



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**Université 20 août 1955-Skikda**

Faculté des Sciences

Département de Physique

N° :D02P2120...M

## **Mémoire de Master**

**Filière :** Physique

**Spécialité :** Physique des matériaux

**Thème**

---

**Caractérisation des films SnO<sub>2</sub> dopées aluminium obtenus par spray pyrolyse**

---

Présenté par :

**Bouidioua Hana**

Soutenu le 03/07/2022 devant le jury composé de :

Dr.M.Bouatrous	Université de Skikda	Président
Dr.H.Sefradjella	Université de Skikda	Rapporteur
Dr.R.Djebien	Université de Skikda	Examinatrice

Année Universitaire : 2021/2022

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## *Remerciement*

*Je tiens tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant  
et Miséricordieux*

*Qui ma donné la force et la patience d'accomplir ce  
modeste travail.*

*En second lieu, je tiens à remercier vivement mon  
encadreur*

*Dr .Hocine .Sefardjella pour son soutien et sa patience*

*Je tiens à remercier les membres de jury qui ont voulu  
évaluer mon mémoire et assister à sa soutenance :*

*Dr.M.Bouatrous.président du jury*

*Dr .R.Djebien .examinatrice*

# *Dédicace*

Tout d'abord, je remercie Dieu

Je dédie ce modeste travail :

À mon cher papa Malek et À mon adorable mère  
Farida qui ont tout sacrifié pour moi et pour leurs  
affections et amour qui m'ont donné.

À ma chère sœur Meriem

À mes chers neveux Adem, Yanis

À mes frères

À toute ma famille et

À tous mes enseignants



## Résumé

Des films minces d'oxyde d'étain dopé à l'aluminium ( $\text{SnO}_2 : \text{Al}$ ) avec une teneur en Al de 0,2 ; 0,4 ; 0,6 et 0,8 % ont été déposés sur des substrats de verre en utilisant la méthode de dépôt spray pyrolyse. Les films déposés ont été caractérisés par la diffraction des rayons X, spectrophotomètre UV-visible et la technique des quatre pointes pour l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques. Les spectres XRD ont montré que les films déposés sont polycristallins avec une structure rutile tétragonale. L'absence du pic d'Al reflète la substitution des atomes Sn par des atomes Al dans le réseau  $\text{SnO}_2$ . La variation des paramètres de réseau a et c diminue en fonction de la concentration en Al en raison du rayon ionique de ( $\text{Sn} = 0,71\text{\AA}$ ) et ( $\text{Al} = 0,51\text{\AA}$ ). cristallites tailles de  $\text{SnO}_2 : \text{Al}$  films minces en fonction de la teneur en aluminium varie entre 29,25 et 32,80 nm. Indique que le dopage Al ne modifie pas les propriétés structurales des films déposées. Tous les échantillons ont une transmission élevée entre 92 et 95% dans le visible. L'énergie optique de la bande interdite des films déposés varient dans la plage de 3,68 à 3,95 eV avec l'augmentation de la concentration en Al. Les mesures électriques ont révélé l'augmentation de la conductivité électrique avec la teneur en Al et montrent un maximum à 2% du dopage, puis diminue en raison de la diminution de la taille des grains. Suite à cette étude, nous pouvons conclure que les couches minces d'oxyde d'étain dopé à l'aluminium  $\text{SnO}_2 : \text{Al}$  développées par cette technique peuvent être utilisées dans les capteurs de gaz et les cellules photovoltaïques.

**Mots clés :** Oxyde d'étain ; DRX; spray pyrolyse; capteurs

## **Abstract**

Aluminum doped tin oxide SnO<sub>2</sub>:Al thin films with Al content of 0.2; 0.4; 0.6 and 0.8 % were deposited on glass substrates using spray pyrolyse deposited method. The deposited films were characterized for their structural, optical and electrical properties by X-ray diffraction, UV-visible spectrophotometer and four points probe technique. XRD patterns showed that the deposited films are a polycrystalline with a tetragonal rutile structure. The absence of the Al doped peak reflected the substitution of Sn atoms by Al atoms in the SnO<sub>2</sub> lattice. The variation of lattice parameters a and c decreases as a function of Al concentration due to ionic radius of (Sn=0.71Å) and (Al=0.51Å). Crystallites sizes of SnO<sub>2</sub>:Al thin films as a function of Al content varied between 29.25 and 32.80 nm. Indicated that the Al doping does not affect the structural properties of the deposited films. All the samples have a transmission raised between 92 and 95% in the visible range. The optical band gap energy of the films deposited was found to vary in the range of 3.68 - 3.95eV with the increase in the Al concentration. Electrical measurements revealed the increase of the electrical conductivity with Al content and show a maximum at 2% of the doping and then decreases due to decrease of the grain size. Following this study we can conclude that the Aluminum doped tin oxide SnO<sub>2</sub>:Al thin films developed by this technique can be used in gas sensors and photovoltaic cells

**Keywords:** Tin oxide; XRD; spray pyrolysis; sensors

## ملخص

أغشية رقيقة من أكسيد القصدير المشبعة بالألمنيوم SnO<sub>2</sub>:Al مع محتوى Al 0.2 ؛ 0.4 ؛ 0.6 و 0.8% على زجاجية مساند باستخدام طريقة الترسيب بالرش بالتحلل. تم تعيين الأفلام المترسبة لخصائصها البنيوية والضوئية والكهربائية عن طريق الأشعة السينية ومقياس الطيف الضوئي المرئي فوق البنفسجي وتقنية النقاط الأربع. أظهرت أنماط XRD أن الأفلام المترسبة متعددة البلورات مع بنية روتيل رباعي الزوايا . يعكس غياب ذروة Al- استبدال ذرات Sn بواسطة ذرات Al في شبكة SnO<sub>2</sub>. يتناقص تباين الوسائط الشبكية a و c مع تركيز Al بسبب نصف القطر الأيوني (Sn = 0.71Å) و (Al = 0.51Å). بلورة الأحجام SnO<sub>2</sub>:Al الأغشية الرقيقة بوصفها وظيفة من محتوى الألمنيوم تتراوح ما بين 29.25 و 32.80 نانومتر أشارت إلى أن تحفيز الألمنيوم لا يؤثر على الخصائص التركيبية للأغشية المترسبة. جميع العينات لديها شفافية محصورة بين 92 و 95% في المرئي. تتراوح طاقة فجوة الحزمة الضوئية للأغشية المودعة في المدى من 3.68 إلى 3.95 فولت إلكترون مع زيادة تركيز Al. كشفت القياسات الكهربائية عن زيادة التوصيل الكهربائي مع زيادة محتوى Al. وأظهرت حدًا أقصى عند 2% من المنشطات ثم تناقص بسبب النقصان حجم الحبوب. بعد هذه الدراسة ، يمكننا أن نستنتج أن الأغشية الرقيقة المصنوعة من أكسيد القصدير المخدر بالألمنيوم المحصل عليها بهذه التقنية يمكن استخدامها في كاشفات الغاز والخلايا الكهروضوئية.

**الكلمات المفتاحية:** أكسيد القصدير ؛ XRD ؛ رذاذ الانحلال الحراري؛ ملتقط / مستشعر

---

## LISTE DES FIGURES

---

### Chapitre I : Propriétés physiques du SnO<sub>2</sub> et les méthodes de couches mince

- Figure I.1** : Spectre typique de transmission d'une couche mince de SnO<sub>2</sub> .....06
- Figure I.2** : Maille élémentaire de dioxyde d'étain (structure de type Rutile). ....06
- Figure I.3**: Spectre de diffraction des rayons X des couches SnO<sub>2</sub> dopés Cd et déposés sur des substrats de Si après recuit à 500C .....08
- Figure I.4** : Spectre de diffraction des rayons X des couches SnO<sub>2</sub> dopés Al. ....08  
et déposés sur des substrats de Si (100)(B), après recuit à 500C
- Figure I.5**: Spectres de transmission optique des couches SnO<sub>2</sub> non dopées. ....10  
et dopées 06 et 10% at .Cd
- Figure I.6**: Spectres de transmission optique des couches SnO<sub>2</sub> non dopées. ....10  
et dopées 04 et 06% at. Al
- Figure I.7**: Evolution de l'indice de réfraction n de SnO<sub>2</sub> : Al en fonction de la longueur d'onde, obtenus par SE..... 11
- Figure I.8**: Evolution du gap optique en fonction du taux de dopage ..... 12
- Figure I.9**: Variation de la conductivité et la résistivité des couches minces SnO<sub>2</sub> dopée zinc en fonction du dopage par la technique des 4 pointes..... 13
- Figure I.10**: Présentation des principaux procédés de couches minces ..... 14
- Figure I.11**: Schéma conventionnel de la pulvérisation cathodique ..... 15
- Figure I.12**: Schéma de principe d'ablation laser. .... 15
- Figure I.13**: Dispositif expérimental de dépôt par spin coating. .... 16
- Figure I.14** : Schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse. .... 18

### Chapitre II: Technique de caractérisation et application de l' SnO<sub>2</sub>

- Figure II.1** : Géométrie de détection du diffractomètre. ....21

<b>Figure II.2:</b> Spectre de diffraction des rayons X SnO <sub>2</sub> élaboré à 400C pendant 9min.	22
<b>Figure II.3:</b> Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible .	23
<b>Figure II.4:</b> Spectre de transmission d'une couche SnO <sub>2</sub> recuit à 600°C pendant 20 min	24
<b>Figure II.5:</b> Méthode des quatre pointes.	25
<b>Figure II.6:</b> Montage expérimentale de la technique des quatre pointes	26
<b>Figure II.7:</b> Evaluation de la charge électrique des différentes couches :Sn-LiO <sub>2</sub> ,Sn ou SnO <sub>2</sub> .	27
<b>Figure II.8:</b> Schéma de principe d'un capteur de gaz.	28
<b>Figure II.9:</b> Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO <sub>2</sub> .	29
<b>Figure II.10:</b> Schéma de principe d'un électrode Si-TCO.	30

### Chapitre III: Résultat et discussion

<b>Figure III.1 :</b> Diagramme XRD de SnO <sub>2</sub> non dopé et dopé Al avec différentes concentrations de dopant Al.	34
<b>Figure III.2:</b> Variation de la taille des grains en fonction de la concentration en dopant Al.	35
<b>Figure III.3:</b> Variation des paramètres de réseau a et c en fonction de la concentration en Al.	36
<b>Figure III.4:</b> Spectres de transmission optique de films d'oxyde d'étain non dopés et dopés Al.	37
<b>Figure III.5:</b> Tracé de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ de couches minces d'oxyde d'étain dopé à l'aluminium.	38
<b>Figure III.6 :</b> Évolution de la conductivité électrique et Résistance carrée en fonction de la teneur en Al.	39

---

## LISTE DES TABLEAUX

---

**Tableau I.1** : Les différentes structures de l'oxyde d'étain .....07

# SOMMAIRE

☞ Dédicace	
☞ Remerciement	
☞ Liste des Figures	
☞ Liste de tableau	
☞ INTRODUCTION GENERALE	<b>01</b>
<b>CHAPITRE I : propriétés physique du SnO<sub>2</sub> et les méthodes des couches minces</b>	
I.1.Introduction	04
I.2.propriétés physique du SnO <sub>2</sub>	04
I.2.1.propriétés électriques	04
I.2.2.propriétés optique	05
I.2.3.Propriétés Structural	06
I.3.Effet du dopage sur les propriétés structurales	07
I.4.Effet du dopage sur les propriétés optique	09
I.5.Effet du dopage sur les propriétés électrique	12
I.6.Techniques d'élaboration des couches minces	13
I.6.1.Technique physique	14
I.6.1.1.pulvérisation cathodique	14
I.6.1.2.Ablation laser	15
I.6.2.Technique chimique	16
I.6.2.1.Sol gel	16
I.6.2.2. Pyrolyse par spray	17
<b>CHAPITRE II: Technique de caractérisation et Application de l'SnO<sub>2</sub>.</b>	
II.1.Technique de Caractérisations	21
II.1.1.Diffraction de rayon X (DRX)	21
II.1.2.Spectroscopie Uv-visible	24
II.1.3.Méthode des quatre pointes	22

II.2. Quelques Application des l'SnO <sub>2</sub>	26
II.2.1.Vitrage à isolation thermique	26
II.2.2.Piles lithium	27
II.2.3.Capteur de gaz	28
II .2.4.Applications photovoltaïques	29
<b>CHAPITRE III : Résultats et Discussions</b>	
II. Introduction	33
III. Résultat et discussion	33
III.1.Propriétés structurelles	33
III.2.Propriétés optiques	36
III.3.Propriétés électriques	38
III.4.Conclusion	39
✍ Conclusion générale	42

# **Introduction générale**

---

# Introduction générale

---

Le dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) est un matériau faisant de la famille des oxydes transparents conducteur (TCO). La non-toxicité et l'abondance sur la terre de ses composantes font de lui un candidat idéal comme contact électrique transparent pour plusieurs applications. Ce type de matériau permet de faire un compromis entre une transparence dans le visible et une bonne conductivité électrique, mais il est aussi connu pour sa réflectivité dans l'infrarouge.

Les couches minces de dioxyde d'étain peuvent être réalisées par différentes techniques telles que: La pulvérisation cathodique, l'évaporation thermique, spray, Sol-Gel...etc. Parmi ces différentes méthodes d'élaboration de couches minces notre choix s'est porté sur le procédé SPRAY, qui est largement utilisé actuellement vu les nombreux avantages qu'elle peut offrir.

Des couches minces d'oxyde d'étain dopé Al ont été déposées sur des substrats de verre à l'aide de la technique spray. Le dopage de couches minces a été préparé en ajoutant le composé d'Al ( $\text{AlCl}_3$ ) dans la solution de départ avec un pourcentage atomique  $[\text{Al}/\text{Sn}] = 0,2, 0,4, 0,6$  et  $0,8$  at.% wt. La solution résultante a été pulvérisée sur les substrats chauffés à une température constante de  $480^\circ\text{C}$  nous avons utilisé un diffractomètre pour l'étude structural, un spectrophotomètre pour mesurer la transmission des couches et une sonde à quatre points pour obtenir la résistance carrée des films.

Ce travail est organisé en trois chapitres :

Dans le premier chapitre : on présente une étude bibliographique sur les propriétés du dioxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) électriques, optique, structurale.

Ainsi que quelques techniques d'élaboration physique et chimique utilisées pour le dépôt des couches minces.

Le deuxième chapitre montre, quelques techniques de caractérisation utilisées dans ce travail, dont la diffraction des rayons X, la spectroscopie UV-Visible, et la méthode des quatre points.

Ainsi que quelques applications potentielles du matériau ( $\text{SnO}_2$ ) dont le vitrage à isolation thermique, piles au lithium et les capteurs de gaz.

Le troisième chapitre est réservé aux résultats obtenus ainsi que leurs discussion dont l'effet du taux de dopage sur les propriétés physique.

Enfin, le mémoire se termine par une conclusion générale qui rassemble les principaux résultats obtenus dans ce travail.

# **CHAPITRE I**

**Propriétés physiques du  
SnO<sub>2</sub>  
et les méthodes des  
couches minces**

## **I.1.Introduction**

La Recherche sur l'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>) a un intérêt considérable au sein des semi-conducteur à large bande interdite en raison de ses propriétés électrique exceptionnelles.

Le dopage de SnO<sub>2</sub> donne aux couches minces SnO<sub>2</sub> d'excellents candidats pour des applications, tel que, les capteurs de gaz, les cellules solaires, les batteries au lithium et dans des fenêtres à faible émission.

Les couches minces d'oxyde d'étain peuvent être obtenus par différents méthodes, tel que la pulvérisation magnétron, le dépôt par laser pulsé (PLD), dépôt chimique en phase vapeur (CVD) ou spray pyrolyse qui présente les avantages d'être rentable. Jusqu' à présent, un nombre limité d'études ont été rapportées sur les films minces SnO<sub>2</sub> dopé à l'Al<sub>2</sub>.

## **I.2.Propriétés physiques du SnO<sub>2</sub>**

Le dioxyde d'étain est un solide diamagnétique incolore, semi-conducteur prenant l'apparence d'une poudre cristallisée blanche. C'est la forme la plus fréquente de la chimie de l'étain.

Il cristallise avec la maille du rutile dans laquelle les atomes d'oxygène ont une coordinence égale à 6 et les atomes d'étain ont une coordinence égale à 3. Le dioxyde d'étain est considéré comme un semi-conducteur de type n à déficit d'oxygène.

### **I.2.1.Propriétés électriques**

Les propriétés électriques du SnO<sub>2</sub> caractéristiques sont la résistivité des films, la densité de porteurs de charge et leur mobilité. Plusieurs techniques peuvent être utilisées.

- Méthode des quatre pointes
- Méthode de deux pointes
- Effet hall

## Chapitre I: Propriétés physiques du SnO<sub>2</sub> et méthodes d'élaboration des couches minces

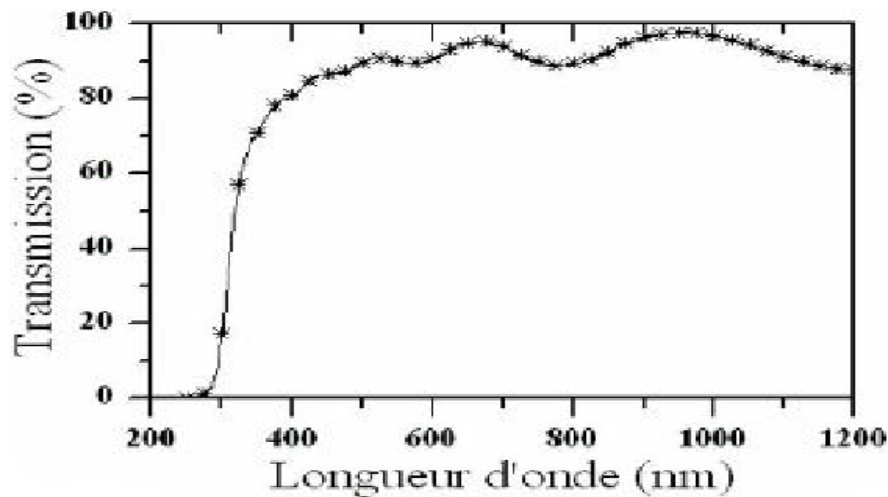
---

L'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub>, est un matériaux semi-conducteur avec un gap de 3,8 eV[1]a température ambiante. Ce semi-conducteur intrinsèque est pratiquement isolant (SnO<sub>2</sub> stœchiométrique) mais une fois dopé, il est loin de la stœchiométrie il devient relativement un bon conducteur (non stœchiométrique) , c'est les vacances d'oxygène qui génèrent des électrons dans la bande de conduction .Aussi le dopage est réalisé en introduisant des atomes des colonnes différentes et qui ont environ les même rayons ioniques que les ions d'étain Sn<sup>+4</sup>ou l'ion d'oxygène.L'incorporation des atomes des colonnes différentes dans le réseau de SnO<sub>2</sub> se fait par substitution aux mêmes nœuds du réseau que les atomes Sn laissant la structure pratiquement identique. L'introduction de ce dopant de valence différente a pour conséquence l'addition d'un électron libre dans le réseau par atome de dopant. La résistivité de ce semi-conducteur de type n, ainsi crée diminue lorsque la concentration de porteurs(électrons) augmente suite aux dopages. Aussi l'incorporation des atomes des colonnes différentes dans le réseau se fait par substitution aux même nœuds du réseau que les atomes O laissant la structure pratiquement identique en participant à une augmentation des électrons libres comme le cas du fluore. Il est très intéressant de dire que les propriétés électriques de l'oxyde d'étain et poly-cristallin. Les couches de SnO<sub>2</sub> déposées ont une structure poly-cristalline ont un mécanisme de conduction plus complexe.

### I.2.2.Propriétés optique

Les propriétés optiques du SnO<sub>2</sub> dépendant de l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons du semi-conducteur.Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériaux sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée  $E=h\nu=\frac{hc}{\lambda}$ , est capable de transférer des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction c'est à-dire d'être au moins égale à la largeur de la bande interdite (gap). Si l'on veut que le matériau soit transparent dans toute l'étendue du visible, il est nécessaire que le gap soit un moins aussi large que la plus grande des énergies associées aux fréquences du spectre visible (400nm à 800nm).Une bonne transparence dans tout le spectre du visible sera donc assurée par une valeur de la bande interdit au moins égale à 3.1eV .

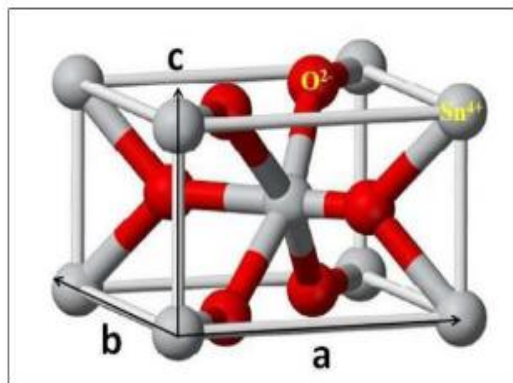
Sous forme de couche mince, le SnO<sub>2</sub>d'un gap de 3.8 eV est un bon matériau transparent dans le domaine optique du visible.



**Figure I.1 :** Spectre typique de transmission d'une couche mince de SnO<sub>2</sub> [2].

### I.2.3. Propriétés Structural

L'oxyde d'étain présente une seule phase stable à pression ambiante [3] appelée cassitérite et adopte une maille quadratique de type rutile. Son groupe d'espace est  $p_4/mnm$ . La maille élémentaire a pour paramètres  $a=b=0,475$  nm et  $c=0,318$  nm et contient six atomes. Chaque ion d'étain,  $Sn^{+4}$ , est au centre d'un octaèdre presque régulier formé par six ions d'oxygène  $O^{-2}$ , tandis que chaque ion d'oxygène  $O^{-2}$  est entouré par trois ions d'étain  $Sn^{+4}$  situés aux sommets d'un triangle isocèle (Figure I.2).



**Figure I.2 :** Maille élémentaire de dioxyde d'étain (structure de type Rutile)[4].

L'orientation cristallographique varie selon le mode d'élaboration de l'oxyde d'étain la plupart des auteurs signalent une orientation préférentielle en (110), (101) et

## Chapitre I: Propriétés physiques du SnO<sub>2</sub> et méthodes d'élaboration des couches minces

(211)mais il est important de signaler que la cristallinité et donc l'orientation cristallographique des couches dépend de la température d'élaboration et autres paramètres tels que les méthodes d'élaboration et le taux de dopage[5].

Il a été observé que sous des pressions assez élevées, l'oxyde d'étain peut se cristalliser dans différentes structures (voir le tableau I.1), ces structures sont stables qu'à des pressions bien précises.

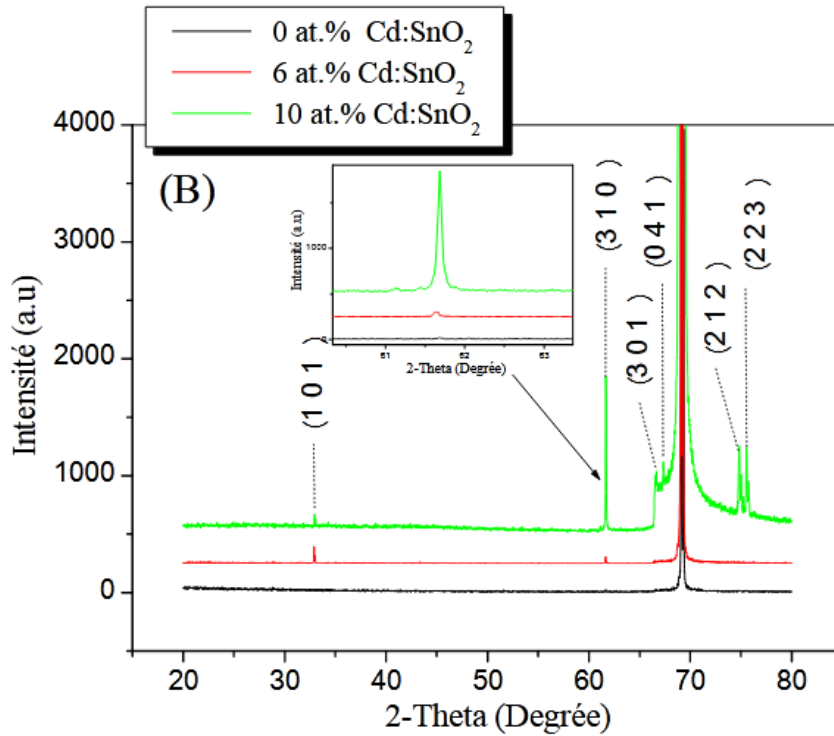
Pression (Gpas)	Structure
Atmosphérique	Rutile
11.2	CaCl <sub>2</sub>
12	Alpha-PbO <sub>2</sub>
>21	Cubique Fluorine

**Tableau I.1 :** Les différentes structures de l'oxyde d'étain[5].

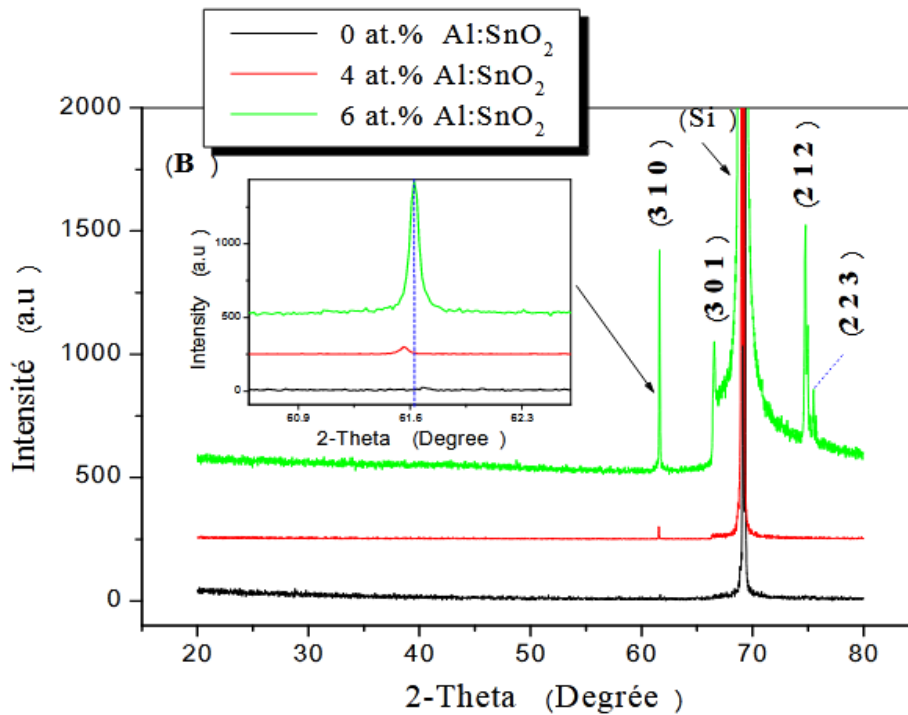
### I.3.Effet du dopage sur les propriétés structurales

Les spectres de diffraction des rayons X des couches minces SnO<sub>2</sub>:Cd et SnO<sub>2</sub>:Al déposées sur des substrats de verre élaboré par spray pyrolyse ne montrent aucun pic de diffraction, ce qui indique que les films sont amorphes. L'analyse des spectres de DRX des couches minces de SnO<sub>2</sub> déposées sur des substrats de silicium monocristallin déposé par spray montre que les films SnO<sub>2</sub> sont poly cristallin avec une structure tétragonale de type rutile (figure I.3.B et I.4.B).

L'auteur [6] constate que l'intensité du pic (310) devient plus intense avec l'augmentation de la concentration de cadmium et de l'aluminium ce qui signifie que le dopage conduit à la formation de films SnO<sub>2</sub> bien cristallisé.



**Figure I.3 :** Spectre de diffraction des rayons X des couches SnO<sub>2</sub> dopés CD et déposés sur des substrats de Si après recuit à 500 C. [6]



**Figure I.4 :** Spectre de diffraction des rayons X des couches SnO<sub>2</sub> dopés Al et déposés sur des substrats de Si (100)(B), après recuit à 500C.[6]

L'auteur constate que la taille de grains déterminé en utilisant l'expression de la formule de Scherrer se réduit plus le taux de dopage augmente et ceci en raison de l'introduction d'ions qui modifient la charge de surface des molécules SnO<sub>2</sub> et les éloignent les unes des autres .De cette manière , la formation des cristallites SnO<sub>2</sub> aura lieu avec une taille plus réduite [7].

#### **I.4.Effet du dopage sur les propriétés optique**

Afin de comprendre l'effet du dopage en Aluminium sur les propriétés optique des couches minces de dioxyde d'étain, des analyses sont réalisé à l'aide de la mesure de la transmittance optique et l'ellipsométrie spectroscopique dans le domaine UV-visible[6].

Les figures I.5 et I.6 regroupent les spectres de transmission dans la gamme de 300 à 800 nm des films élaborés avec différents taux de dopage du cadmium et d'aluminium les films SnO<sub>2</sub> déposées s'avèrent totalement transparents dans le visible et absorbants dans le proche ultraviolet entre 300 et 350 nm et que l'allure de la transmittance pour tous les échantillons est la même dans la gamme de longueurs d'onde 350 à 800 nm .Les valeurs de la transmittance de tous les échantillons sont comprises entre 80 et 87(figure I.5).Avec l'augmentation de la concentration de dopants , il y a un léger déplacement du seuil d'absorption vers les faibles longueurs d'onde.

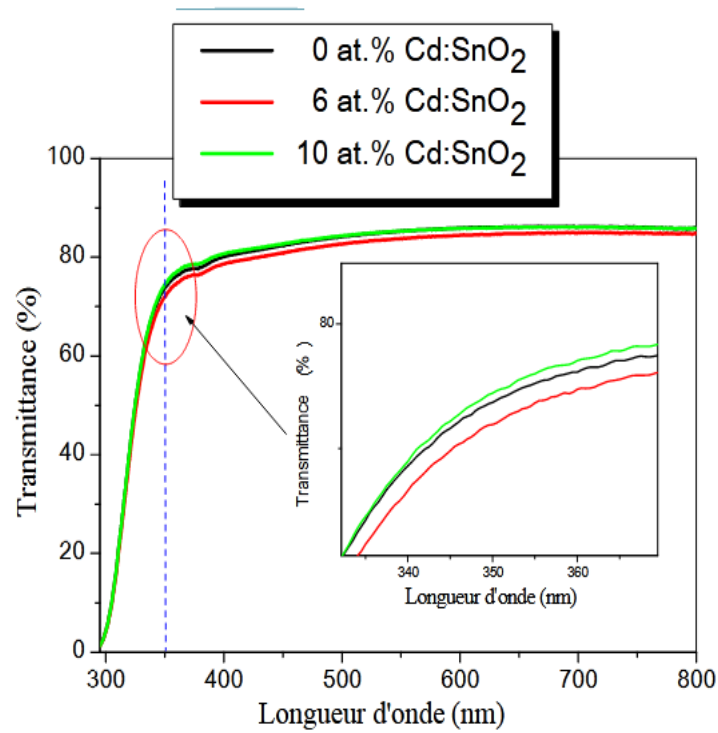


Figure I.5 : Spectres de transmission optique des couches SnO<sub>2</sub> non dopées et dopées 06 et 10% at .Cd[6]

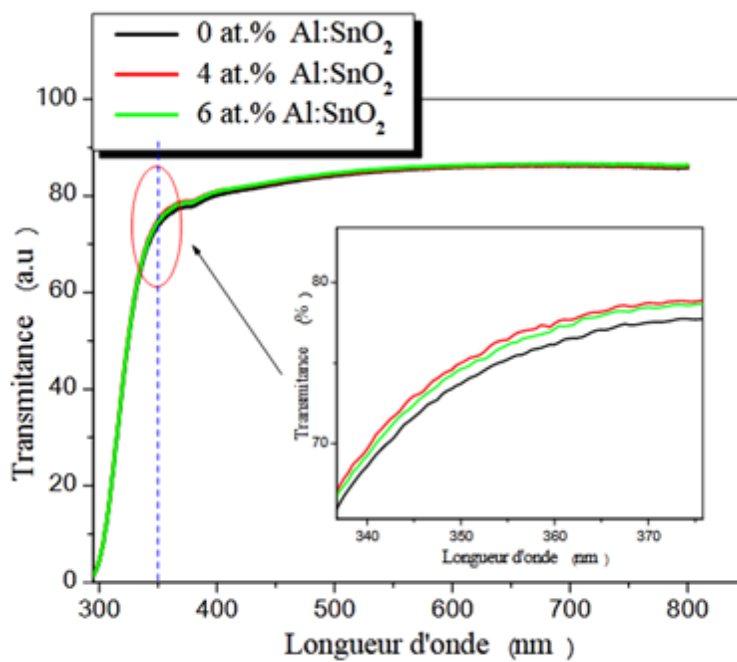
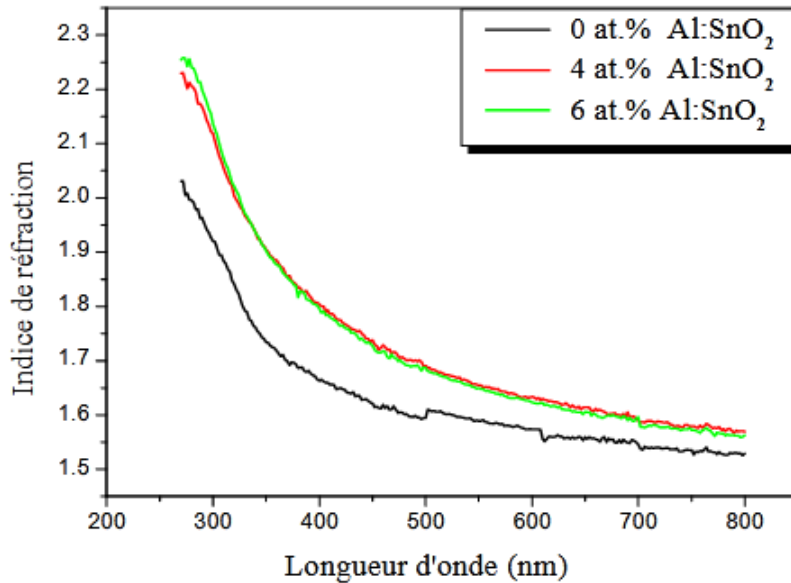


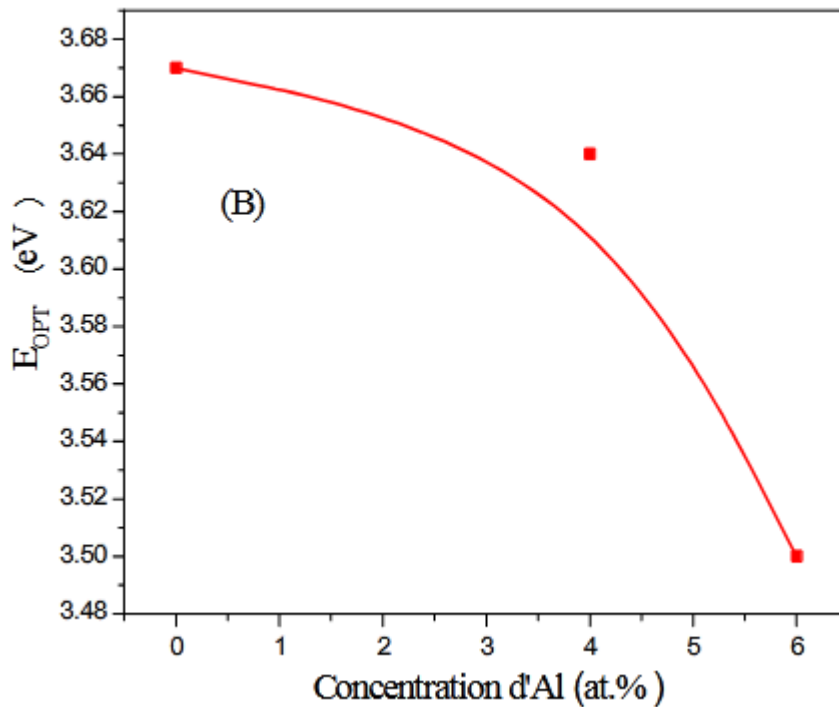
Figure I.6 : Spectres de transmission optique des couches SnO<sub>2</sub> non dopées et dopées 04 et 06 %at Al [6]

L'indice de réfraction  $n$  du film SnO<sub>2</sub> non dopé et dopé Aluminium déduit à partir de mesure de l'ellipsométrie spectroscopique (SE). L'évolution de cet indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde est donnée sur la figure I.7. On remarque que l'allure de la variation spectrale de l'indice de réfraction est presque similaire.



**Figure I.7:** Evolution de l'indice de réfraction  $n$  des films SnO<sub>2</sub> : Al en fonction de la longueur d'onde, obtenus par SE [6]

Le gap optique de l'oxyde d'étain est de 3,6 eV pour SnO<sub>2</sub> pur et diminue à 3,50 eV pour SnO<sub>2</sub> dopé Al. L'auteur attribue ce changement dans le gap optique des couches SnO<sub>2</sub>:Al à une augmentation de la concentration des porteurs libres dans ces films.



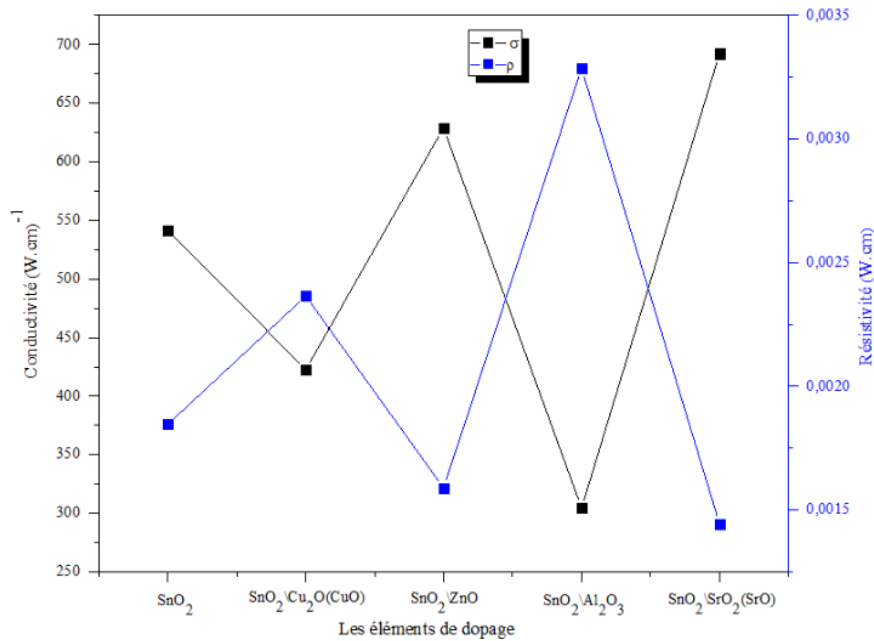
**Figure I.8:** Evolution du gap optique en fonction du taux de dopage [6].

### I.5. Effet du dopage sur les propriétés électrique

Les propriétés électriques mesurées par la technique des quatre points pour une étude de la résistivité des couches minces de SnO<sub>2</sub> dopé avec ZnO, Al<sub>2</sub> ainsi que leur conductivité électrique [8].

L'influence du dopage sur la conductivité électrique des couches minces de SnO<sub>2</sub> dopées cuivre montre une diminution de la conductivité qui peut être interprétée par la diminution du nombre des porteur de charge libres .Ce qui est bien corrélé avec l'étude structural par une diminution de la taille des grains et l'augmentation des joints de grains qui sont comme des barrières limitant le passage des porteurs libres et responsable de l'augmentation de la résistivité .Quant à l' influence de dopage sur la conductivité électrique des couches minces de SnO<sub>2</sub> dopées zinc , la conductivité des couches augmente significativement et présente une valeur maximales .Cette augmentation de la conductivité avec la concentration peut être interprétée par

l'accroissement du nombre des porteurs de charges libres provenant des ions donneurs incorporés dans la structure substitutionnellement ou interstitiellement.



**Figure I.9:** Variation de la conductivité et la résistivité des couches minces SnO<sub>2</sub> dopée zinc en fonction du dopage par la technique des 4 pointes [8].

### I.6. Techniques d'élaboration des couches minces

Plusieurs méthodes sont utilisées pour l'élaboration des couches minces. Ces méthodes sont classées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt (voir la figure I.10). Parmi les méthodes chimiques, le dépôt chimique en phase vapeur CVD, le procédé Sol-Gel et la technique de pulvérisation chimique réactive (spray). Les méthodes physiques incluent, l'évaporation thermique, la déposition assistée par laser pulsé (PLD) et la pulvérisation cathodique.

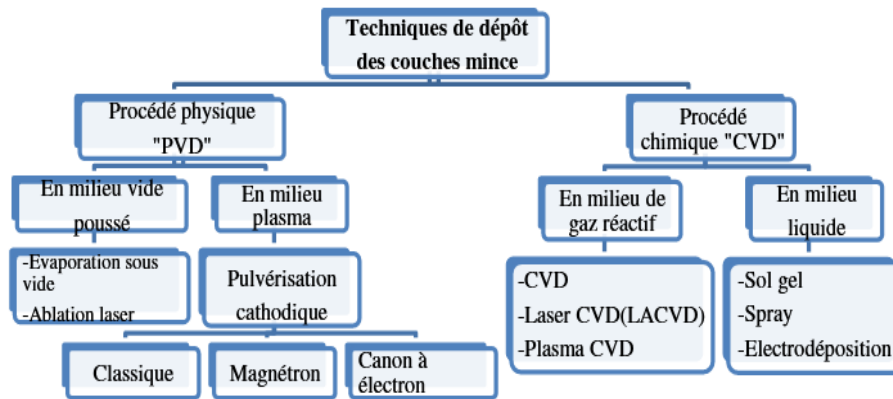


Figure I.10:Présentation des principaux procédés de couches minces [9].

## I.6.1.Technique physique

### I.6.1.1Pulvérisation cathodique

Dans cette méthode, le substrat est mis dans une enceinte contenant un gaz (l'Argon) à basse pression, dans lequel on provoque une décharge électrique.

Cette décharge a pour rôle d'ioniser les atomes de gaz, Les ions obtenus sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder une cathode constituée du matériau à déposer .Sous l'impact des ions accélérés, des atomes sont arrachés à la cathode et sont déposés sur le substrat. On introduit dans l'enceinte en plus de l'argon un gaz qui va réagir chimiquement avec les atomes pulvérisés pour former le matériau désiré. On aura une pulvérisation cathodique réactive.

L'avantage de la pulvérisation cathodique est de pouvoir réaliser des dépôts sous atmosphère contrôlés. Le cout élevé de l'installation associé a un faible taux de production fait de la pulvérisation cathodique une technique réservé pour des applications spécifiques.

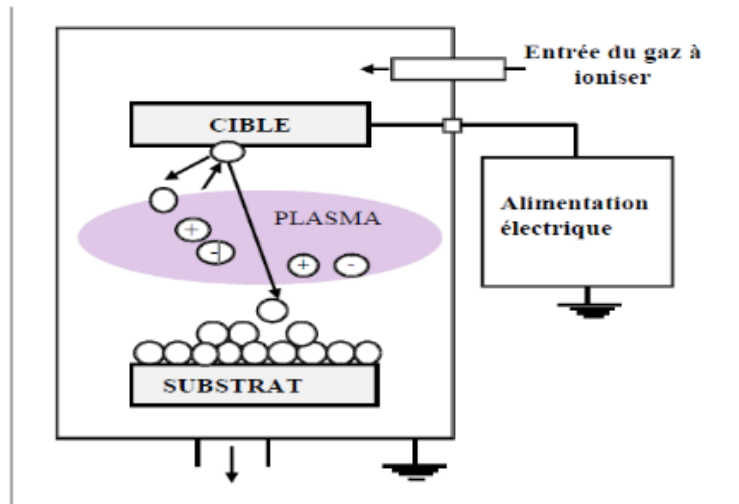


Figure I.11:Schéma conventionnel de la pulvérisation cathodique [10].

### I.6.1.2.Ablation laser

L'ablation laser (PLD) (Pulsed Laser Déposition) consiste à focaliser un laser sur un matériau (figure I.12) dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts).

L'ablation laser est moins utilisée à cause du manque de fiabilité des lasers, et de son coût élevé [11].

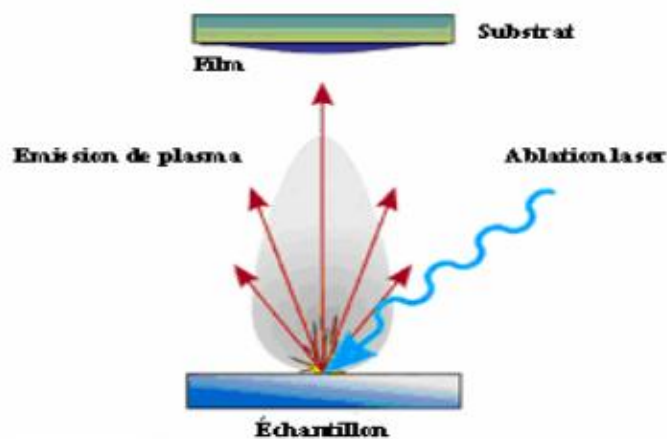


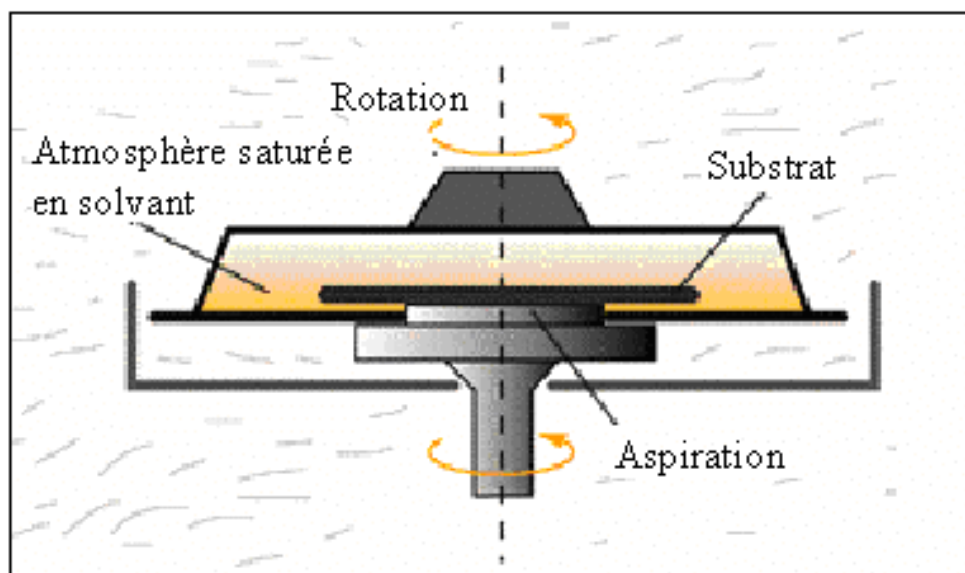
Figure I.12:Schéma de principe d'ablation laser.

## I.6.2. Technique chimique

### I.6.2.1. Sol gel

Le procédé Sol gel est l'une des voies chimiques de préparation des couches minces. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (Sol) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces sols vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état gel. Ces gels dits humides sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants ou par simple évaporation sous pression atmosphérique (xérogel) [12]. Le dépôt peut être réalisé de deux manières différentes :

1. Le spin-coating ou centrifugation : Consiste à verser le sol ou gel sur un substrat mis en rotation par une tournette.
2. Le dip-coating ou trempé : Consiste à tremper le substrat dans la solution à déposer et à le retirer. Le dépôt est ensuite séché puis recuit pour obtenir une cristallisation.



**Figure I.13:** Dispositif expérimental de dépôt par spin coating [13].

Cette technique présente deux inconvénients : la faible épaisseur obtenue après une seule étape de dépôt et la courte durée de vie des solutions préparées.

### I.6.2.2. Pyrolyse par spray

- "spray "est le mot anglais qui indique le jet d'un liquide (parfum, déodorant, insecticide, etc.) projeté par fines gouttelettes par pulvérisation.
- "pyrolyse" vient de pyrolytique est indique le chauffage du substrat .On assiste à une décomposition thermique d'une source pour libérer un métal ou un composé. La température du substrat fournit l'énergie nécessaire, dite énergie d'activation ,pour déclencher la réaction chimique entre les composés.

Le spray pyrolyse représente une méthode très simple et facile pour la préparation de couches de toute composition .C'est une technique de dépôt utilisé pour les films minces et épais, elle n'exige pas de substrat ou de produits chimiques de haute qualité.La méthode à été utilisée pour le dépôt des films denses, films poreux et même des dépôts multicouches peuvent être facilement préparés par cette technique.Le spray pyrolyse à été employé dans l'industrie du verre et dans la production de pile solaire.

L'équipement typique du spray pyrolyse se compose d'un atomiseur, une solution de précurseurs, réchauffeur de substrat et un régulateur de température.

Le choix de cette technique a été motivé au regard de nombreux avantages :

- Un large choix de précurseurs est envisageable, le composé doit être soluble ainsi, la solution pourra être atomisée.
- La rapidité et la simplicité de mise en œuvre.
- L'obtention des couches de grande surface.
- Le bon contrôle de la composition chimique du matériau que l'on veut obtenir.
- La bonne qualité des couches minces préparées par cette technique
- Le faible coût de la technique

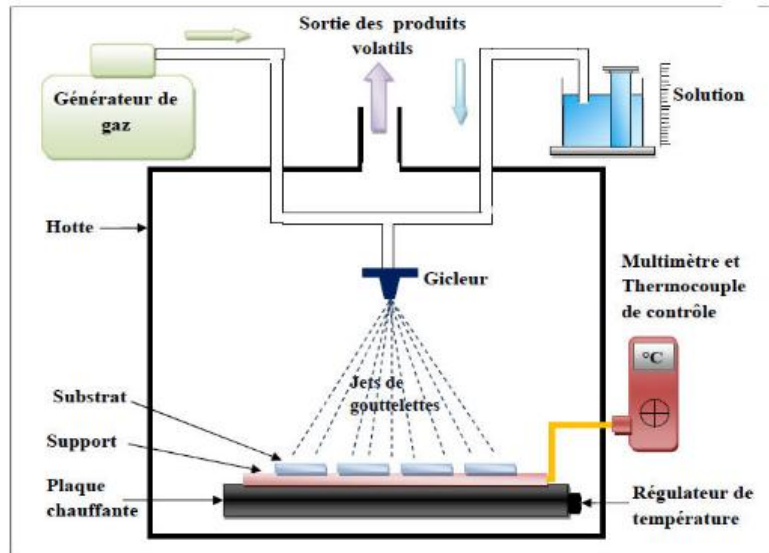


Figure I.14 : Schéma d'un équipement de dépôt par spray pyrolyse.

---

## REFERENCE DU CHAPITRE I

---

- [1] Naima .Ben moussa Rahmani, et Belgacem Samiya ,Belgacem, Thèse de Master, Université Constantine 2017.
- [2] MESROUK Mehdi, thèse de Magister Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, 2013
- [3] Salah YAHIAOUI thèse de Magister, Université Mohamed Khider –Biskra 2014.
- [4] Souad LAGHRIB, Thèse de Doctorat , Université Ferhat Abbas –Setif
- [5] Hani ,mezennar badis, Nouicer, Mémoire de Master , Université Mohamed Seddik Benyahia jijel (2019).
- [6] Khechiba Mourad, Thèse de Doctorat, Université des frères Mentouri Constantine 1, 2018.
- [7] Fouzi Hanini, Thèse de Doctorat, Université Constantine 1. 2014.
- [8] Djedidi Khedidja et Saoula Imen Thèse de Master, Université Mohamed Khider de Biskra , 2020.
- [9] Bouchouachi Badr eddin et Larbi Abdelhalim, Thèse de Master, Université Mohamed Boudiaf –M'sila 2018, 2019
- [10] W. Daranféd, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1. 2013.
- [11] Ouaguel Mohamed Abdelkarim , Thèse de Magister, Université Oran 2014.
- [12] Benzarouk Hayet, Thèse de Doctorat, Université Bdji Mokhter Annaba , 2013.
- [13] Hafdallah Abdelkader, Mémoire de Magister, Université de Constantine 1. 2007

# **CHAPITRE II**

**Technique de  
caractérisation et  
Application de l' SnO<sub>2</sub>**

### II.1 .Technique de caractérisation

#### II.1.1 .Diffraction de rayon X (DRX)

La diffraction des rayons X ( $\theta$ ,  $2\theta$ ) est l'outil le plus utilisé pour l'analyse structurale des couches minces .Elle peut être utilisé pour caractériser les phases présentes dans le matériau en couches minces massifs ou poudre.

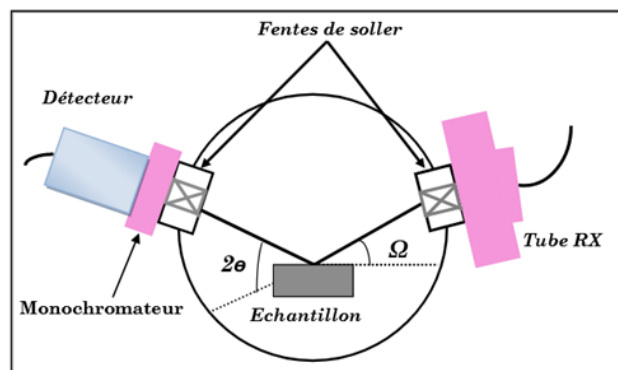


Figure II.1 : Géométrie de détection du diffractomètre.

La surface de l'échantillon est irradiée avec un faisceau de rayons X à un angle de  $2\theta$ , un détecteur reçoit une partie du faisceau diffracté et mesure son intensité qui doit être envoyée à un ordinateur qui va traiter les données et donne un diffractogramme, seuls les plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon diffractent en préférentiel certaines directions suivant la loi de Bragg [1].

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

$d_{hkl}$  : Distance inter réticulaire séparent les plans de même famille (hkl)

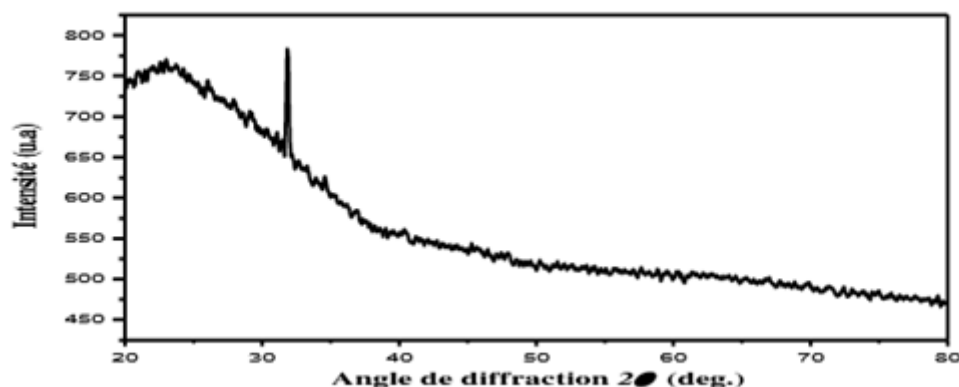
$\lambda$  : Longueur d'onde de rayonnement X incident (=1.418 Å correspondant à la raies  $K\alpha$  du cuivre).

$\theta$  : L'angle de diffraction.

L'intensité de rayonnement diffracté et la position angulaire pour laquelle un plan (hkl) vérifié la loi de Bragg sont relevés par le détecteur qui va les envoyés à un

ordinateur en donnant un diffractogramme qui représente l'évolution de l'intensité diffractée en fonction de la position angulaire ( $2\theta$ ).

Pour l'identification des phases, les données de références sont tirées des fichiers JCPDS (50-1429)[2]. La figure (II.2), présente un spectre de diffraction des rayons X (DRX) d'une couche mince de SnO<sub>2</sub>.

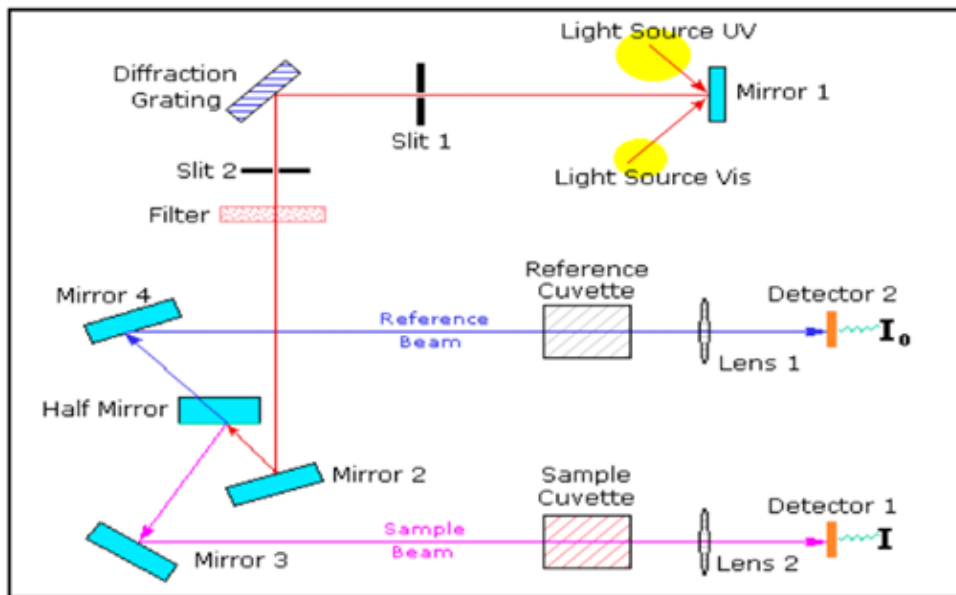


**Figure II.2** : Spectre de diffraction des rayons X SnO<sub>2</sub> élaboré à 400C pendant 9min.

La diffraction des rayons X a été faite à l'aide d'un diffractomètre X D8 Advance, Bruker avec un rayonnement Cu généré à 30 kV et 20 mA ( $\text{CuK}\alpha = 1,542 \text{ \AA}$ ) comme source de rayons X. Les diagrammes de diffraction ont été déterminés sur une plage d'angle de diffraction  $2\theta$  de 20 à 80°.

### II.1.2. Spectroscopie UV-visible

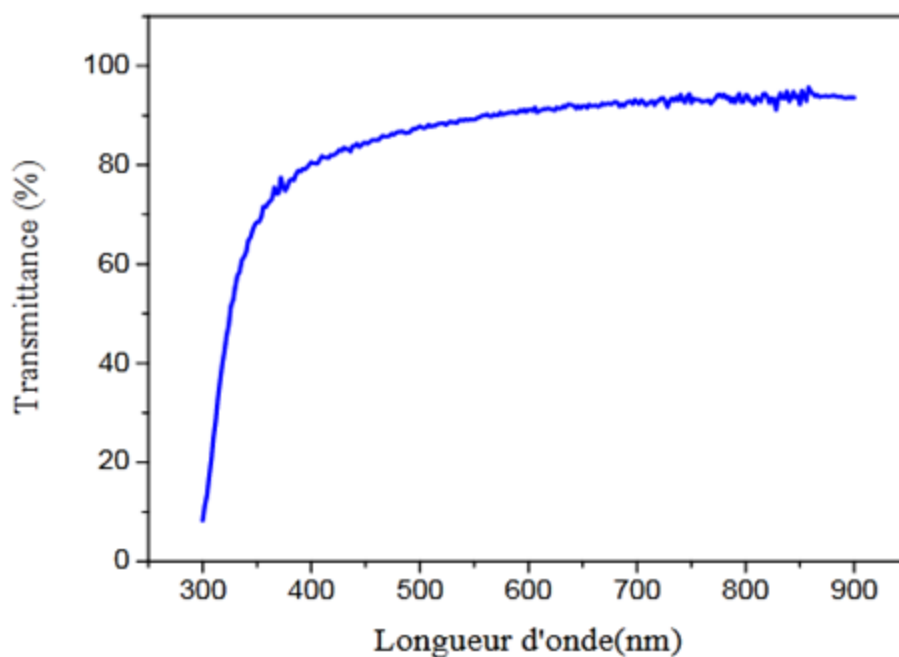
La spectroscopie est généralement distingué selon l'intervalle de longueur d'onde dans laquelle les mesures sont réalisées. On peut distinguer les domaines suivants : ultraviolet visible, infrarouge et micro-onde.



**Figure II.3:** Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible [3].

A l'aide d'un spectromètre, on peut mesurer les propriétés optiques (la transmittance, le gap et l'énergie d'activation ...). Les spectres obtenus donnent la variation de la transmittance en pourcentage en fonction de la longueur d'onde (figure) II.3.

La figure II.4, montre un spectre de transmission d'une couche de SnO<sub>2</sub>, recuit à 600° C pendant 20 min



**Figure II.4:** Spectre de transmission d'une couche SnO<sub>2</sub> recuit à 600°C pendant 20 min [4]

Pour notre travail, nous avons utilisé le spectrophotomètre (Shimadzu 3101PC) en utilisant l'UV-visible/NIR dans la plage de 300 et 900 nm

### II.1.3. Méthode des quatre pointes

La méthode des quatre pointes est utilisable soit pour un matériau épais, soit pour une couche mince déposée sur un substrat isolant. On applique les quatre pointes alignées sur le film déposé sur le substrat isolant (verre), l'écart  $S$  entre les pointes étant de 1 mm (figure II.5). Les deux pointes externes (1,4) servent à l'injection d'un courant  $i$ , les deux autres pointes (3,2) servent à la prise de la chute de tension.

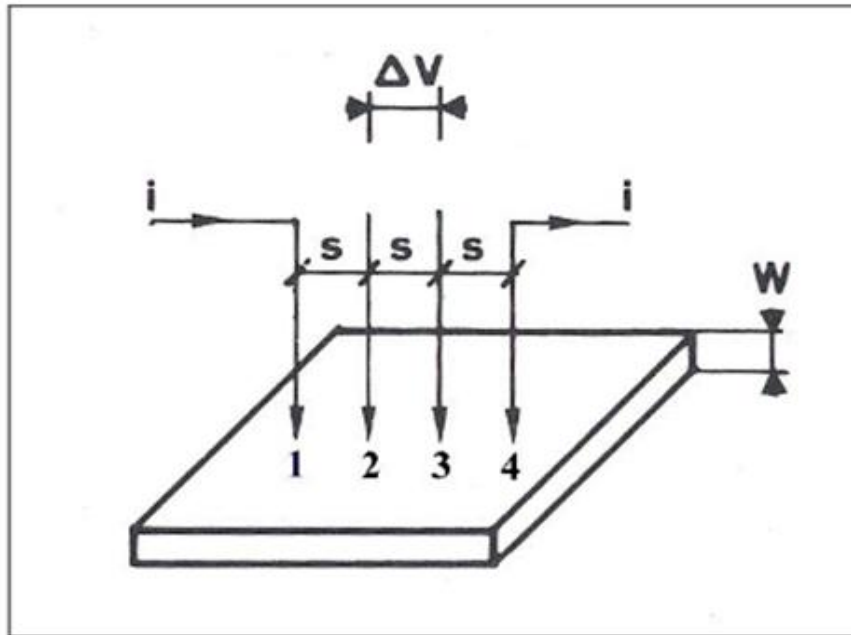


Figure II.5:Méthode des quatre pointes.

On mesure le rapport  $\Delta v/i$ , (l'épaisseur  $w$  est petite devant  $s$ ) [5].

La densité de courant à une distance  $r$  de la pointe vaut :

$$J=i/2\pi r w$$

La chute de potentiel entre  $r$  et  $r+dr$  vaut :  $dv =-(\rho i) / (2\pi r w) dr$ ,  $\rho$  étant la résistivité.

Il en résulte que la différence de potentiel entre les pointes 3et 2 due à la circulation du courant injecté en (1) vaut :

$$v'_{32}=\int_s^{2s} -(\rho i)/(2\pi w r) dr =-(\rho i) \ln 2 / (2\pi w)$$

De même la ddp entre 3et 2 résultant du courant  $I$  extrait en 4 vaut:

$$v''_{32}=-(\rho i) \ln 2 / (2\pi w)$$

Et finalement d'après le théorème de superposition :

$$\rho = (\pi/\ln 2)w(\Delta v/i) = 4.52w (\Delta v/i)(\Omega \text{ cm})$$



**Figure II.6:** Montage expérimental de la technique des quatre pointes .

### II.2. Quelques Applications de l' SnO<sub>2</sub>

Les propriétés électriques et optiques particulières des couches d'oxyde d'étain à (forte transmission optique dans le domaine du visible , caractère semi-conducteur type -n conductivité électrique élevée...) permettent un grand nombre d'applications.

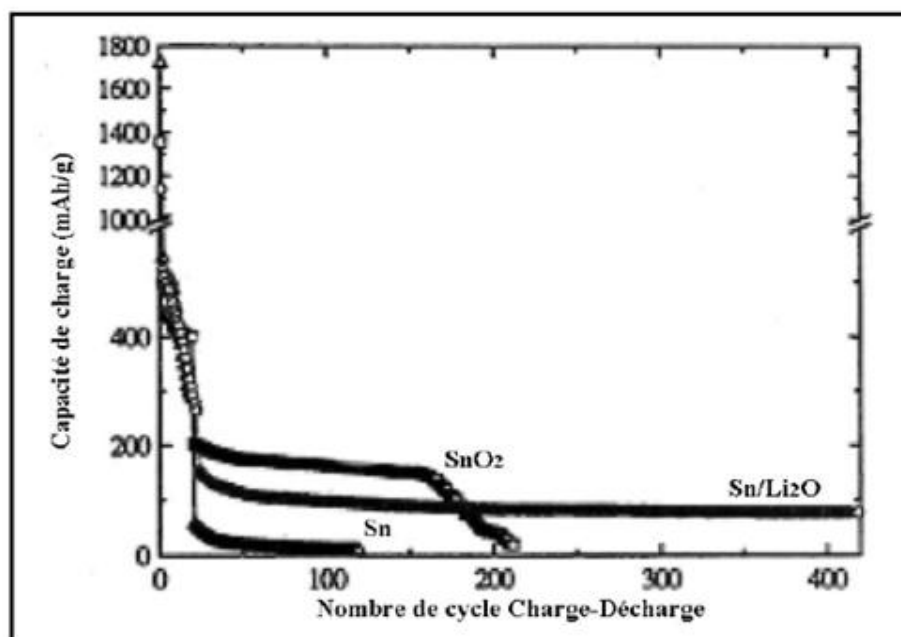
#### II.2.1 .Vitrage à isolation thermique

Les oxydes métalliques peuvent être utilisés pour la réalisation de vitrages à isolation renforcée. Leur forte transmission optique dans le visible (90%) et les propriétés de réflexion dans l'infrarouge permettent de réaliser des vitres de forte transparence mais présentant une barrière thermique en réfléchissant le rayonnement infrarouge et pour limiter les échanges thermiques avec l'extérieur [6].

### II.2.2. Piles au lithium

Pour la fabrication des piles à accumulation, le lithium est depuis longtemps utilisé du fait de sa forte densité en énergie et ses capacités de stockage énergétique.

Dans le cas de telles piles, le composé au lithium constitue la cathode et l'anode est composé de carbone graphite. Afin de limiter l'utilisation de ce dernier, et ceci pour diminuer l'encombrement lié au carbone tout en augmentant les capacités énergétiques des piles, les recherches se sont tournées vers l'association du lithium avec de nombreux oxydant dont l'oxyde d'étain.

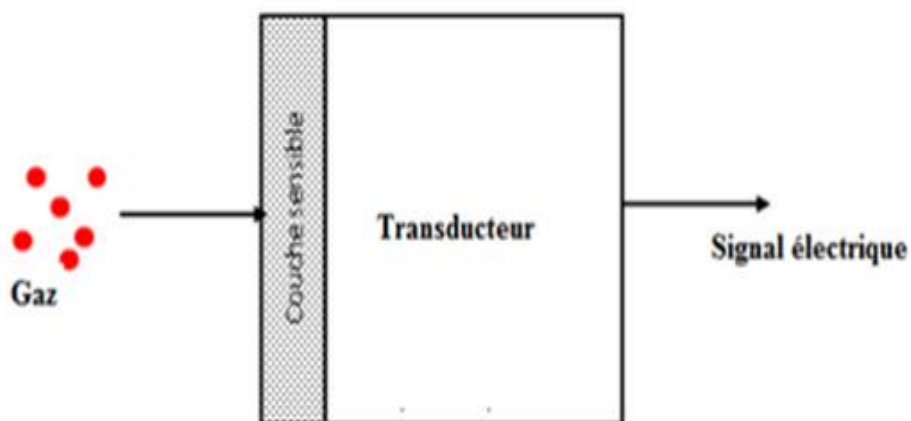


**Figure II.7:** Evaluation de la charge électrique des différentes couches : Sn-LiO<sub>2</sub>, Sn ou SnO<sub>2</sub>.

Ces associations peuvent se faire sous forme d'un composé mixte qui regroupe le lithium, l'étain et le magnésium : Li<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ou bien sous forme de multicouches Sn-LiO<sub>2</sub>. Dans ce dernier cas, la figure II.7, montre que l'utilisation d'un composé mixte permet d'augmenter considérablement le nombre de cycles de charge-décharge possibles des accumulateurs même si les capacités de charge sont plus faibles en comparaison avec l'oxyde d'étain pur.

### II.2.3 .Capteur de gaz

Un capteur de gaz est composé de l'élément sensible et le transducteur. L'élément sensible ou la couche sensible est l'endroit du capteur, sur lequel se passe la réaction avec l'espèce gazeuse. Le transducteur est le dispositif permettant la conversion du résultat de la réaction entre le gaz et l'élément sensible en un signal mesurable (électrique). Dans les capteurs à base d'oxyde métallique l'élément sensible et le transducteur sont confondus (figure II.8).



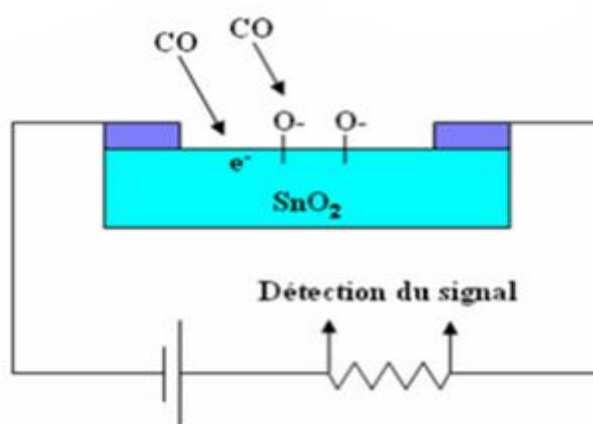
**Figure II.8:** Schéma de principe d'un capteur de gaz.

En présence de certains gaz, les propriétés électriques de TCO peuvent changer. Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celui-ci. La molécule adsorbée peut capturer un électron libre d'où une réduction de la conductivité électrique. La relation entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé sensibilité du capteur.

L'SnO<sub>2</sub> est utilisé comme matériaux de base des capteurs à gaz, il est le plus utilisé dans le domaine de la surveillance atmosphérique et présente une sensibilité élevée à la détection de gaz inflammable (CH<sub>4</sub>) (H<sub>2</sub>) ou toxiques (CO, H<sub>2</sub>S). Son principe de détection repose sur la variation de la résistance électrique liée à l'adsorption de surface d'un grand nombre de gaz à des températures comprise entre (300-500°C)

## Chapitre II :Technique de caractérisation et Application de l'SnO<sub>2</sub>

Un exemple de capteur à gaz à base de SnO<sub>2</sub> est présenté à la figure II.9. Pour la détection du monoxyde de carbone CO. Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz (coûts, facilité d'emploi, reproductibilité...) [7].



**Figure II.9:** Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO<sub>2</sub>.

### II.2.4 .Applications photovoltaïques

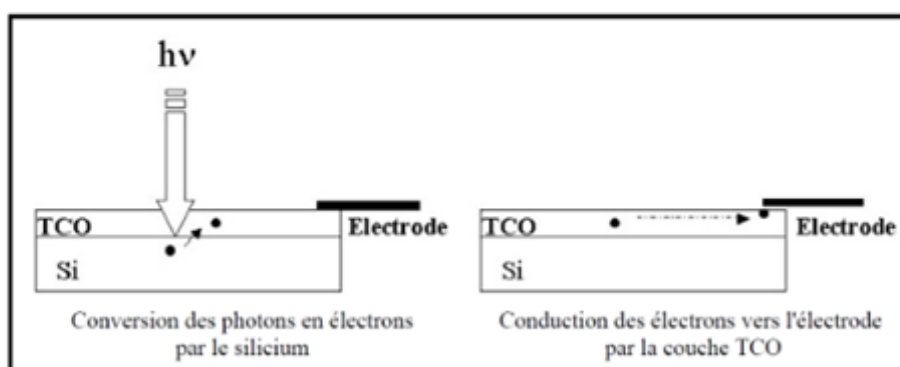
Le principe de la photopile réside dans la conversion de l'énergie photonique en énergie électrique. Si un photon arrive sur le matériau semi-conducteur avec une énergie inférieure à la valeur du gap optique, celui-ci ne sera pas absorbé, le milieu sera alors transparent. Dans le cas où l'énergie du photon est supérieure ou égale à l'énergie de gap ( $E_g$ ), le photon va transmettre son énergie à un électron de la valence avec transfert vers la bande de conduction.

Une fois les électrons formés, il est nécessaire de séparer les électrons et les trous formés afin de pouvoir entraîner les électrons vers les électrodes collectrices.

Cette séparation est obtenue par un champ électrique généré par la jonction de deux semi-conducteurs de nature différente.

## Chapitre II :Technique de caractérisation et Application de l'SnO<sub>2</sub>

Dans le cas des oxydes métalliques, les photopiles sont constituées d'une couche d'oxyde transparente conductrice déposée sur du silicium de type n- ou-p. Le silicium permet la conversion des photons en électrons et les couches d'oxyde métallique jouent le rôle de conducteur d'électrons vers les électrodes afin de permettre la collecte et la transmission du signal électrique créé par le silicium figure II.10. [8]



**Figure II.10:**Schéma de principe d'une électrode Si-TCO.

Pour pouvoir être utilisé dans ce type d'application, les couches doivent posséder une transmission optique très élevée associée à la conductibilité électrique la plus forte possible : on parlera alors de couche TCO (transparent Conducteur Oxyde)

En fait, l'oxyde d'étain pourrait être utilisé dans une photopile pour les trois propriétés suivantes[9] :

- ✓ Couche barrière de protection chimique : le silicium déposé sur du verre se heurte aux problèmes d'oxydation, alors que l'oxyde d'étain par rapport à la silice présente l'avantage d'avoir une stabilité plus durable.
- ✓ Couche antireflet
- ✓ Couche conductrice : forte valeur de conductivité dans le cas d'un SnO<sub>2</sub> Dopé fluor ou antimoine.

---

## REFERENCE DU CHAPITRE II

---

- [1] Barir Rafia, thèse de Doctorat, Université Kasdi Merbah Ourgla, 2018.
- [2] E.F.keskenler, G.Turgut, S.Aydin, S.Dogan and B.Duzgun, "the effect of fluorine and tungsten co-doping on optical, electrical and structural properties of tin (IV) oxide thin films prepared by sol-gel spin coating method," Opt. App, vol.33, pp.663-678, 2013.
- [3] Mesrouk Mehdi, thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, 2013.
- [4] Sefardjella Hocine, thèse de Doctorat, Université 20 Aout 1955 Skikda
- [5] Joret, prost vitrages à isolation thermique renforcé, techniques de l'ingénieur, BE 9080, novembre (1999)
- [6] Salah Yahiaoui thèse de Magister, Université Mohamed khider-Biskra 2014.
- [7] Bourahala Meriem "thèse de master, Université M'hamed Bougera de Boumerdes, 2017.
- [8] Boutaina Ghaddab, Thèse de Doctorat, Université de Franche, comté, école Doctorat Louis Pasteur, 2012.
- [9] A.Ricaud, "Photopiles solaires : de la physique de la conversion photovoltaïque aux filières, matériaux et procédés", Presses polytechnique et universitaires romandes, Suisse, 1997.

# **CHAPITRE III**

**Résultat et  
Discussion**

## II. Introduction

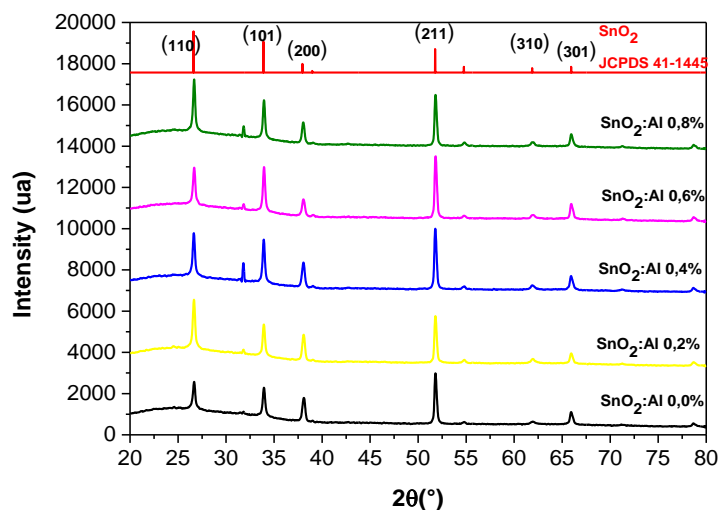
Ce chapitre présente les différents résultats de caractérisation des couches minces de dioxyde d'étain dopées aluminium ( $\text{SnO}_2$ : Al) élaborées par spray pyrolyse avec des différentes concentrations d'aluminium. Nous avons mis en évidence l'influence du taux de dopage sur les propriétés physiques des couches, notamment électrique, optique et structurales.

Pour ce la nos couches ont été identifiées au moyen des techniques telle que : la diffraction des rayons X, spectroscopie UV Visible, méthode de quatre pointes.

## III. Résultat et discussion

### III.1. Propriétés structurales

Figure.III.1 montre les diagrammes XRD de couches minces de  $\text{SnO}_2$  avec divers rapports de dopage Al. Pour le film de  $\text{SnO}_2$  non dopé, on peut voir qu'ils sont tous polycristallins, des pics de diffraction prédominants à  $2\theta = 6,50^\circ$ ,  $33,77^\circ$  et  $51,55^\circ$  sont présentés dans le diagramme DRX, qui correspondent aux pics (110), (101) et (211) selon le JCPDS N° 041-1445 les films  $\text{SnO}_2$  sont de structure rutile tétragonale. D'autres pics de diffraction sont apparus avec une faible intensité correspondant à (200), (310) et (301), observés à  $37,92^\circ$ ,  $61,78^\circ$  et  $65,7^\circ$ . L'absence de pics de diffraction d'Al indique que le dopage à l'aluminium ne modifie pas la structure tétragonale de  $\text{SnO}_2$ , les atomes d'Al remplacent bien les atomes de Sn dans le réseau cristallin.

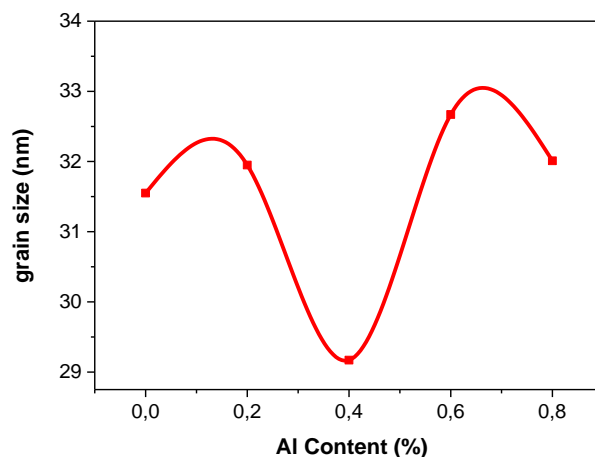


**Figure III.1 :** Diagramme XRD de SnO<sub>2</sub> non dopé et dopé Al avec différentes concentrations de dopant Al.

Une légère augmentation de l'intensité du pic de diffraction orienté (110), (101), (211) en fonction de la concentration en Al a été observée ce qui prouve l'influence de l'aluminium sur la structure cristalline des films. La taille des cristallites a été déterminée en utilisant la formule de Debye Scherer donnée par [1].

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayon X appliqué ( $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha 1} = 0,154046 \text{ nm}$ ),  $\theta$  est l'angle de Bragg et  $\beta$  est l'élargissement du pic de diffraction mesuré à la moitié de son intensité maximale en radians. La taille des cristallites des films minces SnO<sub>2</sub>:Al en fonction de la teneur en Al représenté sur la figure III.2, les tailles de grains varient entre 29,25 et 32,80nm et on peut voir que l'Al n'a pas d'influence sur les tailles de grains sauf pour 2% de concentration, ce qui est probablement dû aux contraintes.

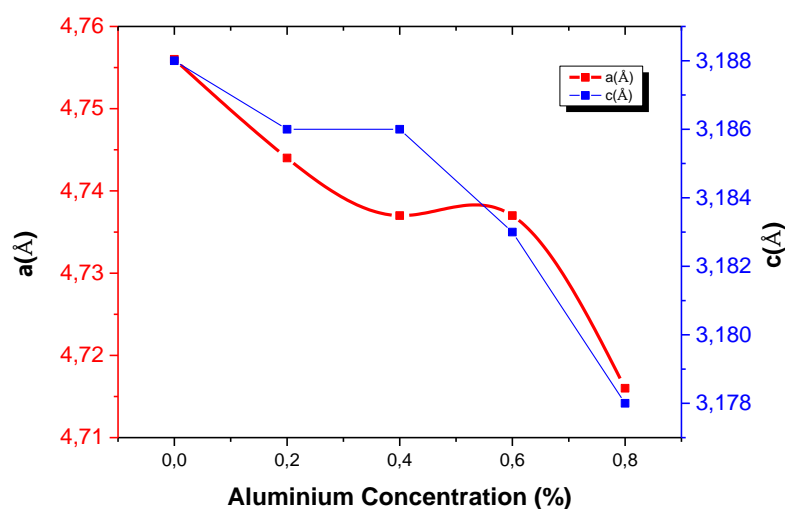


**Figure III.2:** Variation de la taille des grains en fonction de la concentration en dopant Al.

La figure III.3 présente la variation des paramètres de maille en fonction de la teneur en Al. Les paramètres de réseau a et c sont calculés à l'aide de l'équation suivante [2].

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

Où h, k et l sont les indices de Miller.  $d_{hkl}$  est l'espacement du réseau. En effet, comme le montre la Figure.III.3, les paramètres de maille a et c diminuent, passant de 4,755 Å et 3,188 Å pour passer respectivement à 4,712 Å et 3,178 Å lorsque le dopage à l'Aluminium augmente et que les paramètres atteignent la valeur qui est proche de celle mentionnée ci-dessus. SnO<sub>2</sub> (a=0,4737 nm, c=0,3185 nm). La diminution des paramètres de réseau a et c avec l'augmentation de la concentration en Al est due à la différence de rayon ionique de l'aluminium ( $r_{Al^{3+}} = 0,51 \text{ \AA}$ ) et de l'étain ( $r_{Sn^{4+}} = 0,71 \text{ \AA}$ ).

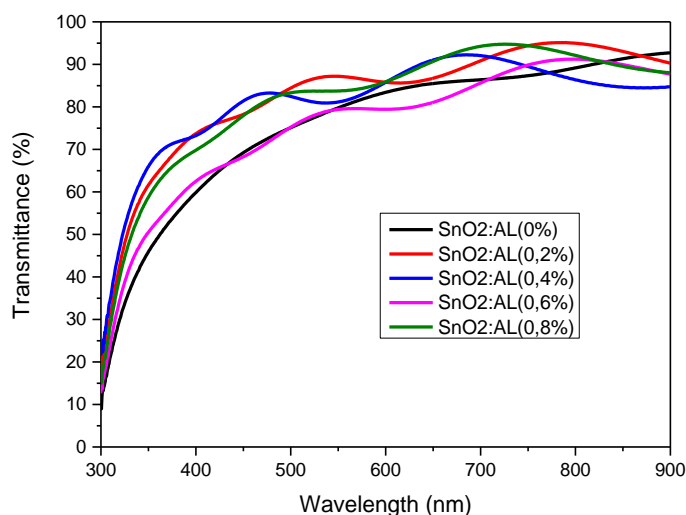


**Figure III.3:** Variation des paramètres de réseau  $a$  et  $c$  en fonction de la concentration en Al.

### III.2. Propriétés optiques

La figure III.4 montre le spectre de transmission dans la région visible de l'aluminium dopé  $\text{SnO}_2$  dans une plage de longueurs d'onde de 300 nm à 900 nm. Les valeurs de transmittance varient entre 92 et 95% selon les concentrations de dopants. Les spectres de transmission révèlent que les films n'ont pas la même transmittance, cela peut être dû à la différence de structure des films.

Comme on peut le voir, tous les spectres présentent des franges d'interférence. Les franges d'interférence sont dues aux réflexions multiples aux deux bords du film, aux interfaces film/air et film/substrat. Cela indique que la surface du film est lisse et uniforme [3].



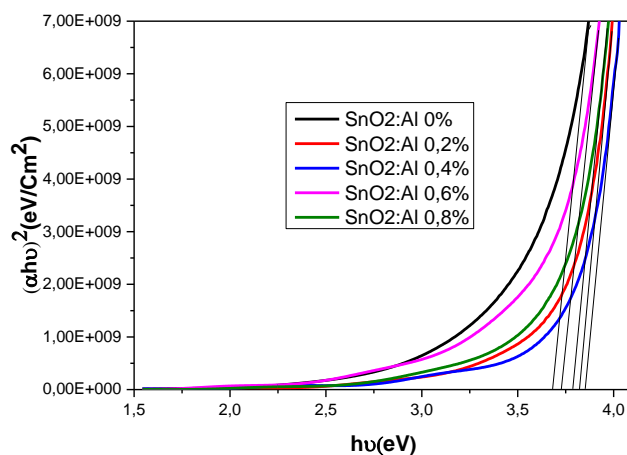
**Figure III.4:** Spectres de transmission optique de films d'oxyde d'étain non dopés et dopés Al

La bande interdite a été calculée à partir des données d'absorption optique basées sur les procédures courantes pour les semi-conducteurs à bande interdite à énergie directe.

Le coefficient d'absorption optique,  $\alpha$  est donné par : [4]

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

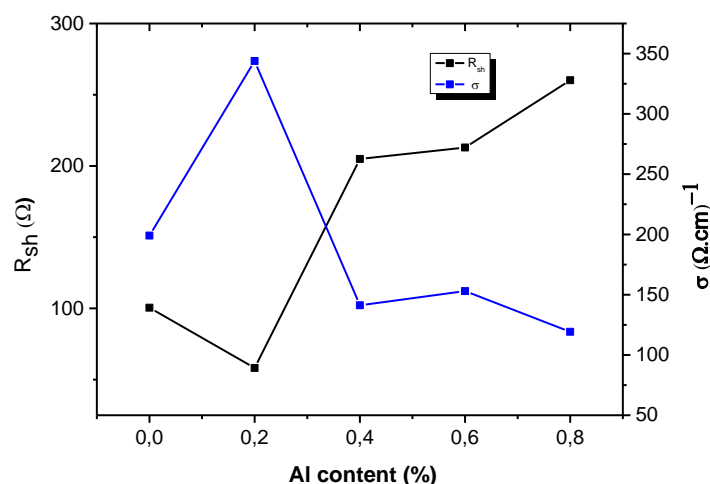
Où A est une constante,  $\alpha$  est le coefficient d'absorption,  $h\nu$  est l'énergie du photon et  $E_g$  est l'énergie de la bande interdite. La détermination du gap optique des films a été évaluée en extrapolant la région linéaire du tracé  $\alpha h\nu$  ( $\alpha h\nu$ )<sup>2</sup> à 0 absorption. La bande interdite variait de 3,68 à 3,85 eV. Les résultats obtenus sont rapportés à la Figure III.5. Ces valeurs sont en accord avec celles rapportées pour le dioxyde d'étain stœchiométrique (entre 3,5 et 4,1 eV) selon les auteurs.



**Figure III.5:** Tracé de  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$  de couches minces d'oxyde d'étain dopé à l'aluminium.

### III.3. Propriétés électriques

La conductivité électrique à différentes concentrations d'aluminium a été effectuée avec des mesures de résistance carrée sur la figure III.6. L'effet du dopage à l'aluminium sur la conductivité des films minces a également été étudié. On observe que, lorsque le taux d'aluminium augmente jusqu'à 0,2 %, la conductivité augmente en raison de la substitution de l'atome  $\text{Al}^{+3}$  au site  $\text{Sn}^{+2}$  qui crée des porteurs libres. Moins qu'à cette concentration de dopage, la conductivité du film mince diminue probablement jusqu'à ce que les atomes d'Al occupent les positions interstitielles et forment  $\text{Al}_2\text{O}_3$  conduisant à une distorsion de la structure cristalline qui donne lieu, à une résistance plus élevée.



**Figure III.6 :** Évolution de la conductivité électrique et Résistance carrée en fonction de la teneur en Al

### III.4.Conclusion

Nous avons déposé avec succès des films  $\text{SnO}_2$ : Al en utilisant la technique de pyrolyse avec des différentes concentrations de dopants, afin de déterminer leur effet sur les propriétés optiques et électriques structurelles des films obtenus. Les films déposés cristallisent dans la structure rutile tétragonale, avec l'absence de pics de diffraction d'Al et que le dopage avec de l'aluminium ne modifie pas la structure tétragonale de  $\text{SnO}_2$ . La taille cristalline moyenne est d'environ 30 nm, et l'Al dopé n'a aucune influence sur les tailles de grains sauf pour 2% de concentration, ce qui est probablement dû aux contraintes.

Les films présentent des valeurs de transmission plus élevées 95 % avec des franges d'interférences, indiquant que les films ont une surface homogène. La bande interdite varie de 3,68 à 3,85 eV. La conductivité électrique augmente avec l'augmentation du dopant en aluminium, puis diminue en raison de la distorsion de la structure cristalline.

---

## REFERENCE DU CHAPITRE III

---

[1] S. Gupta , B.C. Yadav , P.K. Dwivedi , B. DAS University Lucknow-226025, UP, Inde, (2012)

[2] Soumia Belhamri, Nasr- Eddine Hamdadou, Communication Science & technologie vol 18. Janvier 2017 COÛT

[3] S. Abed, M.S Aida, K. Bouchoui , A. Arbaoui , K. Iliopoulos , B. Sahraoui

[4] P. Sreedhara Reddy , G. Raghupathi Chetty, S. Uthanna, B. Srinivasulu Naidu, P. Jayarama Reddy, Solid State Commun . 77 (1991) 899.

**CONCLUSION  
GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté dans ce mémoire a porté sur l'élaboration des couches minces de dioxyde d'étain dopées aluminium ( $\text{SnO}_2:\text{Al}$ ) élaborées par spray pyrolyses et déposée sur des substrats en verre ou l'accent a été mis sur l'effet de la concentration du dopant (Al) sur les différentes propriétés structurales, électrique et optiques. Pour cela nos couches ont montrées

- des pics de diffraction à  $2\theta = 6.50^\circ$ ,  $33.77^\circ$  et  $51.55^\circ$  présentées dans le diagramme DRX, correspondant aux orientations (110), (101) et (211)
- D'autres pics de diffraction sont apparus avec une faible intensité correspondant à (200), (310) et (301), observés à  $37.92^\circ$ ,  $61.78^\circ$  et  $65.7^\circ$ . L'absence de pics de diffraction d'Aluminium indique que le dopage à l'aluminium ne modifie pas la structure tétragonale de  $\text{SnO}_2$ , les atomes d'Al remplacent bien les atomes de Sn dans le réseau cristallin

Pour les propriétés optiques, nos couches minces obtenues ont montré une transmission optique très importante dans la gamme visible et qui varie entre 92 et 95%. un gap optique variant entre 3,68 et 3,85 eV.

Pour les propriétés électrique, les couches obtenues, montrent une conductivité importante pour un taux d'aluminium de 0,2 %, en raison de la substitution de l'atome qui crée des porteurs libres. Au de la de cette concentration de dopage, la conductivité du film mince diminue probablement jusqu'à ce que les atomes d'Al occupent les positions interstitielles et forment  $\text{Al}_2\text{O}_3$  conduisant à une distorsion de la structure cristalline qui donne lieu, à une résistance plus élevée.

La conductivité électrique augmente avec l'augmentation du dopant en aluminium puis diminue en raison de la distorsion de la structure cristalline.