûts de production tout en s'assurant d'une bonne qualité de l'oxyde formé.

Dans cette partie du travail nous avons construit le modèle de simulation (ou le scénario de l'oxydation thermique de l'étain) à partir des données expérimentales et théoriques parues dans la littérature [29,46,67] sur le processus d'oxydation des couches minces de l'étain, de l'étude cristallographique profonde des ingrédients de la modélisation et des mécanismes réactionnels au cours de cette oxydation.

Une proposition des événements multiples pour la simulation KMC de l'oxydation d'une couche d'étain sera présentée dans le prochain chapitre.

## CHAPITRE 3

### PROPOSITION DES CONFIGURATIONS DES EVENEMENTS DE L'OXYDATION SECHE DE L'ETAIN PAR LA METHODE MONTE CARLO CINETIQUE

#### 3.1 Introduction

Nous avons déjà cité, dans les chapitres précédents, les mécanismes réactionnels élémentaires intervenant dans l'oxydation de l'étain. Dans ce chapitre nous allons présenter :

- La liste des événements les plus probables, qui sera prise en compte par le simulateur au cours de l'oxydation de l'étain.
- La logique de fonctionnement des événements à travers les configurations correspondantes à chaque événement dans le cycle de Monte Carlo Cinétique.

#### 3.2 Liste des événements

Durant l'oxydation thermique des couches minces de l'étain, plusieurs événements probables peuvent se réaliser. On peut les classer en deux catégories d'événements : les événements correspondant à l'arrivée des molécules d'oxygène de la phase gazeuse à la phase condensée dit événements « arrivée », et les événements qui correspondent à la cinétique des atomes en phase adsorbée sont dits « hors arrivée ». Ces événements sont cités comme suit :

##### 3.2.1 Les arrivées

- ✓ Physisorption de  $O_2$  sur la surface d'adsorption Sn.
- ✓ la dissociation de  $O_2$  et chimisorption de ses atomes sur la surface par formation des fragments  $-O$ ,  $O-Sn$ ,  $O-Sn-O$ ,... sous formes de brins (ou radicaux).

### 3.2.2 Les hors arrivées

- ✓ la diffusion de l'oxygène en surface.
- ✓ la diffusion de l'oxygène en volume.
- ✓ recombinaison des brins et formation du  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ , ...
- ✓ adsorption de  $\text{SnO}$  (gaz) sur  $\text{Sn}$ .

Un schéma simplifié de ces événements est représenté sur la figure 3.1

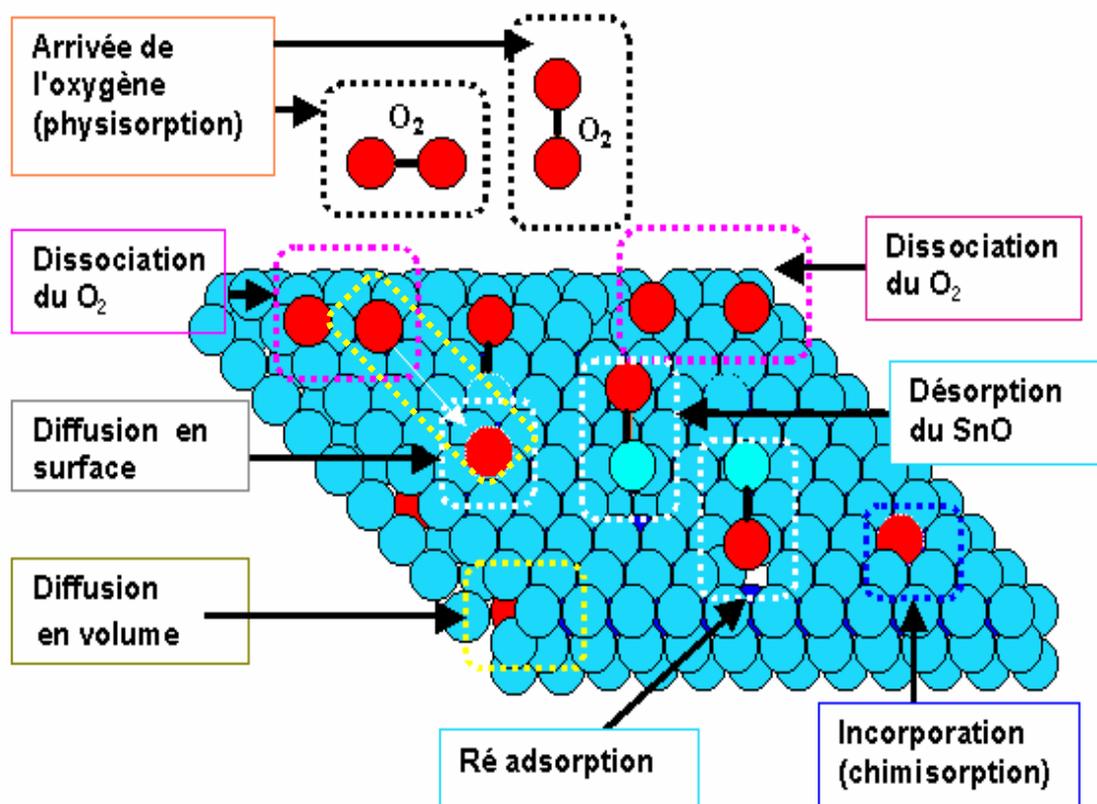


Figure 3.1: Schéma des différents types d'évènements intervenant dans l'oxydation sèche de l'étain.

### 3.3 Les énergies des différents événements :

Le diagramme des énergies de physisorption et de chimisorption [86] est donné par la figure 3.2.

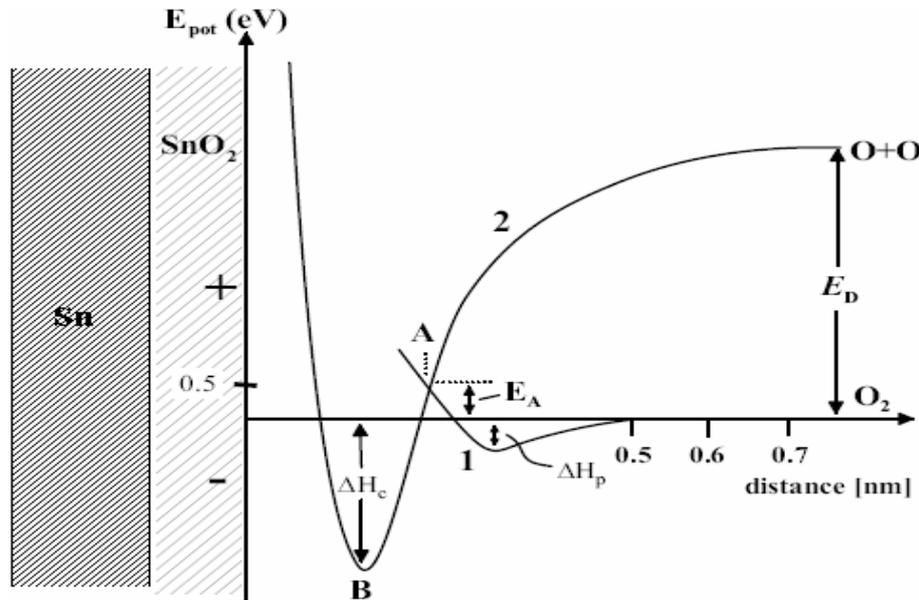


Figure 3.2: Le diagramme de l'énergie potentiel en fonction des distances atomiques lors de l'adsorption de l'oxygène sur la surface de l'oxyde d'étain[.].

Où  $\Delta H_p$  : L'enthalpie de physisorption,  $\Delta H_c$  L'enthalpie de chimisorption,  $E_D$  l'énergie de dissociation de la molécule d'oxygène et  $E_A$  l'énergie d'activation de l'adsorption.

La distance pour laquelle commence la dissociation de l'oxygène correspond au point d'intersection des deux courbes de la figure 3.2. Celle de la physisorption et celle de la chimisorption. La physisorption diffère de la chimisorption par la barrière d'activation. Il est possible de distinguer entre les deux types par les énergies de liaisons entre l'adsorbât et la surface.

#### 3.3.1 Energie de l'évènement Physisorption:

L'adsorption physique ou physisorption se produit bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa pression de vapeur saturante, à des températures assez basses l'espèce oxydante provenant de la phase

gazeuse  $O_2$  et sous sa forme moléculaire ne pose aucun changement des propriétés électriques ou de la structure géométrique ni de l'espèce adsorbée ni de la surface adsorbante c'est l'évènement dit « Arrivée » comme le montre la figure 3.3

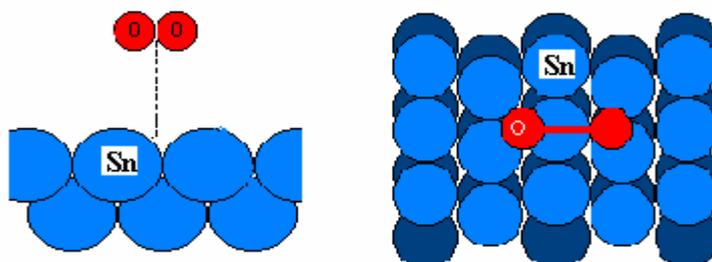


Figure 3.3: Représentation de l'évènement physisorption de l'oxygène sur la surface de l'étain (a) vue du haut (b) vue de côté

Au cours de la physisorption et lors de l'approche de la molécule d'oxygène à la surface du Sn, elle subit un potentiel attractif, en établissant des liaisons très faibles, type Van der Waals (dipôle électrostatique) avec les atomes du substrat [88]. Ce processus prend place à des énergies de liaison inférieures à 0.5 eV comme l'indique la figure 3.2.

### 3.3.2 Energie de Chimisorption de $O_2$ sur l'étain:

Là où l'adsorption met en jeu des énergies de liaison importantes, on parle alors d'adsorption chimique ou chimisorption qui s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. Les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques.

L'approche des molécules d'oxygène de la surface exige la dissociation des molécules  $O_2$  en deux atomes selon la réaction :



D'après la littérature [87] l'oxygène atomique est sept fois plus réactif que l'oxygène moléculaire  $O_2$ . En effet, la forte affinité de l'oxygène pour les électrons des atomes de l'étain leur permet de former des liaisons partiellement ioniques Sn—O et O-Sn-O à la surface et en profondeur. L'oxygène chimisorbé a la plus basse énergie potentielle, de cet effet on peut

dire que deux liaisons Sn—O se sont développées à partir d'une seule molécule d'oxygène [86].

Après avoir dépassé la barrière de potentiel au point B de la courbe de la figure 3.4, la liaison O—O se casse et donne naissance à une liaison Sn-O.

Chaque configuration locale des atomes est caractérisée par une constante de réaction  $k$  qui est liée à la probabilité de dissociation de la molécule dans cette configuration. La vitesse d'incorporation dépend de la constante de réaction  $k$  donc de la configuration locale des atomes et de la pression de l'oxygène, le schéma simplifié de cet évènement est donné par la figure 3.4

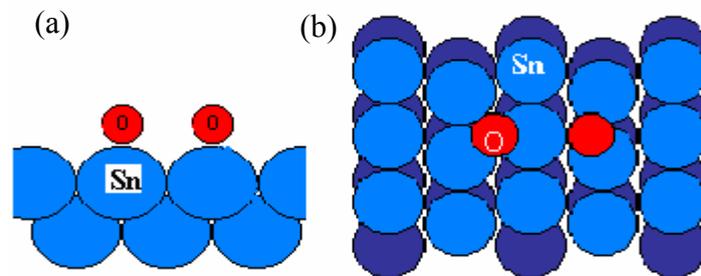


Figure 3.4: Schéma simplifié de l'évènement de chimisorption de l'oxygène  
(a) Vue de côté (b) vue de projection

### 3.3.3 Energie de diffusion de l'oxygène dans le réseau de Sn :

Les atomes d'oxygène chimisorbés en surface sont piégés par le puits de potentiel attractif et peuvent se déplacer le long de la surface de site en site ou en profondeur par le phénomène de diffusion, dans les couches minces d'étain. Le système peut alors atteindre des configurations énergétiques les plus favorables si certains atomes d'oxygènes échangent leurs places avec les atomes du Sn de la surface [86]. Le coefficient de diffusion des atomes d'oxygène dans la surface de l'étain suit la loi d'Arrhenius [65] et sa formule est donnée par :

$$D = D_0 \exp (-E_a/K_B T)$$

Où  $D_0$  représente le facteur pré-exponentiel,  $E_a$  l'énergie d'activation ou de barrière d'énergie à franchir pour faire un saut d'un site à un autre,  $K_B$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température de l'oxydation.

Les valeurs du coefficient de diffusion de l'oxygène dans les couches de Sn et du SnO<sub>2</sub> sont :

- Le coefficient de diffusion de l'oxygène **dans le Sn** est donné par : la valeur du préfacteur  $D_0 = 1,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  et l'énergie d'activation  $E_a = 1.3 \text{ eV}$  [48]
- Le coefficient de diffusion de l'oxygène **dans le SnO<sub>2</sub>** est donné par : la valeur du préfacteur  $D_0 = 0.02 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  et l'énergie d'activation  $E_a = 0.9 \text{ eV}$  [13].

L'énergie d'activation  $E_a$  ne dépend pas de l'orientation cristalline puisque les liaisons qui se cassent sont du même type pour un matériau donné. Par contre  $D_0$  dépend de l'orientation cristalline car chaque orientation a une densité de liaison bien définie. Le schéma des différents événements de diffusion est donné par la figure 3.5

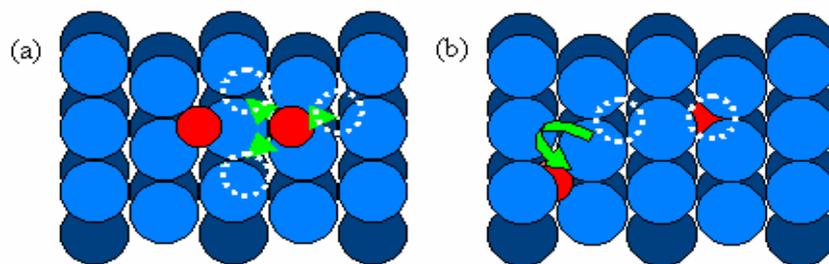


Figure 3.5: (a) diffusion en surface (b) diffusion en volume

### 3.4 Configurations des événements

La configuration des événements sus-cités dépend de l'orientation du plan de croissance des couches d'adsorption (Appendice 3). Du point de vue structural le plan cristallographique (110)  $\beta$ Sn représente la structure la plus similaire à celle de (110) de l'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub>. Ce qui nous a mené à faire la configuration des événements impliqués dans l'oxydation de la surface  $\beta$ Sn (110) figure 3.6.b.

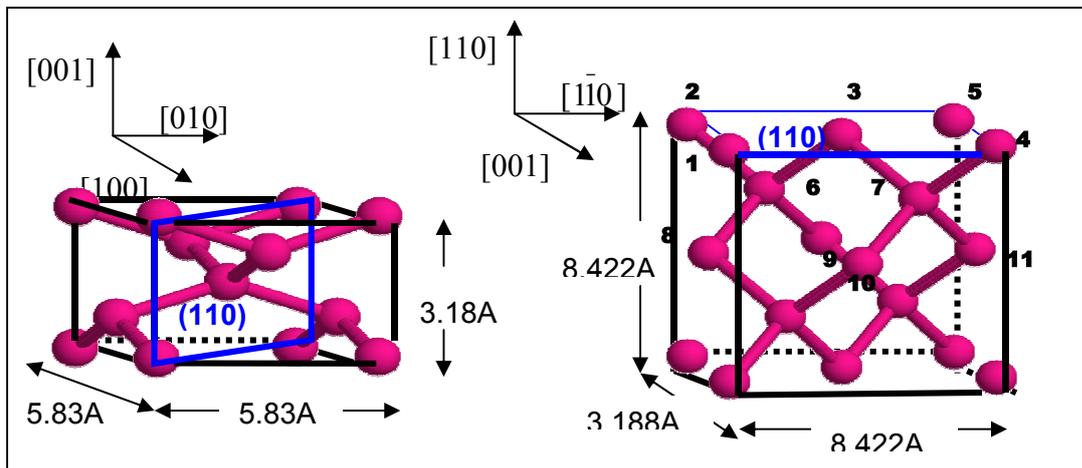


Figure 3.6: Représentation de la maille du  $\beta$ Sn dans les directions (a)  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$  et (b)  $[1\bar{1}0]$ ,  $[001]$ ,  $[110]$ .

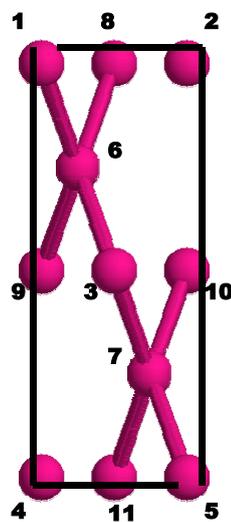


Figure 3.7: Vue de projection des atomes de trois couches de Sn projection sur le plan  $(110)$

#### 3.4.1 Configuration des événements «Arrivées» :

Les configurations des événements d'arrivées, qui peuvent être introduites dans le simulateur de l'oxydation thermique de l'étain, où l'oxygène arrive à la surface du Sn sous forme moléculaire sont représentées dans le tableau suivant :

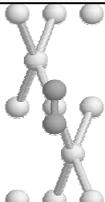
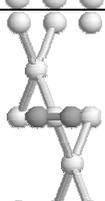
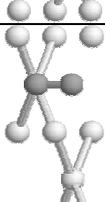
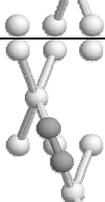
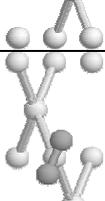
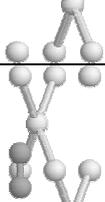
Quelques configurations de l'évènement « physisorption »	
Symbole de l'évènement	Configuration
Eve phys1	
Eve phys2	
Eve phys3	
Eve phys4	
Eve phys5	
Eve phys6	
Etc....	...etc.....

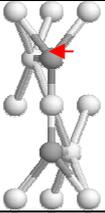
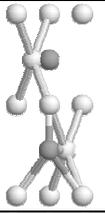
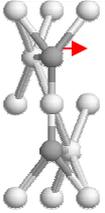
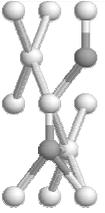
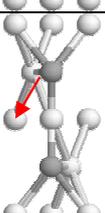
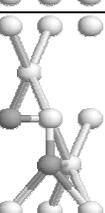
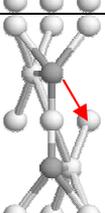
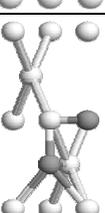
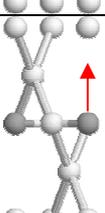
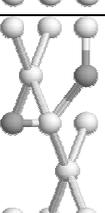
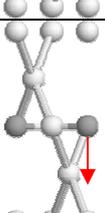
Tableau 3.1 : Les configurations de l'évènement « *physisorption* »

Quelques configurations de l'évènement «chimisorption »		
Symbole de l'évènement	Configuration	
	Etat initial	Etat final
Eve Chims1		
Eve Chims2		
Eve Chims3		
Eve Chims4		
Eve Chims5		
.....etc	.....	.....

Tableau 3.2 : Les configurations de l'évènement « chimisorption »

### 3.4.2 Configuration des évènements « Hors Arrivées » :

La configuration consiste à représenter l'évolution de la couche adsorbée après l'occurrence d'un évènement. Ainsi après la réalisation de chaque évènement, il nous faut une mise à jour de la configuration de cristal.

Quelques configurations de l'évènement «Diffusion »		
Symbole de l'évènement	Configuration	
	Etat initial	Etat final
Eve Diff 1		
Eve Diff 2		
Eve Diff 3		
Eve Diff 4		
Eve Diff 5		
Eve Diff 6		
Eve Diff 7		

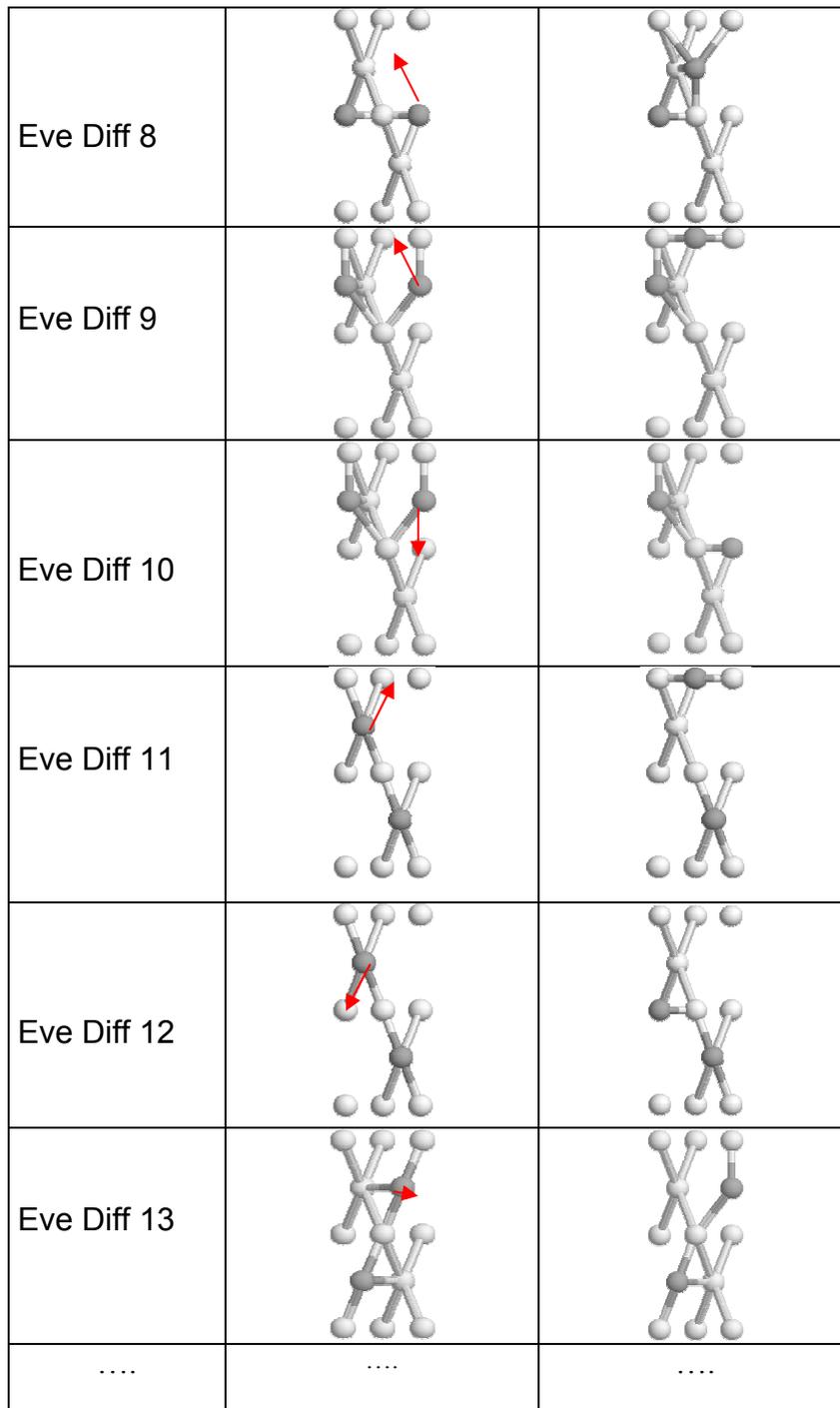


Tableau 3.3 : Quelques configurations de l'évènement « diffusion » des atomes d'oxygène, en surface d'une couche mince de l'étain  $\beta$ .

Pour la simulation par la méthode Monte Carlo Cinétique, la diffusion est représentée par une succession de sauts d'un site occupé par l'atome mouvant vers un site vacant adjacent. Les énergies d'activation correspondant aux différentes configurations de chimisorption, de diffusion ou de désorption sont des datas (fichier de données) fournis par les

chercheurs spécialisés dans le domaine des calculs quantiques (exemple *calcul ab initio*).

### 3.5 Le temps de réalisation des événements :

Le temps d'occurrence de chaque événement dans les deux cas (Arrivée ou Hors Arrivée) suit la loi de Poisson donnée par la formule (1.11)

La probabilité de réalisation d'un événement dépend du type de ce dernier que soit un événement « Arrivée » ou « Hors Arrivée » qui sont supposés indépendants dans chacune des phases.

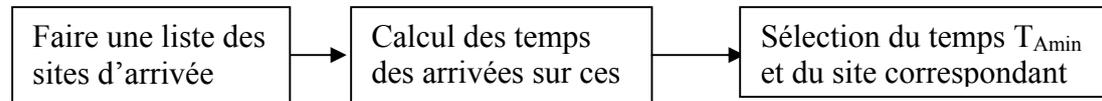
#### 3.5.1 Calendrier des arrivées :

Le calendrier des temps de réalisation des événements arrivés est établi par la relation (1.11), où la probabilité de réalisation d'un événement dans cette phase est calculée selon la relation (1.12)

Coordonnées des sites d'impact $(i, j, k)$	Temps d'occurrence $t(s)$
(1,1,1)	$t_1$
(1,2,1)	$t_2$
(1,3,1)	$t_3$
....	....
....	....
....	....
(2,1,1)	$t_{10}$
(2,2,1)	$t_{11}$
....	....
....	....
....	....
$(n,l,1)$	$T_{nxl}$

Tableau 3.4 : Calendrier « Cal<sub>Arr</sub> » des arrivées des atomes d'oxygène sur les sites d'impact de la surface

Après le calcul des temps des différents sites d'impacts, on sélectionne le temps minimum des arrivées ( $T_{Amin}$ ) et le site d'impact correspondant  $ST (i, j, k)$  ou on peut schématiser la procédure comme le montre le schéma suivant :



A partir de ce calendrier on peut avoir deux matrices Cette configuration est caractérisée par deux matrices :

- La matrice site (ST) décrit l'état initial de la surface de  $S_n$ .
- La matrice occupation qui donne la configuration de la surface suite à l'événement réaliser.

Où l'adsorption des atomes d'oxygène venant de la phase gazeuse passe sur un site vide.

### 3.5.2 Réactualisation du calendrier des arrivées :

Après sélection du  $T_{Amin}$  et détermination du site, nous procédons à une mise à jour du calendrier des Arrivées. Le temps réactualisé sera alors donné par

la formule suivante :  $t_{(ST)} = T_{min(ST)} - 1/\lambda \ln z_i$

ST : Le site d'impacte choisi

$t_{(ST)}$  : Le temps réactualisé au site choisi

$T_{min (ST)}$ : Le temps minimal sélectionné au site choisi

$z_i$  : Nombre aléatoire uniformément réparti sur  $[0,1]$

$\lambda$  : Probabilité de réalisation d'un événement arrivée donnée par l'expression

### 3.5.3 Calendrier des Hors Arrivées :

On fait un deuxième calendrier pour les événements « Hors Arrivées » par le calcul du temps de réalisation des événements de la surface suite au 1<sup>er</sup> événement arrivé le temps de la première hors arrivée sera classé dans le calendrier on considère tous les autres temps du calendrier qui correspondent aux autres sites d'impact de la surface comme étant des temps infini par rapport à celui de l'évènement réalisé.

Coordonnées des sites d'impact ( $i, j, k$ )	Temps d'occurrence $t(s)$
(1,1,1)	$t_{inf}$
(1,2,1)	$t_{inf}$
<b>(1,3,1) réalisé</b>	$t_3$
....	....
....	....
( $n,l,1$ )	$t_{inf}$

Tableau 3.5 : Calendrier «  $Cal_{HARR}$  » des Hors arrivées des atomes d'oxygène sur les sites d'impact de la surface.

#### 3.5.4 Les sites à probabilité Modifiée :

Lorsqu'un atome arrive sur la surface, il change les conditions de son environnement. Il a la possibilité de bloquer la diffusion d'un atome voisin, ce qui nous mène à définir les sites à probabilités modifiées (S.P.M), il s'agit alors des sites occupés par des atomes qui subissent à la suite d'un évènement « Arrivée » où bien « Hors arrivée » un changement dans leurs comportements. Il devient nécessaire d'énumérer les sites occupés qui sont concernés directement suite à l'évènement réalisé.

#### 3.5.5 Les évènements probables pour un site à probabilité modifiée :

Pour déterminer ces derniers on ne considère que les atomes premiers et deuxième plus proche voisins du site du départ et celui de destination. Les S.P.M sont comptabilisés après chaque évènement, ensuite des évènements probables sont déterminés pour chacun de ces sites.

#### 3.6 Sélection finale de l'évènement à réaliser :

L'étape final ce fait par la comparaison des  $T_{min}$  relatifs au deux calendriers et l'évènement dont le temps d'occurrence le plus faible sera choisi et opéré comme le montre le diagramme suivant :

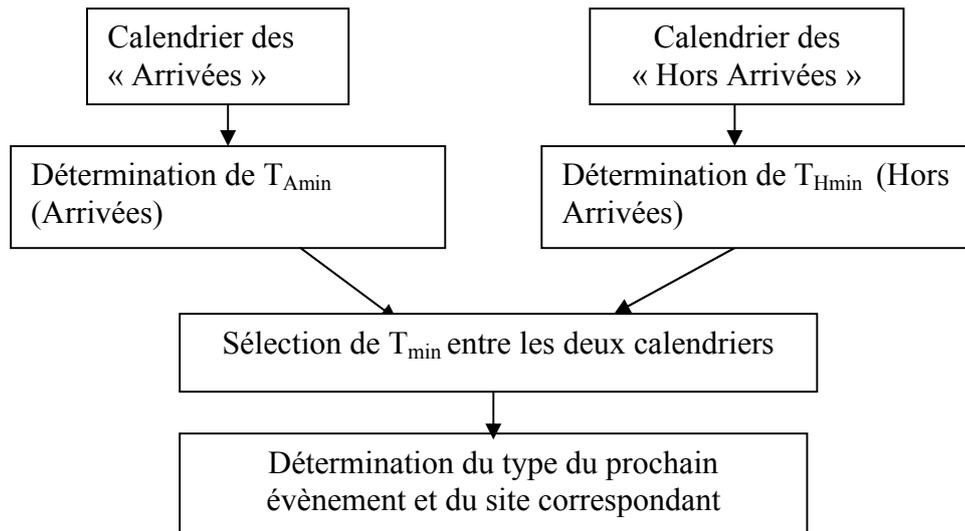


Figure3.8 : Organigramme de gestion des calendriers d'Arrivées et d'Hors Arrivée

Considérant un exemple concret pour illustrer la procédure soit un atome d'oxygène qui arrive sur un site (i, j, k) la procédure sera :

- Calcule du temps de réalisation de chacun des événements possibles et le temps minimal pour chaque atome
- Rapporter tous les temps minimums ( $t_{min}$ ) calculés précédemment, sur le calendrier des événements.
- Calculer le temps minimal  $T_{min}$  sur l'ensemble des sites pour déterminer l'événement le plus probable.  $T_{MIN} = \text{MIN } t_{min} (i, j, k)$
- Faire une comparaison:
  - a. si  $T_{min} > t_{stp}$  (temps de la prochaine arrivée) alors le prochain événement est une arrivée
  - b. si  $T_{MIN} < t_{stp}$  alors le prochain événement est un événement «hors arrivée »

### 3.7 Procédure générale de simulation

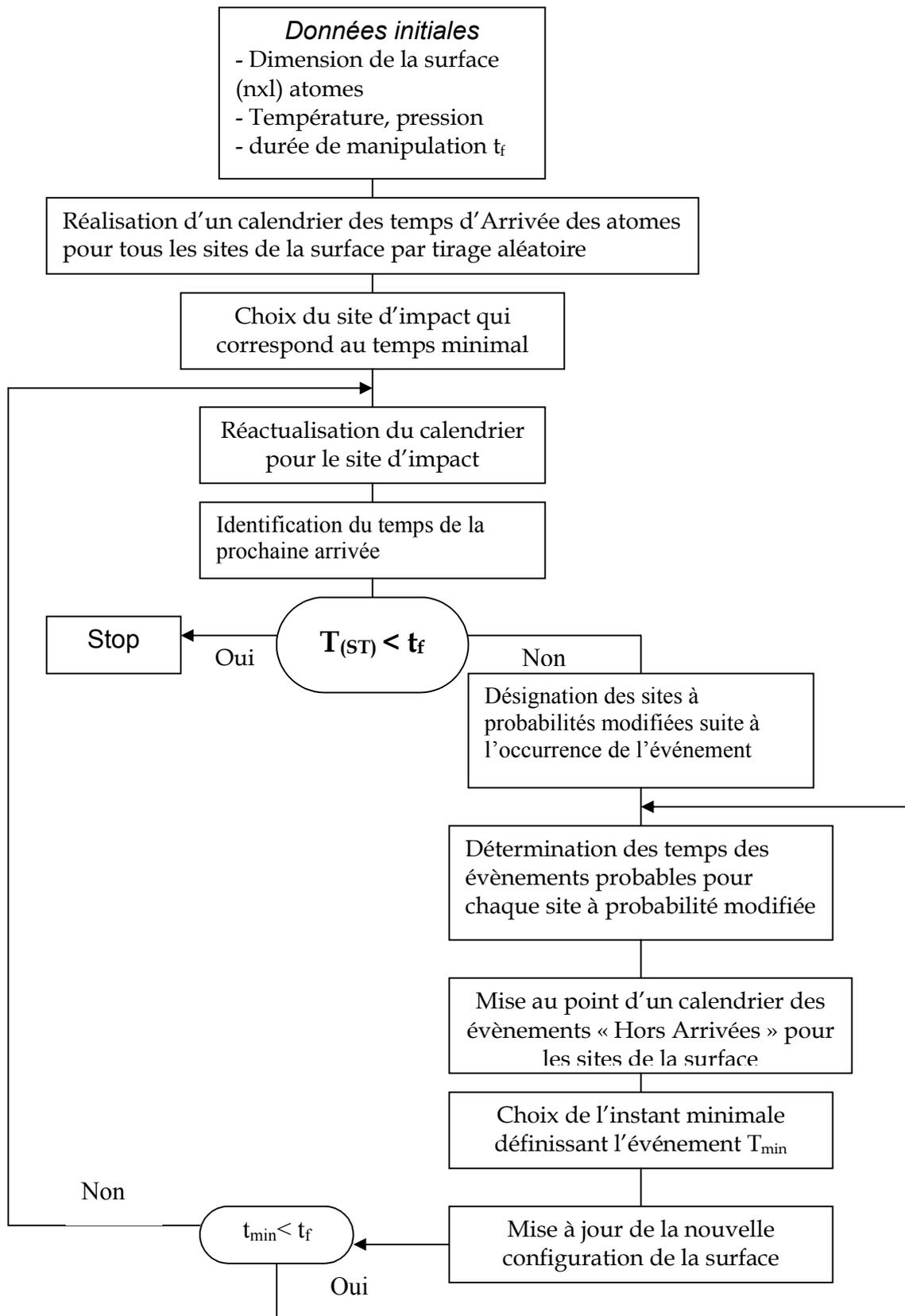


Figure3.9 : Organigramme de la procédure de simulation

### 3.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons proposé un modèle de simulation de l'oxydation thermique et sèche de l'étain par application de la méthode de Monte-Carlo cinétique qui permet d'aborder l'évolution de plusieurs millions d'atomes sur des durées de l'ordre de quelques heures. Les mécanismes réactionnels de notre modèle sont traduits, au sens de simulation Monte Carlo, en termes d'événements atomiques discret. L'énergie d'occurrence de chaque événement est déterminée par calcul *ab initio*. Un traitement probabiliste permet d'établir une hiérarchie d'occurrence entre les événements retenus. Les événements les plus probables dans notre modèle sont : l'arrivée (ou l'adsorption), la diffusion et la recombinaison.

## **CHAPITRE 4**

### **OUTILS DE SIMULATION : PROGRAMMES ET ORGANIGRAMMES**

#### 4.1 Introduction

La méthode de simulation Monte Carlo Cinétique est basée sur la présentation des configurations du système étudié suite à chaque évènement réalisé comme nous l'avons présenté dans les chapitres précédents. C'est la raison pour laquelle la maîtrise d'un logiciel de visualisation des configurations à l'échelle atomique du phénomène d'oxydation devient nécessaire.

Dans ce chapitre nous allons présenter d'abord l'organigramme général de simulation du phénomène d'oxydation thermique de l'étain, sur la base de notre modèle, faisant l'objet de ce mémoire, ensuite nous proposerons un outil de visualisation graphique "Rasmol" dont la maîtrise a été nécessaire pour faciliter à l'expérimentateur le pilotage du phénomène modélisé, au cours de l'opération, par un retour immédiat aux paramètres du modèle, aux évènements ou aux configurations proposées.

#### 4.2 Organigramme du programme de simulation

L'organigramme du programme de notre modèle ainsi établi basé sur la méthode Monte Carlo Cinétique, est formé de trois modules essentiels qui sont:

- ✓ Un Module d'entrée : qui permet de faire entrer des données expérimentales et théoriques.
- ✓ Un Module de base : qui assure le traitement des données du module d'entrée
- ✓ Un Module de sortie : qui génère des fichiers de de résultats de simulation.

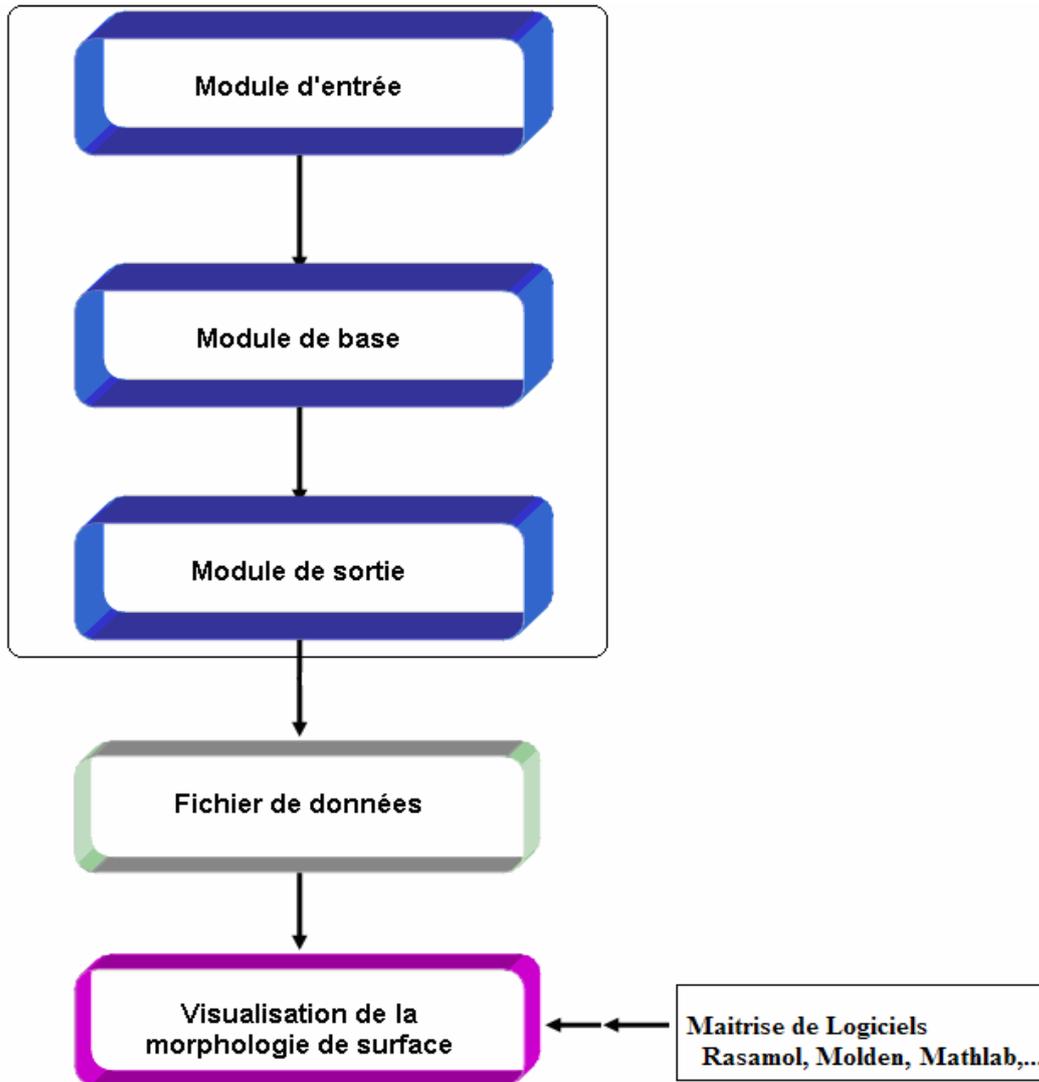


Figure 4.1: Organigramme général du simulateur du modèle développé relatif au processus d'oxydation thermique de l'étain.

### 4.3 Les détails du programme de simulation

#### 4.3.1 Module d'entrée

Dans cette partie du programme, on introduit les paramètres d'entrées tel que les paramètres de mailles, le nombre de couches à oxyder, les dimensions du réseau, la température des réactions, .....

Pour faire la configuration initiale de la surface de l'étain à oxyder on a développé un programme en langage C++ (Appendice5) pour permettre de définir les coordonnées des différents éléments de la matrice sites. Chacun

de ces sites est défini par  $(i, j, k)$  où les  $i, j$  sont les indices des sites sur la surface à oxyder de profondeur  $k$ .

Dans le cas de la surface  $(110)$  de Sn, les dimensions de la surface sont définies dans le programme par le nombre de sites par lignes et par colonne comme la montre la figure 4.7. Une ligne est définie par une chaîne de sites suivant la direction  $[1\bar{1}0]$  et une colonne est définie par une chaîne de sites suivant la direction  $[001]$ .

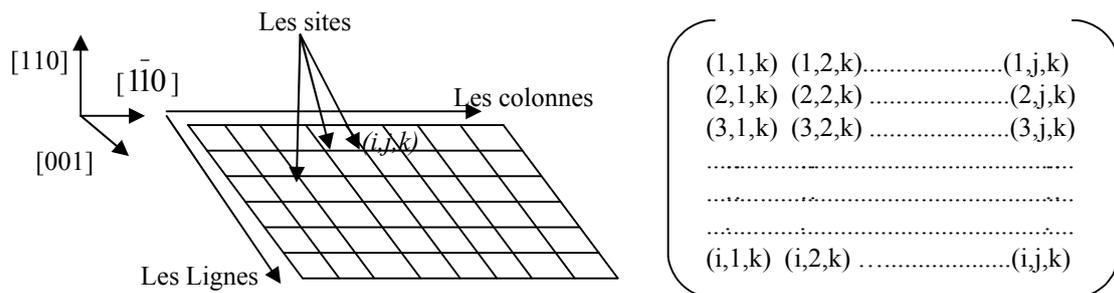


Figure 4.2: (a) Schéma d'une surface à programmer (b) Modèle programmé de la surface à oxyder.

En terme de programme en langage C++, comme le montre la figure 4.3, le module d'entrée renferme la déclaration des constantes (Appendice 5) et des variables définissant les paramètres de maille  $a, b$  et  $c$  suivant les axes  $x, y$  et  $z$ , respectivement. Ces paramètres de maille dépendent de l'orientation de la surface des couches minces de l'étain.

```
c:\docume-1\lms\bureau\110bsn\3c110.cpp
#include <stdio.h>
#include <string.h>
# define a 3.180 /* parametre de maille //ox*/
# define b 8.244 /* parametre de maille//oy*/
# define c 8.244 /* parametre de maille //oz */
# define Imax 3 /* Nombre de sites par ligne (ox)*/
# define Jmax 3 /* Nombre de sites par colonne(oy)*/
# define Kmax 5 /* Nombre de couches */

int main(void)
{
int i, j, k, Surf1, Surf2, Surf3;
float X[10], Y[10], Z[10], Xs, Ys, Zs, X2[10], Y2[10], Z2[10], X3[10],
Y3[10], Z3[10], X6[10], Y6[10], Z6[10], X7[10], Y7[10], Z7[10], X1[10],
Y1[10], Z1[10];

FILE *fp;

fp=fopen("3c110.XYZ", "w+");
```

Figure 4.3: La partie du programme qui représente le module d'entrée

### 4.3.2 Module de base

C'est la partie du programme où se produit le traitement de données et le calcul des nouvelles coordonnées des atomes comme le montre la figure 4.4

```

c:\docume~1\lms\bureau\110bsn\3c110.cpp
/**1ere couche***/
/*****/
for (i=1; i<=Imax; i++){
for (j=1; j<=Jmax; j++){
k=1;
X[i]=a*(i-1); Y[j]=b*(j-1); Z[k]=c*(k-1)/4.0;
}
}
for (i=1; i<=Imax-1; i++){
for (j=1; j<=Jmax-1; j++){
k=1;
X1[i]=a*(i-1/2.0); Y1[j]=b*(j-1/2.0); Z1[k]=c*(k-1)/4.0;
}
}

/*****/
/**2eme couche***/
/*****/
for (i=1; i<=Imax-1; i++){
for (j=1; j<=Jmax-1; j++){
k=2;
X2[i]=a*(i-3/4.0); Y2[j]=b*(j-3/4.0); Z2[k]=c*(k-1)/4.0 ;
}
}
for (i=1; i<=Imax-1; i++){
for (j=1; j<=Jmax-1; j++){
k=2;
X6[i]=a*(i-1/4.0); Y6[j]=b*(j-1/4.0); Z6[k]=c*(k-1)/4.0;
}
}

```

Figure 4.4: La partie du programme qui représente le module de base

### 4.3.3 Module de sortie

C'est la partie du programme qui fournit les résultats à analyser et qu'il affiche les résultats dans le fichier de sortie comme le montre la figure 4.5

```

c:\docume~1\lms\bureau\110bsn\3c110.cpp
Surf1=Imax*Jmax+(Imax-1)*(Jmax-1);
Surf2=Surf1+(Imax-1)*(Jmax-1)+(Imax-1)*(Jmax-1);
Surf3=Surf2+(Imax-1)*Jmax+Imax*(Jmax-1);
fprintf(fp, "%d\n", Surf3);
fprintf(fp, "Sn110.XYZ\n");
for (j=1; j<=Jmax; j++){
for (i=1; i<=Imax; i++){
k=1;
Xs=X[i]; Ys=Y[j]; Zs=Z[k];
fprintf(fp, "Sn %6.3f %6.3f %6.3f\n", Xs, Ys, Zs);
}
}
for (j=1; j<=Jmax-1; j++){
for (i=1; i<=Imax-1; i++){
k=1;
Xs=X1[i]; Ys=Y1[j]; Zs=Z1[k];
fprintf(fp, "Sn %6.3f %6.3f %6.3f\n", Xs, Ys, Zs);
}
}
for (j=1; j<=Jmax-1; j++){
for (i=1; i<=Imax-1; i++){
k=2;

```

Figure 4.5: La partie du programme qui représente le module de sortie

Ces résultats sont généralement stockés dans des fichiers qui seront utilisés comme fichiers d'entrée par des logiciels de visualisation graphique tel que *Rasmol* ou *Moldène*, ou des logiciels de calcul scientifique comme *Mathlab* en vue d'une présentation statistique ou curviligne des résultats.

#### 4.3.4 Le Fichier de sortie :

Les résultats d'exécution du programme de simulation seront stockés dans des fichiers de sortie parmi lesquelles il y aura des fichiers de visualisation graphique d'extension **.xyz**, comme le montre la figure 4.6

```

67
Sn110.XYZ
Sn 0.000 0.000 0.000
Sn 3.180 0.000 0.000
Sn 6.360 0.000 0.000
Sn 9.540 0.000 0.000
Sn 0.000 8.244 0.000
Sn 3.180 8.244 0.000
Sn 6.360 8.244 0.000
Sn 9.540 8.244 0.000
Sn 0.000 16.488 0.000
Sn 3.180 16.488 0.000
Sn 6.360 16.488 0.000
Sn 9.540 16.488 0.000
Sn 0.000 24.732 0.000
Sn 3.180 24.732 0.000
Sn 6.360 24.732 0.000
Sn 9.540 24.732 0.000
Sn 1.590 4.122 0.000
Sn 4.770 4.122 0.000
Sn 7.950 4.122 0.000
Sn 1.590 12.366 0.000

```

Figure 4.6 : Exemple de fichier de sortie du programme

#### 4.4 Outil de visualisation graphique du modèle :

La morphologie de la surface de l'étain au cours de son oxydation sera visualisée grâce au couplage du logiciel commercial *Rasmol*, de visualisation graphique de la cristallographie en 3D, au simulateur du modèle développé dans ce mémoire, à travers un fichier de sortie du simulateur configuré convenablement sur l'entrée du logiciel *Rasmol*

#### 4.4.1 Présentation du logiciel Rasmol :

Rasmol est un logiciel de visualisation tridimensionnelle réalisé par Roger Sayle, du groupe (*Biomolecular structure Glaxo Wellcome Research and développement*). La première version a été mise en marche en 1996, cette version a été améliorée en plusieurs versions. Nous proposons la dernière version comme V 7.2.1.1 outil de maîtrise de la visualisation graphique des résultats du simulateur de l'oxydation thermique de l'étain. Cet outil est disponible à titre gratuit, sur le site de l'INRP : <http://www.inrp.fr/> et opérationnel sur de nombreux systèmes, notamment Microsoft Windows, Machintosh, et l'Unix.

Pour l'installer sous Windows il suffit de télécharger le Raswin2.7.zip.

#### 4.4.2 Environnement de travail du Rasmol (voir Raswin) :

Le fichier exécutable, sous Windows, du logiciel Rasmol est appelé « Raswin ». L'exécution de Raswin se fait par le biais d'un double cliquer sur son icône (figure 4. 7), dans le répertoire Rasmol.

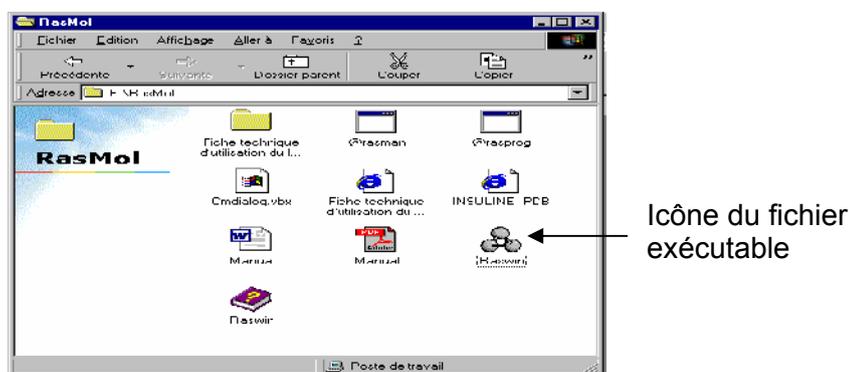


Figure 4.7 : représentation de l'icône du fichier exécutable de Rasmol

Ce logiciel est conçu pour travailler avec deux fenêtres ouvertes simultanément. L'une à fond noir avec ligne de menu et options est celle de la visualisation, c'est là où s'affiche la représentation graphique de la structure (figure 4.8 (a)).

L'autre à fond blanc est la fenêtre d'édition « Commande line ». Elle permet de récupérer des informations relatives à tout ou une partie de la structure (figure 4.8 (b)).

Au lancement du logiciel, seule la fenêtre de visualisation est ouverte

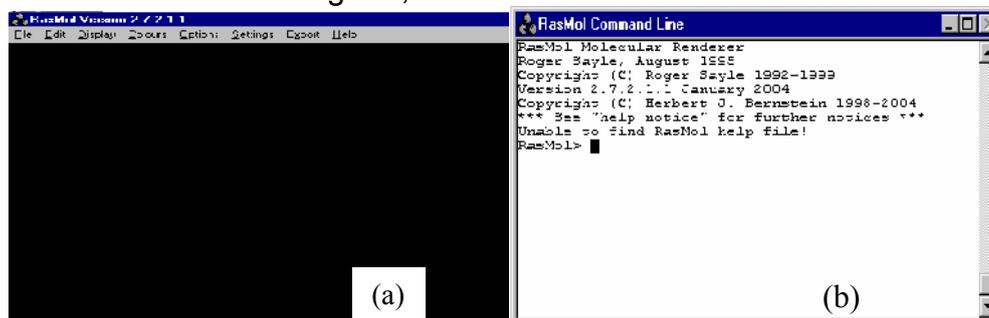


Figure 4.8: (a) fenêtré de visualisation graphique de Raswin (b) Fenêtré d'édition « Commande line»

- Les fichiers chargés par Raswin sont des fichiers de formats suivants  
MSC (Xmol) XYZ format (Minnesota Supercomputer Centre's)
- Protéine Data Bank format
- .....et autres.

La figure 4.9 montre comment sélectionner l'extension du fichier de données dans le logiciel RasMol

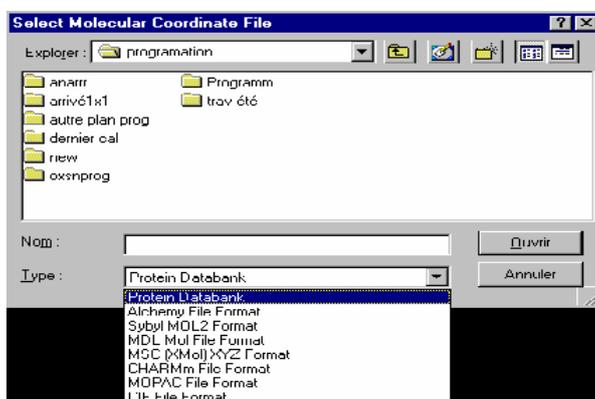


Figure 4.9 : Les types de fichiers chargés par Raswin

L'extension des fichiers choisie dans ce mémoire est l'extension « .x y z ».

Ces fichiers sont structurés comme suite :

- 1) 1<sup>er</sup> type de données : en-tête contenant deux lignes:
  - Le nombre d'atomes dans le réseau (un millier d'atomes par exemple)
  - Le nom de fichier (alphabétique- Numérique)
- 2) 2<sup>eme</sup> type de données : structurée en quatre colonnes :

La première colonne donne le type d'atomes (symbole chimique), la deuxième, troisième et quatrième colonnes donnent les coordonnées des atomes formant le réseau à visualiser, suivant les axes des X, des Y et des Z respectivement.

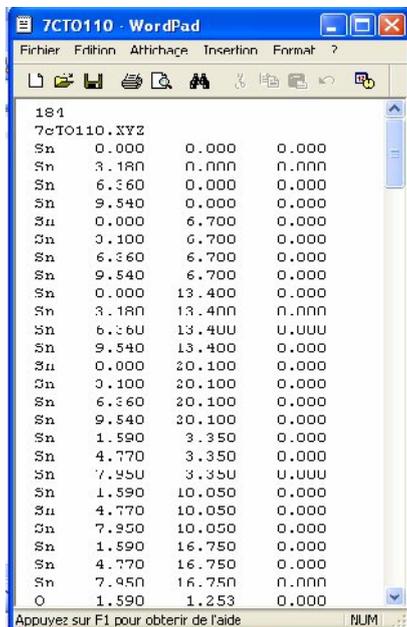


Figure 4.10 : Exemple de fichier « .xyz » chargé par Raswin

#### 4.4.2.1 Chargement d'un fichier de simulation par le logiciel de visualisation:

ans cette étape et sur la fenêtre de visualisation, en sélectionnant et cliquant sur « **Open** » dans le menu « **File** », une fenêtre apparaît « **Select Molecular coordinate file** ». Dans cette fenêtre on sélectionne le format de fichier.XYZ, D'autres formats sont permis par ce logiciel comme le montre l'exemple de la figure 4.11 (a).

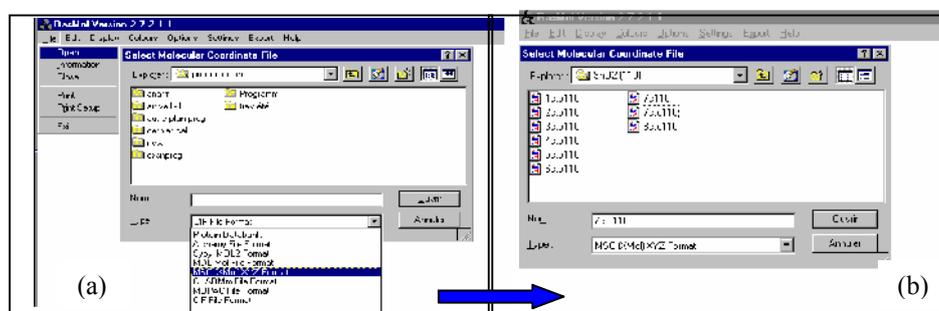


Figure 4.11 : (a) Comment sélectionner et ouvrir le fichier de format de données (b) La sélection du fichier à visualiser.

Après avoir repéré le fichier de simulation (figure 4.11(a)) dont le programme est donné et détaillé dans l'annexe 4, et le format spécifié ( **.xyz**) on visualise la structure du réseau à un instant donné de son oxydation dont l'exemple choisi est représenté sur la figure 4.11(b).

#### 4.4.2.2 Les différents types de présentations:

Dans la barre des menus de Raswin existent plusieurs commandes qui permettent différentes modifications de l'affichage du réseau.

- La visualisation du fichier dans la fenêtre du Rasmol se commence automatiquement par l'affichage « *Wireframe* » et pour visualiser la structure en atomes et liaisons il faut activer le mode d'affichage « *Ball and sticks* » comme le montre la figure 4.12 (a)

- Le mode d'affichage « *Sticks* » modèle représente la visualisation dès la structure en liaisons seules figure 4.12 (b).

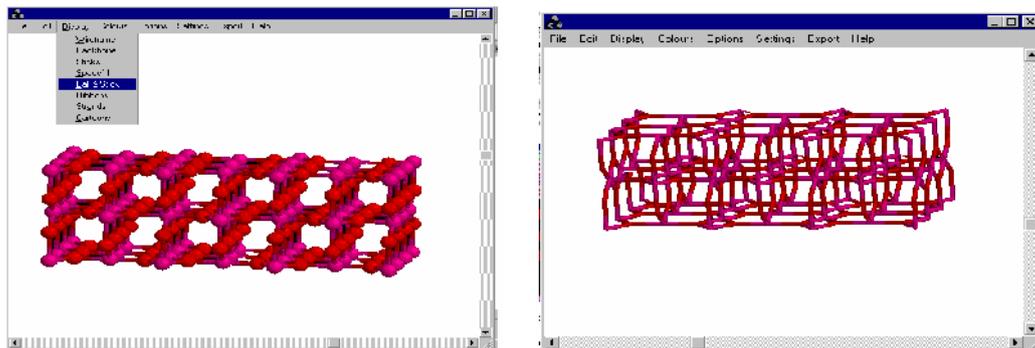


Figure 4.12 : Affichage du réseau SnO<sub>2</sub> (a) «Sticks» liaisons seules (b) « Ball and sticks » atomes et liaisons.

- Le mode d'affichage « *spacefill* » modèle compact montrant l'espace occupé par chaque atome dans la structure visualisée (figure 4.13)

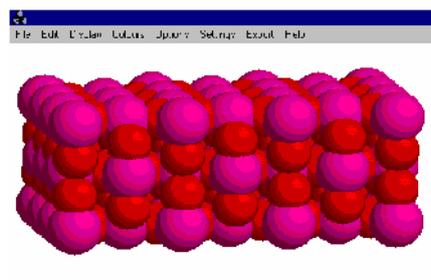


Figure 4.13 : modèle compact des atomes

Dans la barre de menu « File » on peut avoir des informations sur le réseau, il suffit de cliquer sur « Information » on peut avoir le nombre totale d'atomes dans le réseau ainsi que le nombre de liaisons (figure 4.14 (a)).

- L'affichage des labels des atomes se fait par la sélection du menu « Options » en cliquant sur Label (figure 4.14(b)).

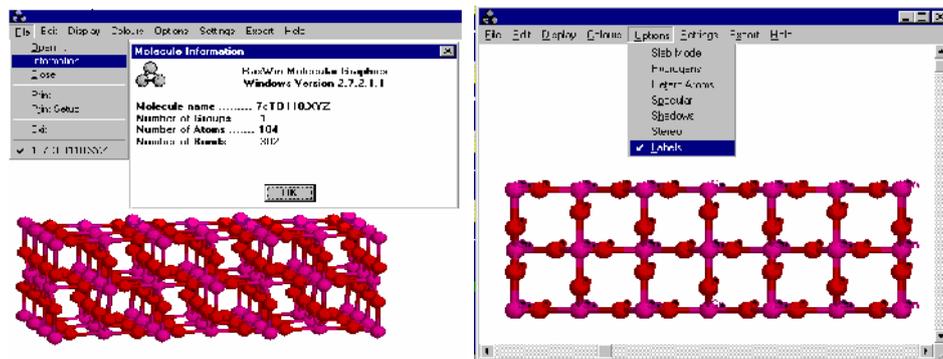


Figure 4.14 : (a) Fenêtre d'information sur le réseau à visualiser (b) visualisation avec symboles des atomes.

#### 4.5 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons proposé un organigramme du modèle de simulation de l'oxydation thermique et sèche de l'étain, de manière globale (paramètres manipulés : Température, Pression, dimension cubique de l'échantillon, ...). Nous avons aussi présenté l'intégration de ce modèle dans une suite logicielle de visualisations graphiques tel que RasMol, pour la vue en 3D du réseau de l'étain au cours d'oxydation.

## CONCLUSION GENERALE

Le travail de modélisation présenté dans ce mémoire est d'une importance crucial pour la construction d'une simulation performante servant de soutien à l'expérimentation (au niveau du LASICOM) et parfois même comme unique recours lorsque l'expérimentation est dangereuse ou très coûteuse.

Le développement d'un modèle de simulation KMC du scénario de la croissance cristalline des couches minces de SnO<sub>2</sub>, à partir de l'oxydation sèche de l'étain, nous a particulièrement permis de reproduire, à l'échelle atomique, le processus d'oxydation sèche de l'étain  $\beta$ Sn, sur un échantillon moyennant 400 (soit 10x10x4) atomes de Sn, à travers la gestion de l'aspect aléatoire et énergétique des événements élémentaires les plus probables qui sont : l'adsorption, diffusion, désorption, reconstruction, ....

La visualisation *in-situ* du réseau cristallin de l'étain, au cours de son oxydation, peut désormais se faire à travers un module de couplage, que nous avons réalisé, et qui se positionnera entre le simulateur du modèle développé et le logiciel spécialisé en visualisation cristalline des grands échantillons (jusqu'à 900 atomes) tel que « Rasmol ».

Enfin la préparation des outils de simulation comme l'organigramme général du simulateur, le choix de la plateforme de programmation, le type de langage évolué à utiliser, la recherche et la maîtrise des logiciels de visualisation graphique, plus souples et plus démonstratifs, fait partie aussi de ce mémoire.

La suite de ce travail est la simulation et la validation du modèle développé, une étude qui fera l'objet de sujets de recherche très intéressants, en particulier au LASICOM, dans le domaine de la croissance cristalline des couches minces des oxydes de métaux.

## APPENDICE 1

### LA TECHNIQUE DE DIFFRACTION PAR RAYONS X

Les surfaces sont les plus souvent ordonnées à l'échelle atomique les diffractions de rayon X est parmi les techniques les plus utiles pour étudier leurs structures [70].

L'arrivée des rayons X sur la surface provoque une accélération du mouvement des électrons, ces derniers à l'image d'une antenne émettent un rayonnement X de même longueur d'onde que le rayonnement incident, les rayons X diffusés sont émis dans toutes les directions et par tous les atomes du cristal (échantillon). Les ondes diffusées sont susceptibles de s'ajouter ou de se retrancher selon leur phases. Le résultat des superpositions de ces ondes constitue le phénomène de diffraction des rayons X par le cristal .Puisque ce dernier est constitué d'un nombre pratiquement infini d'atomes ,les ondes émises dans une direction donnée s'éliminent en général cela dû au phases opposées . Pour des incidences particulières par rapport aux plans réticulaire de la même famille, toutes les ondes émises dans certaines directions sont en phase s'ajoutent [72]. Si  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement,  $d_{hkl}$  la distance inter réticulaire, l'incidence particulière sont celles pour lesquelles l'angle  $\theta$  du rayon incident avec les plans réticulaires vérifient la relation de BRAGG

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Cette relation montre que la diffraction des rayons X par un réseau à trois dimensions peut se concevoir comme une réflexion sélective sur une famille de plans ( $hkl$ ). [72,73]

A chaque ensemble de plan  $hkl$  convenablement orientés correspond un rayon diffracté, comme l'indique la figure A.1

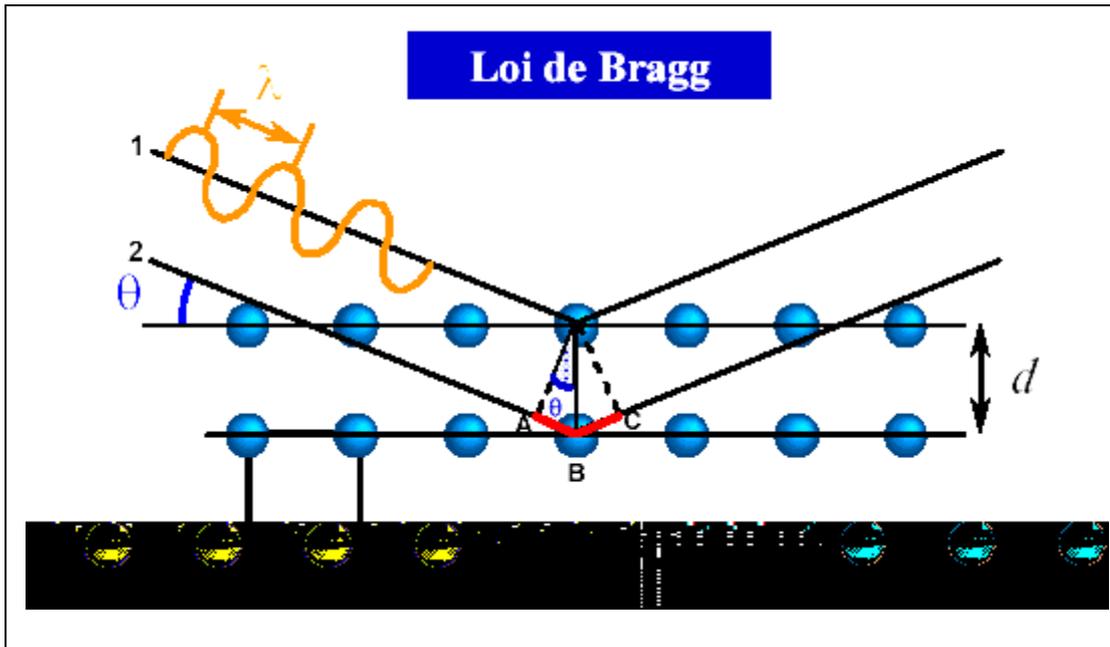


Figure A.1 : Schéma représentatif de diffraction des rayons X par un cristal

Application au réseau  $\beta\text{Sn}$  :

L'amplitude  $F_0(hkl)$  diffusée par cet élément  $\beta\text{Sn}$ , pour une réflexion  $hkl$ , sera

$$F_0(hkl) = \sum A_j(hkl) \exp[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)]$$

La structure complète (contenu de la maille de base  $a b c$ ) est obtenue en déplaçant cet élément structural suivant les opérations du groupe de symétrie ; soient  $r_i(x_i y_i z_i)$  les vecteurs définissant ces déplacements dans une maille. Le *facteur de structure*, amplitude diffusée par le contenu de la maille de base, pourra ce mettre sous la forme [59]:  $F(hkl) = F_0(hkl) \sum \exp.[2\pi i (hxi + kyj + lzi)]$

La structure est déduite de l'élément structural par les vecteurs de translations  $r_i$  suivantes :

$$\vec{r}_1(000) \text{ et } \vec{r}_2(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$$

$$F(hkl) = F_0(hkl) [1 + \exp \pi i (h+k+l)]$$

$$\left\{ \begin{array}{l} h + k + l = 2n \rightarrow F(hkl) = 2F_0(hkl) \\ h + k + l = 2n+1 \rightarrow F(hkl) = 0 \end{array} \right.$$

Il y a extinction systématique pour  $(h+k+l)$  impair alors l'espace réciproque de diffraction ne comportera de domaine de diffraction qu'autour des nœuds  $hkl$ , dont la somme est *paire*. [59]

Donc pour  $h+k+l=2n$  le plan diffracté c'est le (200) pour lequel l'intensité  $I$  est maximale.

On a

$$I = (c^2 \cdot E_0^2 / d^2) F F^* \{ \sin^2 [N(\Delta K \cdot a)/2] / \sin^2(\Delta K \cdot a)/2 \} \times \{ \sin^2 [M(\Delta K \cdot a)/2] / \sin^2(\Delta K \cdot a)/2 \} \times \{ \sin^2 [P(\Delta K \cdot a)/2] / \sin^2(\Delta K \cdot a)/2 \}$$

Pour le cas où  $h+k+l=2n$  on a  $F = 2 f_0$

Alors le  $I = I_{\max} = \gamma f_0^2$

Donc l'orientation de croissance préférée par le  $\beta$ Sn est suivant la direction [100].

## APPENDICE 2

### DESCRIPTION DU RESEAU $\alpha$ Sn

Le  $\alpha$ Sn est un autre type de modèle susceptible d'être utilisé pour la simulation.

L'étain  $\alpha$  ( $\alpha$ Sn) a la couleur grise, se cristallise selon le système cubique à faces centrés sa structure est de type diamant [47], avec le groupe spatiale  $Fd\bar{3}m$  (groupe n° 227). La structure du  $\alpha$ Sn peut être vue comme deux structures cfc décalées l'une par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube. Cette structure a un centre de symétrie inverse au milieu du segment joignant deux plus proches voisins [18]; les paramètres de maille du  $\alpha$ Sn sont  $a=6.49\text{\AA}$  et  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$  [74]

On retient comme coordonnées des atomes du Sn dans la maille du  $\alpha$ Sn celle des positions respectives qui donnent la base cristalline: Sn (0 0 0) et  $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$  [18].

Le schéma représentatif de la maille conventionnelle du  $\alpha$ Sn est représenté sur la figure 1.a. En respectant les axes de la maille conventionnelle ; est associé à chaque nœud comme en peut le voir sur La maille représentée sur la figure A2.1.

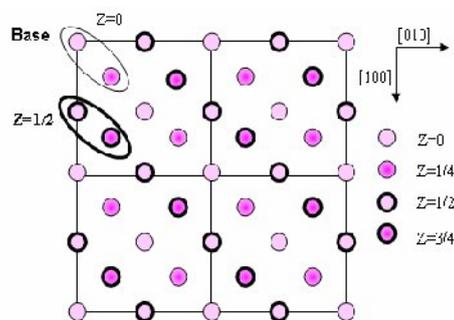


Figure A2.1: Représentation 2D de la base cristalline du réseau  $\alpha$ Sn  
(projection sur le plan (001))

a. Les vecteurs de base :

Les vecteurs de base qui définissent le réseau  $\alpha\text{Sn}$   $a'$ ,  $b'$ ,  $c'$  sont représentés dans la figure A2.2 et leurs relations en fonction du paramètre de maille  $a$  sont donnée par les relations suivantes [75].

$$\vec{a}' = \frac{a}{2} \cdot \vec{e}_1 + \frac{a}{2} \cdot \vec{e}_2 + 0 \cdot \vec{e}_3 \quad \vec{b}' = 0 \cdot \vec{e}_1 + \frac{a}{2} \cdot \vec{e}_2 + \frac{a}{2} \cdot \vec{e}_3 \quad \vec{c}' = \frac{a}{2} \cdot \vec{e}_1 + 0 \cdot \vec{e}_2 + \frac{a}{2} \cdot \vec{e}_3$$

Où  $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$  sont les vecteurs unitaires suivant les directions [100], [010], [001] respectivement comme l'indique la figure A2.2.

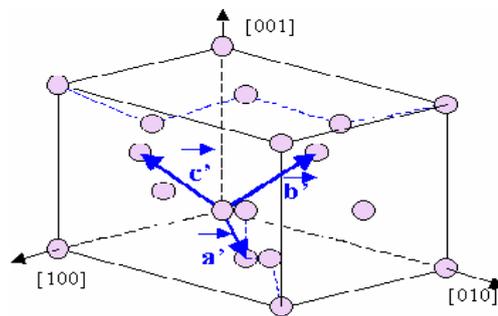


Figure A2.2: Représentation des vecteurs de base dans la maille conventionnelle du  $\alpha\text{Sn}$

b. La densité surfacique des plans :

Le réseau  $\alpha\text{Sn}$  a la structure diamant (cubique à faces centrés), la base cristalline est formée de deux atomes du Sn, si on fait la projection sur le plan (001) on trouve la représentation de la figure A2.3.

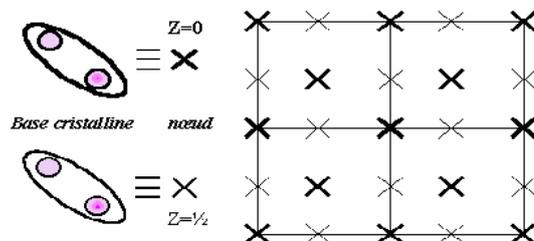


Figure A2.3: Vue de la projection sur le plan (001) de la maille simplifiée du réseau  $\alpha\text{Sn}$ .

La représentation des nœuds dans les différents plans du  $\alpha\text{Sn}$  est donnée par la figure A2.4.

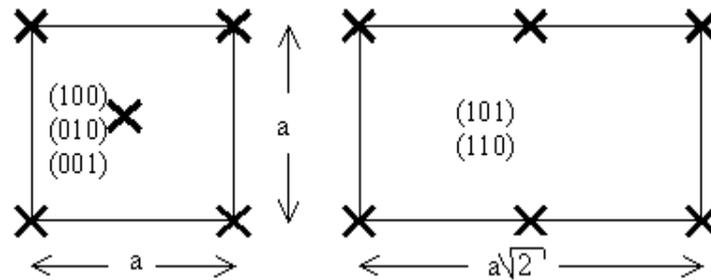


Figure A2.4 : Représentation des nœuds dans les différents plans de la maille conventionnelle simplifiée du réseau  $\alpha\text{Sn}$

Les densités surfaciques des plans du réseau  $\alpha\text{Sn}$  se calcule selon les relations suivantes :

✓ Plans (100), (010) et (001): 
$$\left[ \frac{1 + 4 \times (1/4)}{a^2} \right] = 0,047 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$$

✓ Plans (110), (101): 
$$\left[ \frac{4 \times (1/4) + 2 \times (1/2)}{a^2 \sqrt{2}} \right] = 0,033 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$$

c. Les plus proches voisins :

Dans le réseau du  $\alpha\text{Sn}$  la maille élémentaire contient huit atomes, chaque atome a quatre premiers plus proches voisins et douze seconds plus proches voisins [18]. La structure du  $\alpha\text{Sn}$  résulte des liaisons covalentes directionnelles. Si on prend l'atome du Sn situé au centre de la maille et de coordonnées  $\text{Sn} \left( \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \right)$  comme référence le calcul des distances  $d_1, d_2, d_3$  reliant respectivement l'atome de référence au 1<sup>er</sup>, 2<sup>ème</sup>, 3<sup>ème</sup> plus proches voisins donne :

$$d_1 = \left( \frac{a\sqrt{3}}{4} \right) = 2.81 \text{ \AA} \quad d_2 = \left( \frac{a\sqrt{2}}{2} \right) = 4.58 \text{ \AA} \quad d_3 = a = 6.49 \text{ \AA}$$

La figure A2.5 représente les plus proches voisins dans le réseau  $\alpha\text{Sn}$ ; leurs types, distances et nombres sont classés dans le tableau A2.1.

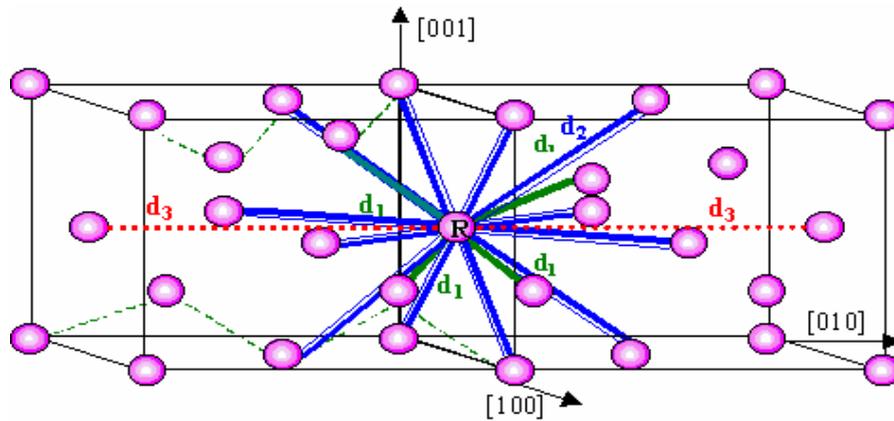


Figure A2.5: Représentation des distances reliant l'atome de référence (R) aux plus proches voisins dans la maille conventionnelle du  $\alpha$ Sn

Les plus proches voisins	Nature	Nombre	Distance (Å°)
Premiers	Sn	4	2.81
Seconds	Sn	12	4.58
Troisièmes	Sn	6	6.49

Tableau A2.1 : Caractéristique du 1<sup>er</sup>, 2<sup>ème</sup>, 3<sup>ème</sup> plus proches voisins d'un atome de référence situé au centre de la face de la maille conventionnelle du réseau  $\alpha$ Sn.

### APPENDICE 3

#### COMPARAISON DES PLANS (110) DU Sn ET SnO<sub>2</sub>

##### Comparaison des mailles de $\beta$ Sn (110) et de SnO<sub>2</sub> (110) :

Le choix du plan (110) du  $\beta$ Sn a été fait sur des considérations structurales cristallographiques. La structure cristalline de ce plan est similaire à celle du même plan dans le réseau SnO<sub>2</sub> qui présente une très grande stabilité thermodynamique et énergétique [5,83], les figure 3A.1 et 3A.2 représentent respectivement les mailles du  $\beta$ Sn et du SnO<sub>2</sub> (a) dans les directions [100], [010], [001] (b) dans les nouvelles directions [001], [ $\bar{1}\bar{1}0$ ], [110] où on a calculé les distances et les coordonnées des atomes dans les nouvelles directions pour pouvoir déterminer les positions ou les sites d'adsorption pour les purger dans le programme de simulation.

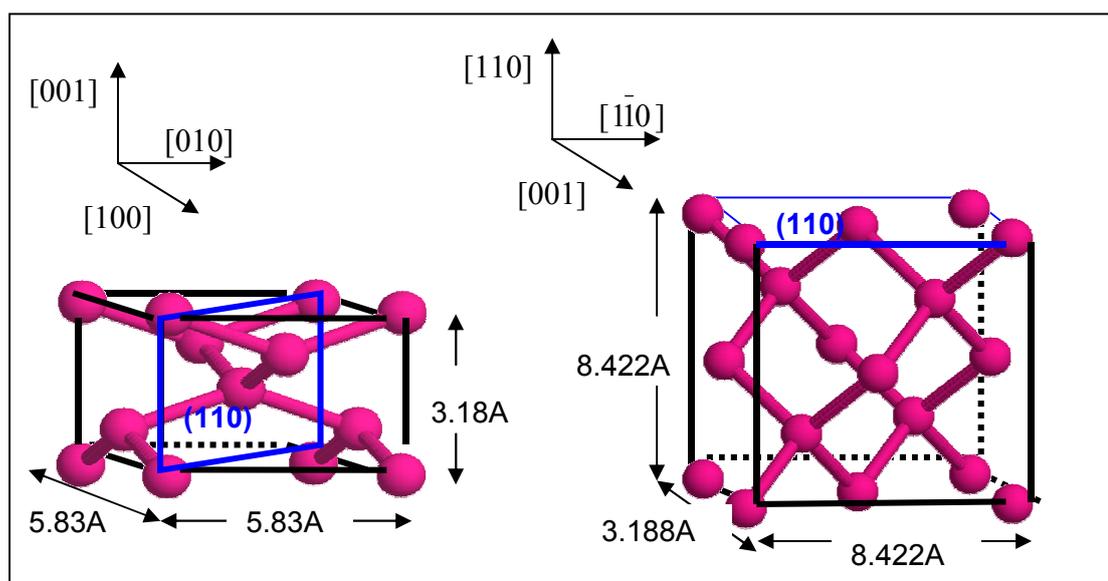


Figure A3.1: Représentation de la maille du  $\beta$ Sn dans les directions [100], [010], [001] (a) [ $\bar{1}\bar{1}0$ ], [001], [110].

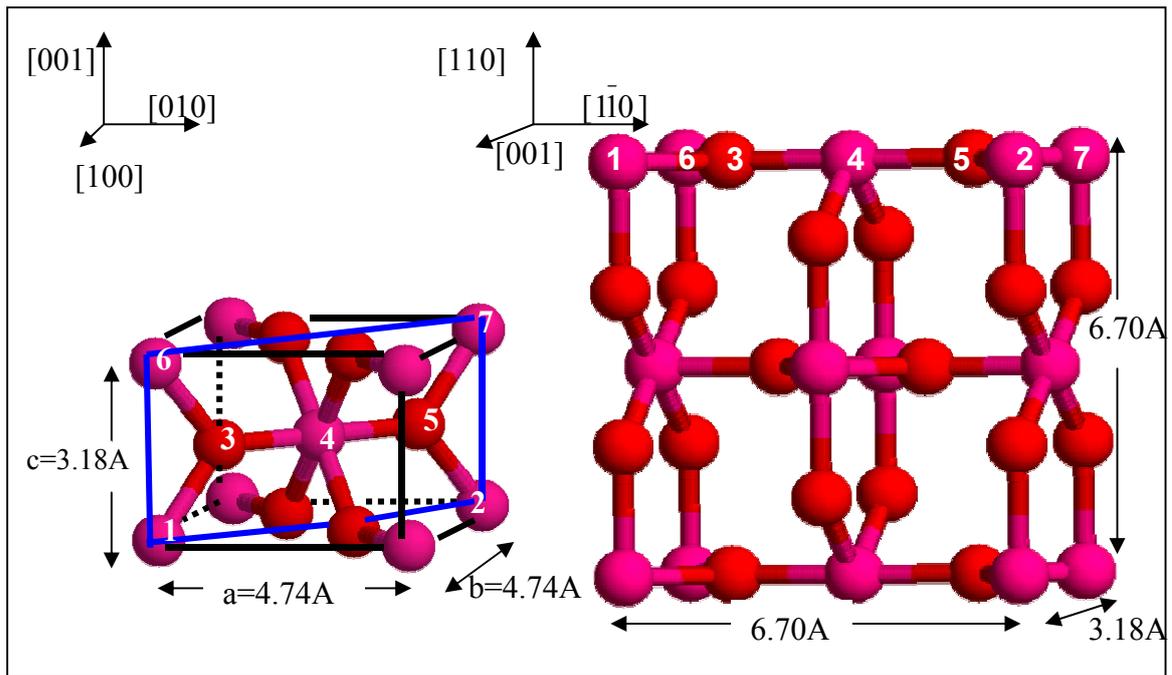


Figure A3.2: La représentation de la maille du SnO<sub>2</sub> dans les directions [010],[001] (b) [110], [001], [110]

La figure A3.3 représente une comparaison entre les mailles des deux réseaux  $\beta\text{Sn}$  et SnO<sub>2</sub>

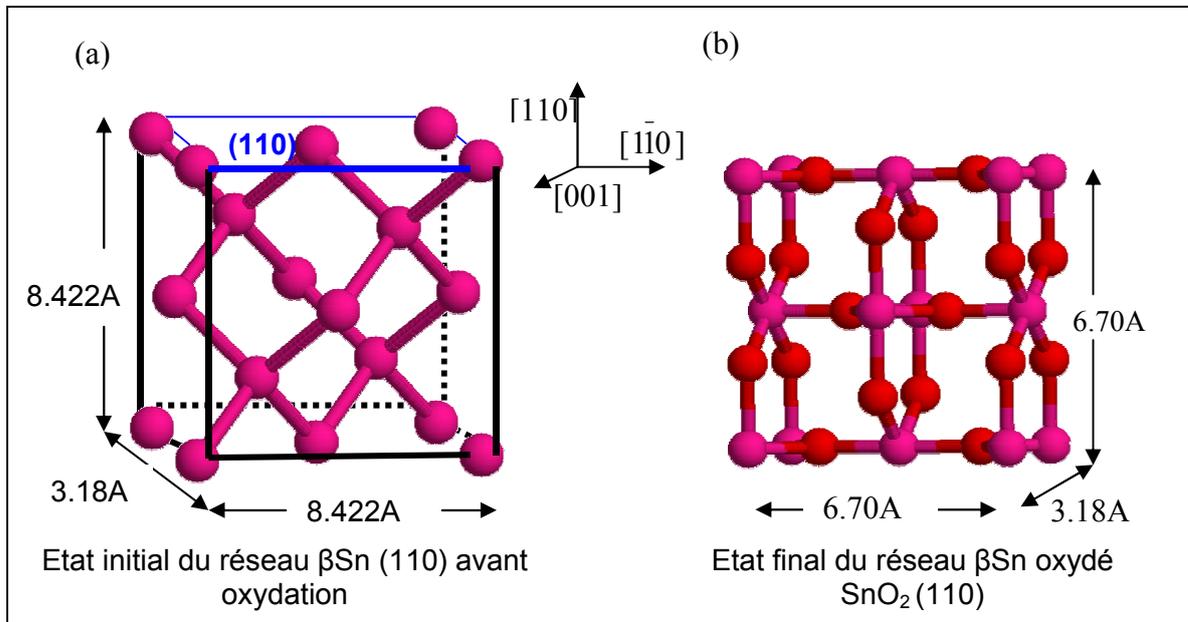


Figure A3.3 : Structure de  $\beta\text{Sn}$  (110) : (a) avant oxydation (b) après oxydation (transformation en SnO<sub>2</sub>).

## APPENDICE 4

### LES INSTRUCTIONS DE PROGRAMMATION DANS BORLAND C++

Le C++ est en quelque sorte un super C. Ce langage de programmation est le plus couramment utilisé, il s'avère être un excellent langage de programmation pour tous les systèmes d'exploitation (MS-DOS, Windows, Linux...) car les fichiers sources sont facilement transférables d'une plateforme à l'autre (les instructions sont les mêmes, il suffit de changer les librairies).

#### Les instructions utilisées dans le programme

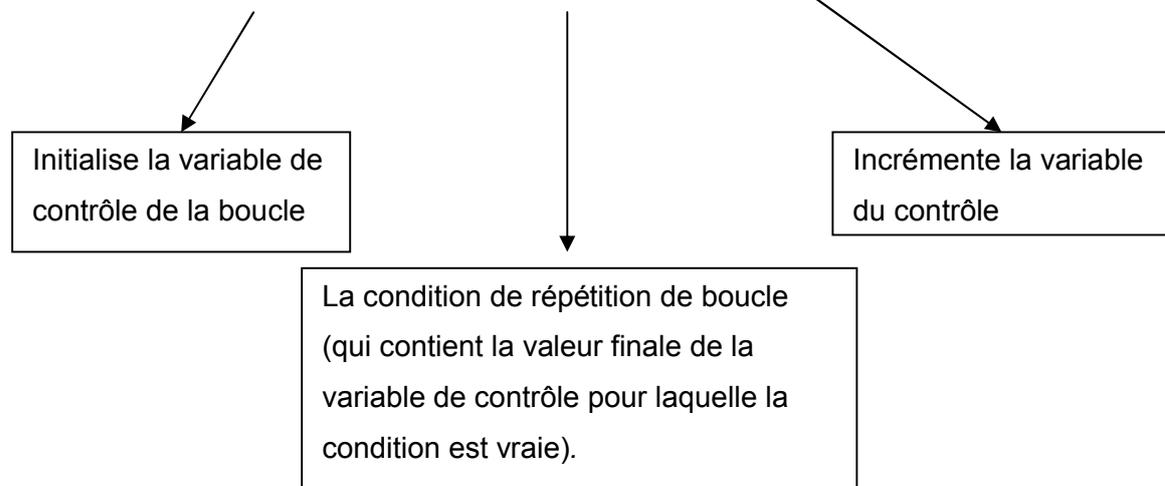
<i>Instruction</i>	<i>Indication</i>
<b>#include&lt;stdio.h&gt;</b>	<p>La directive <b>#include</b> est utilisée dans des programmes constitués de plusieurs fichiers, elle inclut d'habitude des fichiers d'en-tête standard et va chercher le fichier dans le répertoire des fichiers à inclure et traite son texte comme s'il se trouvait dans le fichier courant.</p> <p><b>stdio.h</b> est un fichier d'en tête contenant les outils nécessaires pour les entrées et sorties standard du langage C. Tous les fichiers d'entête ont une extension « <b>.h</b> ».</p> <p>Ces fichiers <b>nom.h</b> contiennent des déclarations des outils définis dans la bibliothèque. (prototypes des fonctions, type de données, constantes, variables globales,...)</p>
<b>#define</b>	<p>Une directive de pré-compilation, elle sert à créer des constantes symboliques, autrement dit des opérations définies comme des symboles. <i>Les constantes symboliques:</i> permettent au programmeur de créer un nom pour une constante et d'utiliser ce nom tout au long du programme.</p>
<b>int</b>	<p>un mot-clé indique que <i>main</i> « renvoie » un nombre entier comme valeur.</p>

<b><i>main</i></b>	lance le point d'entrée du programme principal ,l'exécution des programmes en C++ commence habituellement à la fonction <i>main</i> , même si celle-ci n'est pas la première fonction dans le programme .
<b><i>Les parenthèses ( )</i></b> <i>qui suivent « main »</i>	indiquent que <i>main</i> est un block de construction de programme appelé fonction. Entre parenthèses, la liste des paramètres d'appels, le procédés de leur type est séparés par une virgule .Si la liste est vide, on peut écrire « <b>void</b> » .
<b><i>Les accolades { }</i></b>	le corps de chaque fonction doit commencer par une accolade gauche,{, est se termine par une accolade droite }, correspondante.
<b><i>int (ou signed int)</i></b>	veut dire valeur entière une variable de ce type est codée sur deux octets et peut prendre toutes les valeurs entières.
<b><i>float</i></b>	une variable de type « <b>float</b> » est codée sur quatre octets et le nombre de chiffres significatifs est 7. Ils peuvent aller, en valeur absolue, de $3.4 \cdot 10^{-38}$ à $3.4 \cdot 10^{+38}$ .
<b><i>File*fp</i></b>	Déclaration du « <b>pointeur fichier</b> » où s'affiche les résultats d'exécution du programme.
<b><i>Les pointeurs</i></b>	des variables contenant les adresses d'autres variables comme valeurs. Ils permettent au programme de simuler les appels par référence, de créer et manipuler des structures de données dynamiques.
<b><i>l'opérateur (*)</i></b>	indique que la variable déclarée est un pointeur, il est communément appelé opérateur d'indirection ou opérateur de déréférenciation, renvoie un synonyme de l'objet vers lequel son opérande pointe en mémoire.
<b><i>*fp</i></b>	déclare « fp »comme un pointeur vers un fichier.
<b><i>fprintf</i></b>	Ecrire les sorties formatées dans le fichier de sorties.
<b><i>\n</i></b>	Caractère d'interligne (Pour passer à la ligne suivante).
<b><i>%</i></b>	Spécification de format : Ecriture de l'argument suivant, Xs, comme un élément de type <b>int</b> .

Le calcul des coordonnées (x, y, z) des atomes de chaque couche atomique du réseau  $\beta$ Sn et des couches d'oxydes formées a été effectué par la structure de répétition **for** .

La structure de répétition **for** supporte tous les détails de la répétition contrôlée par le compteur son format général est :

**for** (*initialisation*; *test Continuation Boucle*; *incrément*) **Instruction**



## APPENDICE 5

### PROGRAMME C++ DU RESEAU $\beta$ Sn(110)

#### 1. Partie de déclaration des données :

```
#include <stdio.h>
#include <string.h>
#define a 3.180 /* paramètre de maille suivant [001]//
#define b 8.244 /* paramètre de maille suivant [110]//
#define c 8.244 /* paramètre de maille suivant [110]//
#define Imax 5 /* Nombre de sites par ligne (ox)*/
#define Jmax 5 /* Nombre de sites par colonne(oy)*/
#define Kmax 5 /* Nombre de couches */

int main(void)
{

/*.....Déclarations des variables ,tableaux et Fichiers.....*/

int i,j,k,Surf1,Surf2,Surf3,Surf4,Surf5;

float X1[15],Y1[15],Z1[15],Xs1,Ys1,Zs1,X2[15],Y2[15],Z2[15],Xs2,Ys2,
Zs2,X10[15],Y10[15],Z10[15],Xs10,Ys10,Zs10,X4[15],Y4[15],Z4[15],Xs4,Y
s4,Zs4,X5[15],Y5[15],Z5[15],Xs5,Ys5,Zs5,X11[15],Y11[15],Z11[15],Xs11,
Ys11,Zs11,X7[15],Y7[15],Z7[15],Xs7,Ys7,Zs7,X8[15],Y8[15],Z8[15],Xs8,Y
s8,Zs8,X9[15],Y9[15],Z9[15],Xs9,Ys9,Zs9,X12[15],Y12[15],Z12[15],Xs12,
Ys12,Zs12;

/*****déclaration de pointeur fichier*****/

FILE *fp;

/***** création de fichier dénommé "*.XYZ" en mode "write"*****/

fp=fopen("Sn110.XYZ","w+");
```

#### 2. Partie Calcul

```
/*****Calcul des coordonnées des atomes du réseau  $\beta$ Sn*****/

/*****/
/****1ere couche*****/
/*****/
for(i=1; i<=Imax; i++){
for(j=1; j<=Jmax; j++){
k=1;
X1[i]=a*(i-1); Y1[j]=b*(j-1); Z1[k]=c*(k-1)/4.0;
}}
for(i=1; i<=Imax-1; i++){
for(j=1; j<=Jmax-1; j++){
```

```

k=1;
X2[i]=a*(i-1/2.0); Y2[j]=b*(j-1/2.0);Z2[k]=c*(k-1)/4.0;  }}
/*****
/****2eme couche****/
/****

for(i=1; i<=Imax-1; i++){
for(j=1; j<=Jmax-1; j++){
k=2;
X4[i]=a*(i-3/4.0); Y4[j]=b*(j-3/4.0);Z4[k]=c*(k-1)/4.0;
    }}
for(i=1; i<=Imax-1; i++){
for(j=1; j<=Jmax-1; j++){
k=2;
X5[i]=a*(i-1/4.0); Y5[j]=b*(j-1/4.0);Z5[k]=c*(k-1)/4.0;
    }}

/****
/****3eme couche****/
/****

for(i=1; i<=Imax-1; i++){
for(j=1; j<=Jmax; j++){
k=3;
X7[i]=a*(i-1/2.0); Y7[j]=b*(j-1);Z7[k]=c*(k-1)/4.0;
    }}
for(i=1; i<=Imax; i++){
for(j=1; j<=Jmax-1; j++){
k=3;
X8[i]=a*(i-1); Y8[j]=b*(j-1/2.0);Z8[k]=c*(k-1)/4.0;
    }}

/****
/****4eme couche****/
/****

for(i=1; i<=Imax-1; i++){
for(j=1; j<=Jmax-1; j++){
k=4;
X9[i]=a*(i-3/4.0); Y9[j]=b*(j-1/4.0);Z9[k]=c*(k-1)/4.0;
    }}
for(i=1; i<=Imax-1; i++){
for(j=1; j<=Jmax-1; j++){
k=4;
X10[i]=a*(i-1/4.0); Y10[j]=b*(j-3/4.0);Z10[k]=c*(k-1)/4.0;
    }}

/****
/****5eme couche****/
/****

for(i=1; i<=Imax; i++){
for(j=1; j<=Jmax; j++){
k=5;
X11[i]=a*(i-1); Y11[j]=b*(j-1);Z11[k]=c*(k-1)/4.0;
    }}
for(i=1; i<=Imax-1; i++){
for(j=1; j<=Jmax-1; j++){
k=5;
X12[i]=a*(i-1/2.0); Y12[j]=b*(j-1/2.0);Z12[k]=c*(k-1)/4.0;
    }}
/*****Calcul du nombre total d'atomes dans le reseau*****/

```

```

Surf1=Imax*Jmax+(Imax-1)*(Jmax-1) ;
Surf2=Surf1+(Imax-1)*(Jmax-1)+(Imax-1)*(Jmax-1) ;
Surf3=Surf2+ Imax*(Jmax-1)+(Imax-1)*Jmax ;
Surf4=Surf3+(Imax-1)*(Jmax-1)+(          *(Jmax-1) ;
Surf5=Surf4+Imax*Jmax+(Imax-1)*          ) ;

```

### I. 3. Partie d'écriture des sorties dans le fichier de sortie

```

fprintf(fp, "%d\n", Surf5);
fprintf(fp, "Sn110.XYZ\n");

/**couche1

for(i=1; i<=Imax; i++){
for(j=1; j<=Jmax; j++){
k=1;
Xs1=X1[i]; Ys1=Y1[j]; Zs1=Z1[k];
fprintf(fp, "Sn %6.3f %6.3f %6.3f\n", Xs1, Ys1, Zs1);
} }

for(i=1; i<=Imax-1; i++){
for(j=1; j<=Jmax-1; j++){
k=1;
Xs2=X2[i]; Ys2=Y2[j]; Zs2=Z2[k];
fprintf(fp, "Sn %6.3f %6.3f %6.3f\n", Xs2, Ys2, Zs2);
} }

/**couche2

for(i=1; i<=Imax-1; i++){
for(j=1; j<=Jmax-1; j++){
k=2;
Xs4=X4[i]; Ys4=Y4[j]; Zs4=Z4[k];
fprintf(fp, "Sn %6.3f %6.3f %6.3f\n", Xs4, Ys4, Zs4);
} }

for(i=1; i<=Imax-1; i++){
for(j=1; j<=Jmax-1; j++){
k=2;
Xs5=X5[i]; Ys5=Y5[j]; Zs5=Z5[k];
fprintf(fp, "Sn %6.3f %6.3f %6.3f\n", Xs5, Ys5, Zs5);
} }

/**couche3

for(i=1; i<=Imax-1; i++){
for(j=1; j<=Jmax; j++){
k=3;
Xs7=X7[i]; Ys7=Y7[j]; Zs7=Z7[k];
fprintf(fp, "Sn %6.3f %6.3f %6.3f\n", Xs7, Ys7, Zs7);
} }

for(i=1; i<=Imax; i++){
for(j=1; j<=Jmax-1; j++){
k=3;
Xs8=X8[i]; Ys8=Y8[j]; Zs8=Z8[k];
fprintf(fp, "Sn %6.3f %6.3f %6.3f\n", Xs8, Ys8, Zs8);
} }

/**couche4

for(i=1; i<=Imax-1; i++){
for(j=1; j<=Jmax-1; j++){
k=4;
Xs9=X9[i]; Ys9=Y9[j]; Zs9=Z9[k];

```

```

fprintf(fp,"Sn    %6.3f    %6.3f    %6.3f\n",Xs9,Ys9,Zs9);
        } }
for(i=1; i<=Imax-1; i++){
for(j=1; j<=Jmax-1; j++){
k=4;
X10[i]=X10[i]; Ys10=Y10[j]; Zs10=Z10[k];
fprintf(fp,"Sn    %6.3f    %6.3f    %6.3f\n",Xs10,Ys10,Zs10);
        } }
/**couche5

for(i=1; i<=Imax; i++){
for(j=1; j<=Jmax; j++){
k=5;
Xs11=X11[i]; Ys11=Y11[j]; Zs11=Z11[k];
fprintf(fp,"Sn    %6.3f    %6.3f    %6.3f\n",Xs11,Ys11,Zs11);
        } }

for(i=1; i<=Imax-1; i++){
for(j=1; j<=Jmax-1; j++){
k=5;
Xs12=X12[i]; Ys12=Y12[j]; Zs12=Z12[k];
fprintf(fp,"Sn    %6.3f    %6.3f    %6.3f\n",Xs12,Ys12,Zs12);
        } }

fclose(fp);

}

```

**APPENDICE 6**  
**TABLEAU DE DONNEES DE L'ETAIN**

	$\alpha$ Sn	$\beta$ Sn
Numéro atomique	50	50
Groupe	14	14
Période	5	5
Block	P	P
Etat physique a 298°K	Solide	Solide
Classification	Semi-conducteur	Métal
Nombre d'isotope	22	22
Structure cristalline	Cubique	Tetragonal
Groupe de symétrie	Fd $\bar{3}m$	I4 $_1$ /amd
Paramètres de maille	a=6.491 Å° $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	a=5.832 Å°, c=3.578 Å° $\alpha=\beta= \gamma=90^\circ$
Rayon atomique(A°)	1.58	1.58
Rayon covalent (A°)	1.41	1.41
Rayon ionique (A°)	0.71	0.71
Masse atomique	118.71	118.71
Nombre d'oxydation	+2	+2
	+4	+4
Volume molaire à 20°C (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	20.65	16.24

Configuration électronique	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>2</sup>	[Kr]5s <sup>2</sup> 4d <sup>10</sup> 5p <sup>2</sup>
Résistivité électrique (μΩcm)	12.6 à 293°K	300 à 273°K
Conductivité électrique	0.0917 10 <sup>6</sup>	0.0917 10 <sup>6</sup>
Electronégativité	1.96	1.96
Conductivité thermique (W.cm <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	0.666	0.666
Densité a 273K° (kgm <sup>-3</sup> )	5.75	7.31
Point de fusion (°C)	231.96	231.96
Point d'ébullition (°C)	2270	2270
Température critique T <sub>c</sub> (°K)	5809	5809
Pression critique P <sub>c</sub> (atm)	524	524
Volume critique V <sub>c</sub> (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	264.9	264.9
Enthalpie de fusion (kJ g atom <sup>-1</sup> )	7.06	7.06
Enthalpie d'évaporation(kJ g atom <sup>-1</sup> )	296.4	296.4
Chaleur d'atomisation (kJ.mol <sup>-1</sup> )	302	302
Chaleur spécifique (C <sub>v</sub> )298°K(J.kg <sup>-1</sup> )	215.5	223.3
Chaleur spécifique (C <sub>p</sub> ) ( J.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	/	0.228
Energie d'ionisation (eV)	7.344	7.344
Energie de 1 <sup>ere</sup> ionisation (kJ mol <sup>-1</sup> )	708.6	708.6
Energie de 2 <sup>eme</sup> ionisation (kJ mol <sup>-1</sup> )	1411.8	1411.8
Energie de 3 <sup>eme</sup> ionisation (kJ mol <sup>-1</sup> )	2943.07	2943.07
Energie de 4 <sup>eme</sup> ionisation (kJ mol <sup>-1</sup> )	3930	3930
Energie de 5 <sup>eme</sup> ionisation (kJ mol <sup>-1</sup> )	6974	6974

## REFERENCES

1. Stéphane Andrieu, Pierre Müller « Les surfaces solides concept et méthodes » EDS Sciences Editions (2005).
2. Bernard Agius, Michel Froment, François Abel Luc Beaunier, Gui Blaise, Luis Bosio, Guy Hollinger, Aranka Huber, Anne Hugot-Le Goff, Jean Kllein, Pierre Pertosa, Louis Porte « Surfaces interfaces et films minces » Edition Dunod (1990).
3. Pierre Montméat, Jean Paul Viricelle, René Lalauze, Guy Tournier, Christophe Pijolat «Matériaux multicouches à base de dioxyde d'étain pour la détection de gaz» Ecole nationale des Mines de Saint-Étienne (2002).
4. Ben Slater, C. Richard, A. Catlow, David E.Williams et A.Marshall Stoneham «Dissociation of O<sub>2</sub> on the reduced SnO<sub>2</sub> (110) surface» Journal of the royal Society of Chemistery Chem. Commun (2000) 1235-1236.
5. M. Batzill, A.M. Chaka et U. Diebold «Surface oxygen chemistery of a gas-sensing material: SnO<sub>2</sub>(101)» Europhys. Lett, 65 (1), pp. 61-67 (2004).
6. V.V. Golovanov, Tapio T.Rantala, Tuomo S.Rantala et A. Kiv «Rehybridization at (110) faces of SnO<sub>2</sub> based gas sensor»
7. R. Ramamoorthy, M.K. Kennedy, H. Nienhaus, A. Lorck, F.E. Krius, H. Fissan «Surface oxidation of monodisperse SnO<sub>x</sub> nanoparticles» Sensors and Actuators B 88 (2003) 281-285.
8. Fulvio Ciriaco, Luigi Cassidei, Mario Cacciatore et Giuseppe Petrella «First principle study of processes modifying the conductivity of substoichiometric SnO<sub>2</sub> based materials upon adsorption of CO from atmosphere» Chemical Physics 303 (2004) 55-61.
9. E. Elangovan, K. Ramamurthi «Studies on optical properties of polycrystalline SnO<sub>2</sub>: Sb thin films prepared using SnCl<sub>2</sub> precursor» Cryst. Res. Technol. 38, N°9, 779-784 (2003).

10. A. M. Mazzone «Stability of SnO<sub>2</sub> nanocrystalline grains: a study at semiempirical level» Applied surface Science 226 (2004) 83-87.
11. Raul Diaz Delgado «Tin Oxide Gas Sensors: An Electrochemical Approach» thèse de doctorat en Science chimique Barcelona (2002).
12. Fabricio R. Sensato, Rogerio Custodio, Monica Calatayud, Armando Beltran, Juan Andres, Julio R. Sambrano, Elson Longo «Periodic study on the structural and electronic properties of bulk, oxidized and reduced SnO<sub>2</sub>(110) surfaces and the interaction with O<sub>2</sub>» Surface Science 511 (2002) 408-420.
13. B. Kamp, R. Merkle, J. Maier. « Chemical diffusion of oxygen in tin dioxide» Sensors and Actuators B 77 (2001) 534-542.
14. Sudha Gulati, Navina Mehan, D.P. Goyal et Abhai Mansingh «Electrical equivalent model for SnO<sub>2</sub> bulk sensors» Sensors and Actuators B 87 (2002) 309-320.
15. Haiyan Fan, Wei Ho et Scott A.Reid «A time-of-Flight mass spectrometric study of laser fluence dependencies in SnO<sub>2</sub> ablation: implications for pulsed laser deposited tin oxide thin films» International Journal of Mass Spectrometry (2003).
16. J. A. Toledo-Antonio, R. Gutierrez-Baez, P. J. Sebastian et A. Vazquez «Thermal stability and structural deformation of rutile SnO<sub>2</sub> nanoparticles» Journal of Solid State Chemistry 174 (2003) 241-248.
17. R. Snyders, M. Wautelet, R. Gouttebaron, J.P. Dauchot et 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 reactive sputtering» Thin Solid Films 423 (2003) 125-130.
18. Nicolas Sergent «Dioxyde d'étain: synthèse, caractérisations et étude des interactions avec différents gaz polluants. Application a la catalyse DeNO<sub>x</sub> » Thèse de doctorat de l'université de Saint-Etienne Spécialité Génie des procédés (2003).
19. Wolf Schmid «Consumption measurements on SnO<sub>2</sub> sensors in low and normal oxygen concentration» thèse de doctorat en chimie et pharmacie de l'université de Eberhard-Karls (2004).
20. Simon Hahn «SnO<sub>2</sub> thick film sensors at ultimate limits: Performance at low O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O concentrations; Size reduction by CMOS technology» thèse de doctorat en chimie et pharmacie de l'université de Eberhard-Karls (2002).

21. Sang-Woon Lee, Cheonho Yoon «The Growth Kinetics of Tin Oxide Films from Tetramethyltin» Bull. Korean Chem. Soc. (1999), Vol. 20, N°9 1031-1034.
22. Gérard fleury, Philippe Lacomme, Alain Tanguy livre « Simulation à des évènements discrets» Groupe Eyrolles (2007) ISBN: 2-212-11924-0.
23. Z.S.Hum Z.G.Liu, J.G. Zeng, X.B.Hu, X.L.Guo « Préparation of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> thin films used in chemisorption sensors by pulsed laser reactive ablation» Journql of Materials Science:Materials in electronics 8 (1997) 155-158.
24. Antonius Maria Bernardus van Mol « Chemical Vapor Deposition of Thin Oxide Films » thèse de doctorat de l'université de Eindhoven (2003).
25. J.S, Chen, W.T. Lo and J.L. Huang, «Gas Sensitivity of Reactively Sputtered SnO<sub>2</sub> Films », Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.110, No.1277, pp. 18-21 (2002).
26. V.Demrane et A. Grisel «A new SnO<sub>2</sub> low temperature deposition technique for integrated gas sensors» Sensors and actuators B 15-16. 63 – 67 (1993).
27. Kwang Soo Yoo, Nam Woong Cho, Han Sang Song, Hyung Jin Jung «Surface morphology and gas sensing characteristics of SnO<sub>2-x</sub> Thin films oxidized from Sn films» Sensors and actuators B 24-25 (1995) 474 – 477.
28. W.Hellmich, Ch.Bosch-v.Braunmuhl, G. Muller, G.Sberveglieri, M.Berti, C.perego «The kinetics of formation of gas-sensitive RGTO-SnO<sub>2</sub> films » Thin wsolid Films 263 (1995) 231-237.
29. 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 SnO<sub>2</sub> Gas Sensors » Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 66, N°1-3, pp. 40 – 42, (2000).
30. T.Qstem D.Berutom R.Botter, C.Ciccarelli, M.Giordani, et P.Pozzolini «Microstructural developpement during the oxidation process in SnO<sub>2</sub> thin films for Gas Sensors » Sensors and actuators B 18-19 (1994) 637 – 641.
31. S.Laghrib, H. Amardjia –Adnani, D.Abdi et J.M. Pelletier «Elaboration et étude des couches minces de SnO<sub>2</sub> obtenu évaporation sous vide et recuites sous oxygène» Revue des énergies renouvelables Vol.10 N°3(2007) 357-366.

32. S.Haireche «Elaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'étain par la technique CVD» thèse de Magister de université de Blida (2003)
33. P. Andrezza, C. Andrezza-Vignolle, I. Kante, T. Devers, A. Levesque et 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).
34. 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).
35. Jérôme Contamine «La modélisation un outil au service de la recherche » La magazine de la Chronique Scientifique n°6 Novembre (2005).
36. Alain Gerschel «Liaison intermoleculaires » CNRS Edition EDP science (1995).
37. A.Estève. M. Djaafari Rouhani, Y.J. Chabal, K. Raghavachari, M. Weldon, K. Queeney, D.Estève, A. Alimessaoud « Kinetic Monte Carlo Technique in the Multiscale modelling of Micro/Nanotechnologies: Thermal silicon oxidation» LAAS-CNRS, Toulouse, France. Spring school (2003).
38. Simon Perusin « Consequences de l'oxydation haute température sur l'injection de défauts et le comportement mécanique des matériaux métalliques » thèse de doctorat en Science Génie des Matériaux (2004)
39. Fabien Rioult « Cinétique et mécanismes de corrosion sèche d'un cermet à base Cu-Ni » thèse de doctorat spécialité Génie des procédés (2003).
40. G. Mazaleyrat, A. Estève, L. Jeloica, M. Djafari-Rouhani « A methodology for the kinetic Monte Carlo simulation of alumina atomic layer deposition onto silicon » Computational Materials Science 33 (2005) 74-82.
41. T.E.Karakasidis, C.A.Charitidis «Multiscale modelling in nanomaterials science» Materials science and engineering C 27 (2007) 1082-1089
42. A.Hemeryck, N.richard, A.Esteve, M.Djaafari Rouhani « Multiscale modeling of oxygen Molecule adsorption» Journal of nanocrystalline solids 35 (2007) 594-598 .

43. Clara Santato, Carmen M.Lopez, Kyoung-Shin Choi «Synthesis and characterization of polycrystalline Sn and SnO<sub>2</sub> films with wire morphologies » *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 1519-1524.
44. Guillaume Mazaleyrat « Modélisation multi-échelles de la croissance à fortes permittivités » thèse de doctorat spécialité : Physique de la matière et microélectronique de l'université Paul Sabatier Toulouse III (2006).
45. Dieter Landolt « Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux série : Traité des Matériaux 12 » Edition Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (2002).
46. S. Cahen, N. David, J. M. Fiorani, A. Maitre, M. Vilasi « Thermodynamic modelling of the O—Sn system » *Thermochemica Acta* 403 (2003) 275-285
47. B.N.Mukashev, S.Zh.Tokmoldin, N.B.BeisenKhanov, S.M. Kikkaren « Influence of structure changes of oxide films on their physical properties » *Materials Science and engineering B*118 (2005) 164-169.
48. Angèl Dieguèz Barrientos structural analysis for the improvement of SnO<sub>2</sub> based Gas Sensors ». Thèse de doctorat spécialité philosophie en physique. Barcelone (1999).
49. H. Giefers, F. Porsch, G. Wortmann «Thermal disproportionation of SnO under high pressure» ; *Solid State Ionics* 176 (2005) 1327-1332.
50. H.Geifers, F.Porsh,G, Wortmann . *Physica B* 373 (2006) 76-81.
51. S. Sharat et N. Ghoniem « Summary of Thermo-Physical Properties of Sn, and Compounds of Sn-H, Sn-O, Sn-C, Sn-Li and Sn-Si and comparaison of Properties of Sn, Sn-Li, and Pb-Li » UCLA-UCMP-00-31 Report (2000).
52. M. Liu, L.G. Liu, *High Temp, High Press* 18 (1986) 79.
53. S.Cahen , N.David , J.M.Fiorani , A.Maitre , M.Vilasi «Thermodynamic modelling of the O-Sn system» *Thermochemica Acta* 403 (2003) 275-285.
54. B. Roldan Cuenya et W. Keune, W. Sturhahn, T. S. Toellner, et M. Y. Hu «Structure and vibrational dynamics of interfacial Sn layers in Sn/Si multilayers» *Physical review B*, Volume 64.235321, (2001).

55. B. Roldan Cuenya, M. Doi, W. Keune «Epitaxial growth and interfacial Structure of Sn on Si(111)-(7x7)» Surface Science 506 (2002) 33-46.
56. R. Spettmann et P. Entel «Electronic Structure of Si(111): Sn- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$  R 30° An Ab initio Study» World Scientific 2000.
57. J. T. Ryu, T. Fujino, M. Katayama, Y.B. Kim, K. Oura « Influence of interface structures on Sn thin film growth on Si (111) surface » Applied Surface Science 190 (2002) 139-143.
58. Jacques Cazaux. « Initiation à La Physique du Solide » Edition Masson (1996).
59. Jean-Paul Bailon , Jean-Marie Dorlot. « Des Matériaux » Edition Masson (2001)
60. Maurice Bernard. « Cours de chimie minérale » Edition Dunod, Paris (1994)
61. John Emesly « Les éléments chimiques » Traduction Chimie Paris Services Etudes Poly Technica (1979).
62. Matthias Batzill et Ulrike Diebold «The surface and materials science of tin oxide» Progress in surface science 79 (2005) 47-154.
63. S.Ono ,E.Ito ,T.Katsura ,A.Yoneda ,M.J.Walter ,S.Urakawa ,W.Utsumi , K.Funakoshi . Phy.Chem.Miner.27 (2000) 618.
64. J.Haines ,J.M.Léger Phys.Rev .B55 (1997) 11144.
65. Jean-Pierre Eberhart « Analyse structurale et chimique des matériaux» Edition (1997).
66. J.Oviedo, M. J.Gillan « Energetics and structure of stoichiometric SnO<sub>2</sub> surfaces studied by first-principles calculations» Surface Science 463 (2000) 93-101.
67. Leonardo A.Errico « Ab initio FP-LAPW study of the semiconductors SnO and SnO<sub>2</sub> » Physica B 389(2007) 140-144.
68. Fabien Rioult «Cinétique et mécanisme de corrosion sèche d'un cermet à base Cu-Ni» Thèse de doctorat spécialité Génie des procédés (2003).
69. Stevin S.Zumdahl «Chimie des solutions» Traduction Maurice Rouleau (1988).

70. Peter William Atkins « Eléments de Chimie Physique » Traduction de la 2<sup>ème</sup> édition Anglaise par Monique Mottet (1998).
71. M. Sergio Moreno, Graciela Punte, Graciela Rigotti, Roberto .Mercader, Ariel D.Weisz, Miguel A. Blesa « Kinetic Study of disproportionation of tin monoxide » Solid State Ionics 144.(2001) 81-86.
72. U.Kersen, M. R. Sundburg « The Reactive Surface Sites and the H<sub>2</sub>S Sensing Potential for the SnO<sub>2</sub> Produced by a Mechanochemical Milling » Journal of electrochemical Society, 150(6) H129-H134 (2003)
73. Zu. Rong Dai, Zhang Wei Pan, Zhong L.Wang Jacs Articles (2002)
74. M.Liu, L.G. Liu., High Temperature High press 18(1986) 79.
75. Gabor A.Somorjai et Marie-Paule Delplancke « Chimie des surfaces et catalyse » EDISCIENCE international (1995).
76. R. Ruysen, L. Molle « Principes de Chimie Physique » édition Dunod (1995)
77. R. Ouahes ,B. Devallez . « Chimie générale » Edition Dunod (2003).
78. Jean Protas « Diffraction des rayonnements *Introduction aux concepts et Méthodes* » Edition Dunod (1999).
79. Neil W. Ashcroft et N. David Merin. « Solid State Physics » (1975).
80. Charles Kittel « Physique de l'état solide » Edition Dunod Paris (1983).
81. Albert Levine. « Mathématiques en turbo C :Initiation » Berti Edition (1993)
82. Harvey Deitel et Paul Deitel. « C++ Comment Programmer » Edition Reynald Goulet (2001).
83. J. Oviedo, M.J.Gillan « Reconstructions of strongly reduced SnO<sub>2</sub> (110) studied by first principles methods » surface science 513 (2002) 26-36
84. H. Ouldarab, F.Bouchaib, S.Haireche, A. Alimessaoud, F.Bouamra, A.Boumeddiène « Modélisation et Simulation à l'échelle atomique de la croissance de couches d'oxydes d'étain » JNCMA avril (2007).
85. Jean Philibert, Alain Vignes, Yves Brecher, Pierre Combrade « Métallurgie du minerai aux matériaux » Edition Masson (1997).

86. Marcus Kennedy. « Investigation of tin oxide ( $\text{SnO}_x$ ) gas sensors based on monodisperse nanoparticle films » Thèse de doctorat de l'université Duisburg-Essen (2004).
87. Jason F. Weaver, Timothy J. Campbell, Gar B. Hoflund, Ghaleb N. Salaita « Oxidation of polycrystalline tin by hyperthermal atomic oxygen : an investigation using electron energy-loss spectroscopy » Journal of Electron Spectroscopy and related Phenomena 106 (2000) 81-91.
88. Z. M. Jarzebski « Physical Properties of  $\text{SnO}_2$  materials: Preparation and defect structure » Journal of the Electrochemical Society 123, 7 (1976) 199-205.