

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

UNIVERSITÉ ABOU BEKR BELKAÏD EL TLEMÇEN

Faculté Des Sciences - Département De Physique



*UNITÉ DE RECHERCHE MATÉRIAUX
ET ENERGIES RENOUVELABLES (URMER)*



Mémoire présenté par

Mr : Lachgueur Abdellah

En vue de l'obtention du diplôme de

Master 2 en physique

Spécialité : Matériaux, Systèmes Et Energies Renouvelables

Thème

**Etude des couches minces de ZnO dopées.
Simulation des dopages par TRIM (Transport of Ions
in Matter)**

Soutenue publiquement le 24 Juin 2015 devant le jury composé de :

Présidente : Pr. K. RAHMOUN

Encadreur : Dr S. BENSMAINE

Examineur : Dr A. BENYOUCEF

Examineur : Dr M. BOUCHAOUR

Professeur à l'université de Tlemcen

MCA à l'université de Tlemcen

MCB à l'université de Tlemcen

MCB à l'université de Tlemcen

Année Universitaire 2014/2015

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au sein de l'Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables (URMER) de l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen.

Mes remerciements s'adressent d'abord à **ALLAH** le tout puissant pour les chances, santé, courage, volonté et beaucoup de force qui me sont offerts pour réaliser ce travail

Tout le respect et les mots de remerciements à mon encadreur
Dr : **S. BENSMINE**, pour son soutien, son aide efficace, ses conseils directifs, et sa disponibilité durant la réalisation de ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Madame **K. RAHMOUN** professeur à l'université de Tlemcen qui a accepté de présider ce jury.

J'exprime mes remerciements à Mr **A. BENYOUCEF** et M^{lle} **M. BOUCHAOUR** Maîtres de conférences « B » à l'université de Tlemcen qui ont accepté d'examiner mon travail.

Mes remerciements vont également à tous les responsables et les enseignants de département de physique de la faculté des sciences.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé à réaliser ce mémoire.

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A mes chers parents qui ont tout sacrifié pour moi.

A ma chère petite famille, ma femme et mes fils Mohammed et Ahmed que dieu
les garde et les protège.

A mes chères sœurs.

A la famille Saba

A mes chers amis et collègues.

Enfin, j'exprime tous mes vœux de voir la paix et la prospérité dans notre beau
pays.

Abdellah

Liste des figures		
Chapitre I : Monoxyde de zinc		
Figure : I-1	Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle.	3
Figure I-2	Schéma de la structure hexagonale compact.	7
Figure I-3	La structure hexagonale wurtzite de ZnO.	7
Figure I-4	Dispersion des indices de réfraction n_0 (a), n_e (b)	9
Figure I-5	Indice de réfraction du ZnO autour de maximum d'absorption à 4.2 K.	10
Figure I-6	Structure électronique de ZnO calculée par " hybrid DFT " dans l'espace réciproque.	13
Chapitre II : ZnO en couches minces et ses applications		
Figure : II-1	Schéma de la nucléation des couches minces. (a) : l'arrivé d atomes sur un substrat. (b) : la morphologie du substrat.	21
Figure : II-2	Un schéma qui représente la coalescence.	21
Figure : II-3	la croissance des couches minces. (a) : étape après coalescence, (b) : la croissance.	22
Figure : II-4	Les trois modes de croissance d'une couche mince	23
Figure : II-5	Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces.	25
Figure : II-6	Schéma électrique d'un réacteur RF-PECVD à couplage capacitif	30
Figure : II-7	Schéma conventionnel d'une évaporation thermique.	31
Figure : II-8	Principe du dépôt de couches minces par ablation laser.	32
Figure : II-9	Schéma de base de la technique de pulvérisation cathodique "Sputtering".	33
Figure : II-10	Coupe d'une photopile solaire.	34
Chapitre III : Dopage par implantation ionique		
Figure : III-1	Dopage du silicium par du Phosphore (N) et du Bore (P).	41
Figure : III-2	Éléments du tableau périodique qui peuvent conduire à la création de défauts de type accepteurs dans le ZnO	42

	(jaune), par substitution de l'oxygène (cyan) ou du zinc (magenta)	
Figure : III-3	Schéma d'un implanteur utilisé dans l'industrie de la microélectronique	45
Figure : III-4	Phénomènes d'interaction ions/matière lors d'une implantation et profil de concentration associé.	46
Figure : III-5	Applications des interactions ion-matière	47
Chapitre IV : Simulation par TRIM		
Figure : IV-1	Pouvoir d'arrêt électronique et nucléaire.	51
Figure : IV-2	Cascade de déplacements induite par l'ion projectile.	53
Figure : IV-3	Exemple de parcours d'un ion.	54
Figure : IV-4	Simulation des pouvoirs d'arrêt (nucléaire et électronique) des ions Al dans une cible de ZnO.	57
Figure : IV-5	Redistribution à deux dimensions des ions d'aluminium (50 KeV).	58
Figure : IV-6	Probabilité de présence de chaque ion Al ⁺³ implanté (à 50 KeV) dans le ZnO.	59
Figure : IV-7	Evolution de l'énergie transférée aux atomes de reculs en fonction de profondeur de la cible de ZnO.	60
Figure : IV-8	Parcours des ions Al ⁺³ accélérés à 50 KeV dans le ZnO.	62
Figure : IV-9	Profils de pénétration des ions Al ⁺³ , dans le ZnO.	63
Figure : IV-10	Pertes d'énergie par ionisation pour l'aluminium.	64
Figure : IV-11	Création de phonons (par les ions de l'aluminium)	65
Figure : IV-12	Les énergies absorbées par les atomes ciblent pour l'aluminium.	65
Figure : IV-13	Distribution spatiale des ions Al implantés.	66
Annexe		
Figure A	L'interface principale du logiciel SRIM 2013.	71
Figure B	Interface du programme 'Ion Stopping and Range Tables'	72
Figure C	Interface du programme TRIM calculation.	73

Liste des tableaux		
Chapitre I : Monoxyde de zinc		
Tableau : I-1	récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO.	8
Tableau : I-2	quelques propriétés électriques de ZnO.	8
Tableau : I-3	Quelques propriétés optiques de ZnO.	10
Tableau : I-4	Coefficients piézoélectriques de quelques matériaux.	12
Chapitre II : ZnO en couches minces et ses applications.		
Tableau : II-1	Classification des procédés de dépôt de couches minces.	27
Tableau : II-2	Les méthodes de CVD et domaine de température.	29
Chapitre IV : Simulation par TRIM		
Tableau : IV-1	les paramètres de la distribution d ion d'aluminium implantés dans le ZnO.	63
Tableau : IV-2	quelques statistiques concernant le nombre d'atomes déplacés, le nombre de sites vacants créés et le nombre de sites substitutionnels créés.	66

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Monoxyde de zinc	
Introduction	3
I : L'Oxyde de Zinc « ZnO »	3
I-2 : Intérêt de ZnO	4
I-3 : Méthode d'élaboration de l'oxyde de zinc	4
I-4 : Différents types de défauts dans le ZnO	5
I-5 : L'oxyde de zinc : propriétés spécifiques	6
I-5-1 : Propriétés structurales	6
I-5-2 : propriétés électrique	8
I-5-3 Propriétés optiques	9
I-5-4 : Propriétés chimiques et catalytiques	11
I-6 : Propriétés électromécaniques du ZnO	11
I-7 : Propriétés thermiques	12
I-8 : Propriétés électroniques	13
I-9 : Applications de l'oxyde de zinc	15
I-9-1 : Utilisation de poudres de ZnO	15
Conclusion	16
Chapitre II : ZnO en couches minces et ses applications	
Introduction	17
II : Couches minces	17
II-1 : Définition d'une couche mince	17
II-1-1 : Bref historique sur les couches minces	18
II-1-2 : Etapes de formation et croissance d'une couche mince	19
II-1-3 : Energie de surface, modes de croissance	23
II-1-4 : Méthodes générales de dépôt de couches minces	24
II-1-4-1 : Etapes à suivre pour déposer une couche mince	24
II-1-5 Techniques de déposition des couches minces	27
II-2 : Quelques méthodes de dépôt des couches minces de ZnO	27

II-2-1 Dépôt chimiques en phase vapeur (CVD)	28
II-2-1- 1 : Les Systèmes de dépôt chimique en phase vapeur de CVD	29
II-2-2 Dépôts physiques en phase vapeur (PVD)	30
I-2-2-1 Evaporation sous vide	30
II-2-2-2 : Ablation laser	31
II-2-2-3 Pulvérisation cathodique	32
II- 3 : Quelques applications de ZnO en couches mince	33
II- 3-1 : Application aux photopiles solaires	33
II-3-2 : Applications optoélectroniques	34
II-3-3 : Applications piézoélectricité	35
II-3-4 : Diodes électroluminescentes LED	35
II-3-5 : Photocatalyseurs	36
II-3-6 : Varistances	36
II-3-7 : Capteurs de gaz	37
II-3-8 : Protection UV	37
Conclusion	38
Chapitre III : Dopage par implantation ionique	
Introduction :	39
III-1 : Le dopage type N et type P	39
III-2 : Le dopage de ZnO	41
III-2-1 : Dopage de type P du ZnO par substitution	41
III-3-1 : L'implantation ionique	43
III-3-1-1 : Principe de l'implantation ionique	43
III-3-1-2 : Implanter	44
III-3-1-3 : Principe étape du procédé de l'implantation ionique	45
➤ L'ionisation	45
➤ L'extraction et l'accélération	45
➤ L'implantation	45
III-3-1-4 : Avantages et limites	48
Conclusion	49

Chapitre IV : Simulation par TRIM

Introduction	50
IV-1 : Interaction ion-matière	50
VI -1-1 : Section efficace et pouvoir d'arrêt (dE/dx)	50
VI -1-2 : Modification du matériau	52
IV-1-2-1 : Cascade de collision	52
VI -1-2-2 : Distribution des ions implantés	53
IV-2 : Présentation du logiciel de simulation numérique SRIM	54
IV-3 Conditions utilisées lors de la simulation par SRIM2013	55
IV-4 : Résultat de simulation et discussion	56
IV-5 : Simulation des pouvoirs d'arrêt des ions dans la cible	56
IV-6 : Simulation de la redistribution des ions Al⁺³ dans la cible ZnO	57
IV-6-1 : Distribution des ions en profondeur de la cible de ZnO	57
IV-7 : Processus de perte d'énergie de l'ion projectile	59
IV-8 : Simulation de Monte-Carlo : SRIM – Application au ZnO	60
Conclusion	67
Conclusion générale	68
Annexe	70
Bibliographie	74
Résumé	78

Introduction générale

L'oxyde de zinc ZnO est un composé chimique solide. Cet oxyde à son état solide se présente généralement sous la forme d'une poudre inodore de couleur blanche cassé à jaune pâle communément appelée « zinc blanc » ou « blanc de zinc » non soluble dans l'eau. L'oxyde de zinc est présent dans la nature sous forme de zincite, minéral comportant souvent du manganèse et ayant une coloration jaune à rouge, mais la majorité d'oxyde de zinc utilisé est produit industriellement dans des grandes usines.

Ce matériau est un semi-conducteur faisant partie de la famille des oxydes transparents et conducteurs (Transparent Conductive Oxides : TCO), qui sont des matériaux remarquables dans de nombreuses applications, telle que la fabrication de verres, de céramiques, dans la formation d'eugénate, dans la composition d'aliments et de crèmes solaires.

De plus l'oxyde de zinc possède des propriétés électroniques, électriques et optiques très intéressantes qui font de lui un candidat pour différentes applications en optoélectronique dans le domaine UV. Notamment pour la réalisation de dispositifs électroluminescents (LED), les dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW) et dans le domaine photovoltaïque (par exemple, les cellules solaires à colorants, qui étaient une technologie photovoltaïque économiquement viable, cellules solaires à hétérojonction du type Métal- Semi-conducteur (M-S) et Métal-Isolant-Semi-conducteur (M-I-S)). Les potentialités majeures du ZnO pour ces applications résident notamment dans sa forte liaison excitonique (60 meV)[4], sa large bande interdite directe (3.3 eV)[4], la disponibilité de substrats massifs de grand diamètre ainsi que la possibilité de réaliser des croissances épitaxiales de très bonne qualité en couches minces ou nano structurées (nanofils). Il possède une autre propriété, qui le rend plus attractif, cette propriété réside dans sa bonne conductance. Cette propriété est assurée par l'existence de « défauts » liés aux atomes de zinc en position interstitielle et des lacunes d'oxygène. Ceci lui confère la possibilité d'être utilisé comme contact électrique pour récolter les photoporteurs. Ce type de matériau est majeur grâce à son faible coût et de ces propriétés électromécaniques très prometteuses, qui lui permet d'avoir une large gamme d'utilisation. ZnO en couches minces est utilisé en cellules solaires, afin d'améliorer

leur performances en absorption optique. Ce matériau permet un élargissement de la fenêtre de capture du spectre de lumière. Ceci va permettre un accroissement du courant de court-circuit. L'augmentation du photo-courant provient du fait que le ZnO transmet des photons dont les longueurs d'ondes comprises entre 380 et 520 nm et de plus réduit les pertes par réflexion au-delà du spectre visible. Le développement de lasers bleus et UV permet de réduire la longueur d'onde du faisceau émis, et donc le stockage de données en grande densité [14].

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres selon la structure suivante :

Dans le premier chapitre, nous allons rappeler les différentes propriétés d'oxyde de zinc, optoélectroniques, structurelles, électriques, thermiques, électromécaniques, chimiques et catalytiques.

Le deuxième chapitre est consacré aux couches minces et les méthodes générales du dépôt (CVD et PVD) et quelques applications de ZnO en couches minces.

Le dopage (type N et P) ainsi que la méthode de dopage par implantation ionique feront l'objet d'un troisième chapitre.

Notre majeure contribution dans ce travail sera décrite dans le quatrième chapitre dans lequel nous ferons une simulation à l'aide du logiciel SRIM 2013 et son application dans la simulation du processus d'implantation des atomes d'aluminium dans le composé ZnO/Si ainsi qu'une synthèse sur les résultats obtenus.

Chapitre I : Monoxyde de zinc : ZnO

Introduction :

Dans ce premier chapitre, nous rappelons les propriétés cristallographiques du matériau d'oxyde de zinc, son intérêt, sa composition atomique, ainsi que son rôle en tant que matériau utilisé en poudre pour les applications diverses.

I : L'Oxyde de Zinc « ZnO »

Le matériau ZnO existe sous forme naturelle, sous le nom de « Zincite », mais peut aussi être synthétisé de manière artificielle sous forme massive (Figure I-1). C'est un semi-conducteur II-VI à large bande interdite directe dont la couleur varie suivant les impuretés qu'il contient et en fonction de son écart à la stœchiométrie [2].

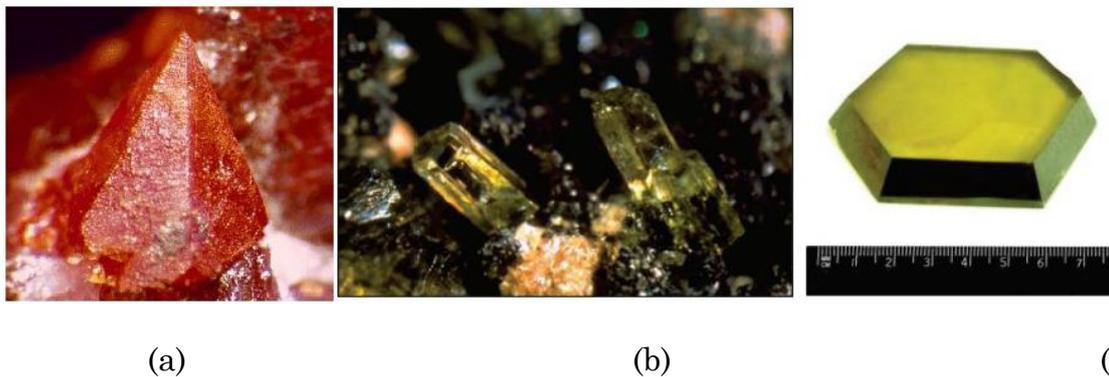


Figure : I-1 : Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle **(a)** et **(b)** et provenant de synthèse hydrothermal **(c)**. Sa couleur varie suivant les impuretés qu'il contient : sa couleur rouge par exemple, est due à la présence de manganèse au sein du matériau, pur, il est transparent [12].

L'oxyde de zinc (ZnO), se présente à l'état solide sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle. En tant qu'oxyde, il présente certains avantages comme le fait d'être ni combustible ni explosif en cas d'incendie, ou bien d'être relativement inerte vis-à-vis de l'organisme humain. Néanmoins, inhalé en grandes quantités, il peut provoquer irritation des voies respiratoires, de la peau ou des yeux en cas de contact prolongé et répété ; enfin son ingestion peut causer des douleurs abdominales (pancréas, foie), nausées et crampes. De tels désagréments sont susceptibles de se produire également chez les animaux, notamment les organismes aquatiques, c'est pourquoi l'oxyde de zinc est considéré

comme dangereux pour l'environnement : son élimination est donc soumise à réglementation.

Notons que ces risques concernent le matériau lui-même conditionné à l'état de poudre formée de grains de taille micrométrique. D'autres risques, inhérents à l'existence de nanoparticules, sont probablement à considérer, tant pour les êtres vivants que leur environnement. Malheureusement, ces risques sont à l'heure actuelle mal connus [10].

I-2 : Intérêt de ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) fait partie des semi-conducteurs d'Oxyde transparent conducteur (en anglais TCO : (Transparent Conductive Oxide). Il a suscité un intérêt considérable dans le monde de la recherche scientifique en partie pour deux propriétés physiques fondamentales.

La première propriété est liée à ses caractéristiques optiques. En effet, il possède des propriétés optiques très intéressantes car de par son gap élevé (3.37 eV à l'ambiante), ce matériau est transparent aux photons possédant des longueurs d'onde dans le domaine du visible (400 – 800 nm). De plus, sa grande énergie de liaison excitonique (60 meV) pourrait conduire à des applications laser basées sur des effets de recombinaison des excitons à des températures mêmes supérieures à la température ambiante. La seconde propriété rend ce matériau attractif, réside dans sa capacité à conduire le courant. Cette propriété est assurée par l'existence de « défauts » liés aux atomes de zinc en position interstitielle et des lacunes d'oxygène. Ceci lui confère la possibilité d'être utilisées comme contact électrique pour récolter les photo-porteurs. Cette double fonctionnalité du ZnO würtzite fera l'objet d'applications multiples dans les dispositifs optoélectroniques et surtout dans les composants photovoltaïques [7].

I-3 : Méthode d'élaboration de l'oxyde de zinc

Pour élaborer des cristaux de ZnO, trois méthodes ont été utilisées :

La méthode hygrothermique, croissance à partir de la phase vapeur et la croissance à partir du ZnO en fusion (méthode de tirage en creuset).

La méthode hydrothermique est une technique qui utilise des germes monocristallins de ZnO suspendue par un fil en platine et des agrégats de ZnO mélangés avec une solution de KOH placés dans un creuset en platine.

La partie où sont suspendus les germes de ZnO est séparée de celle contenant les agrégats et la solution par un diaphragme. Le creuset est fermé ensuite placé dans un autoclave. La partie inférieure d'autoclave chauffée à la température requise, tandis que la partie supérieure est refroidie. Sous l'effet du gradient de température, le ZnO passe de la partie inférieure via le diaphragme vers la partie supérieure ce qui induit la croissance des germes en cristaux.

Une autre technique qui permet d'élaborer des cristaux de ZnO de bonne qualité est le transport en phase vapeur. Dans cette technique la réaction se produit dans un tube horizontal fermé. Comme source de ZnO, on utilise une poudre de ZnO, d'une très bonne qualité, dans l'extrémité chaude (porté à une température d'environ 1150°C). Les vapeurs obtenues sont transportées vers l'extrémité refroidie du tube (température d'environ 1100°C) par un gaz porteur qui est généralement H₂. La réaction la plus probable dans la zone chaude est la suivante :



La croissance du ZnO dans l'extrémité froide du tube se passe suivant la réaction inverse assistée par un germe monocristallin. Le temps nécessaire pour l'élaboration des cristaux de diamètre de 1cm par cette technique est compris entre 150 à 175 h [9].

I-4 : Différents types de défauts dans le ZnO :

Les défauts présents dans le ZnO dépendent de la méthode de croissance et des conditions d'élaboration de ce matériau. On pourra énumérer les défauts suivants :

- ✓ défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers).
- ✓ défauts linéaires (dislocations et sous-joints de grains).
- ✓ défauts plans (macles, joints de grains).

Il existe d'autres types de défauts d'ordre thermique (Phonon) ou électrique (électrons, trous, excitons,.....) [20,22].

I-5 : L'oxyde de zinc : propriétés spécifiques :

L'oxyde de zinc possède des propriétés électromécaniques très prometteuses, ce qui lui permet d'avoir une large gamme d'utilisations. En raison de son faible coup, des recherches approfondies ont été élaborées sur le ZnO [8].

I-5-1 : Propriétés structurales :

L'oxyde de zinc appartient à la famille de semi-conducteurs binaire II-VI, sous les conditions thermodynamiques normale (pression et de température) Le ZnO cristallise selon le système hexagonal structure wurtzite.

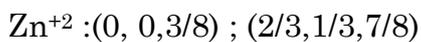
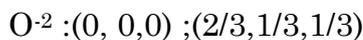
Cette structure est un empilement de doubles couches (Zn et O) compactes, selon l'axe [0001] appelé également axe c [1].

Dans cette structure Wurtzite, les paramètres de maille du ZnO sont [2] :

- $a = b = 0,32495 \text{ nm}$
- $c = 0,52069 \text{ nm}$

Les atomes d'oxygène sont disposés suivant un réseau hexagonal (La maille élémentaire comprend deux côtés $a=b$ séparés par un angle de 120° (Figure I-2) et les atomes du zinc occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant les mêmes arrangements que les atomes d'oxygène [1].

La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont [5] :



Chaque atome de zinc est entouré de 4 atomes d'oxygène situés au sommet d'un tétraèdre et vice versa (Figure I-3). D'après les rayons ioniques du cation et de l'anion ; la structure est relativement ouverte et les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal, laissant des espaces vides de 0.95 \AA de rayon [1].

En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de $0,11 \text{ \AA}$ dans une direction parallèle à l'axe c. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à

ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons Zn – O [3].

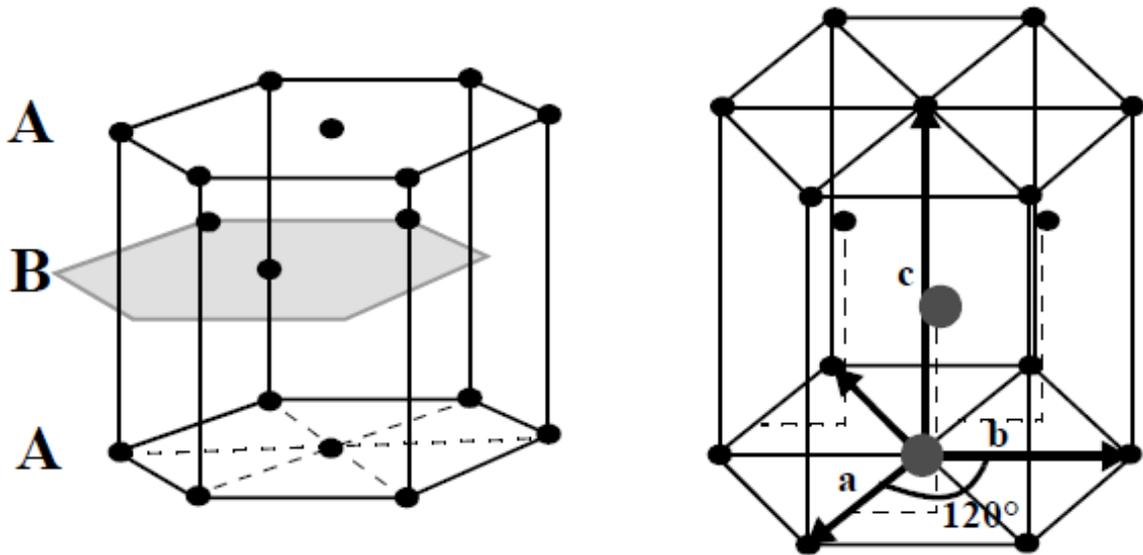


Figure I-2 : Schéma de la structure hexagonale compact [1].

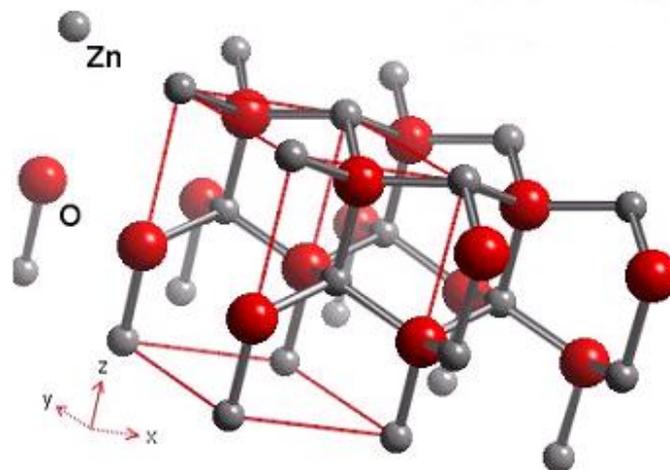


Figure I-3 : La structure hexagonale wurtzite de ZnO [49].

Réseau		Hexagonal Wurtzite
Paramètres de maille		$a = 3,2499 \text{ \AA}$ $\longrightarrow c/a = 1,6019$ $c = 5,2060 \text{ \AA}$
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c $d = 1,96 \text{ \AA}$ Pour les trois autres $d = 1,98 \text{ \AA}$
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente Liaison ionique	$Zn \text{ neutre} = 1,31 \text{ \AA}$. $O \text{ neutre} = 0,66 \text{ \AA}$ $Zn^{2+} = 0,60 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,38 \text{ \AA}$
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		$Zn^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,24 \text{ \AA}$

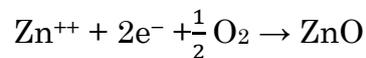
Tableau I-1 : Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline du ZnO [8,35, 42,47].

I-5-2 : propriétés électriques :

Les propriétés électriques des cristaux de ZnO non dopés dépendent fortement de la méthode et des conditions thermodynamiques de croissance de ces derniers.

Le ZnO présente une conductivité électrique naturelle de type n qui est due à la présence des atomes de zinc interstitiels [1].

La réaction de formation (stœchiométrie) est la suivante [8] :



Nature de la bande interdite	Directe
Largeur de la bande interdite à 300°K	$3,4 \mp 2,02$
Type de conductivité	N ou P
Masse effective des électrons	$0,28m_0$
Masse effective des trous	$0,6m_0$
Densité d'états dans la BC	$3,71 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
Densité d'états dans la BV	$1,16 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
Résistivité maximale	10^6 \Omega.cm
Résistivité minimale	$10^{-1} \text{ \Omega.cm}$

Tableau I-2 : Quelques propriétés électriques de ZnO [1].

I-5-3 Propriétés optiques :

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dans le domaine du visible grâce à son large gap, ce qui lui permet d'être classé parmi les oxydes transparents conducteurs TCO (transparent conductive oxide) lorsqu'il est dopé.

Du fait de l'anisotropie de sa structure cristalline hexagonale, la lumière se propageant dans un cristal de ZnO sera soumise au phénomène de la biréfringence optique. La propagation de la lumière aura lieu dans ce cas selon deux directions : elle se propagera ainsi suivant la première direction avec une polarisation parallèle à l'axe optique du cristal (l'axe c) et sera soumise à un indice de réfraction dit ordinaire noté n_o ; et elle se propagera suivant la seconde direction avec une polarisation perpendiculairement à l'axe optique avec un indice de réfraction dit extraordinaire noté n_e .

La Figure I-4 : montre la dispersion des indices de réfraction de la lumière en fonction de la longueur d'onde [13].

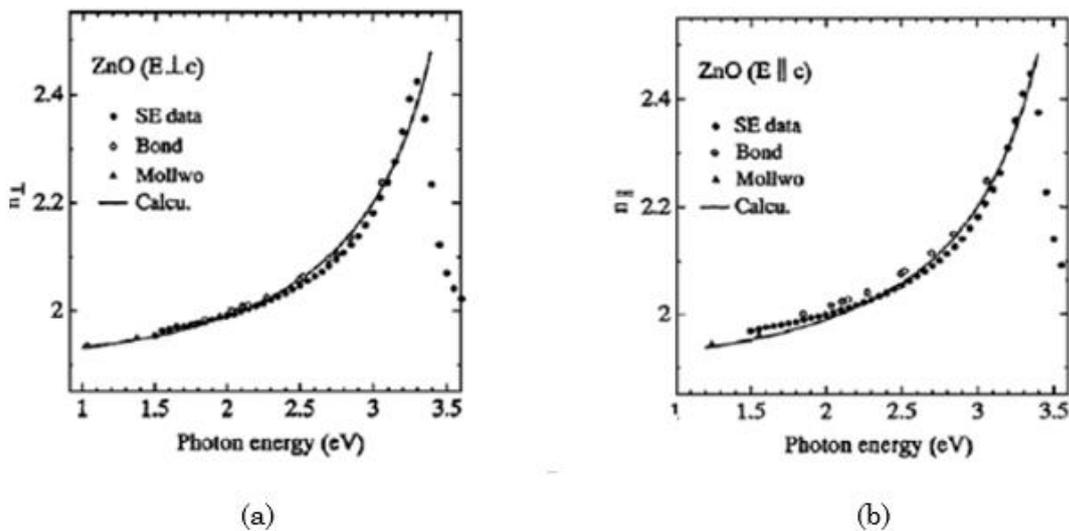


Figure I-4 : Dispersion des indices de réfraction n_o (a), n_e (b) [13].

Constante diélectrique	$\epsilon_{\parallel} = 8,7$ $\epsilon_{\perp} = 7,8$
Coefficient d'absorption	10^4 cm^{-1}
Indice de réfraction à 560 nm	1,8-1,9
Indice de réfraction à 590 nm	3,13-2,029
Largeur de la bande d'excitonique	60 meV
Transmittance	>90%

Tableau I-3 : Quelques propriétés optiques de ZnO [6,11, 38].

Le spectre de photoluminescence (PL) du ZnO présente plusieurs branches d'émission allant du proche UV (350 nm) au domaine du visible (400-700 nm). Il se caractérise par une forte énergie du premier et du deuxième excitons qui sont respectivement de 60 meV et de 15 meV, comparables à l'énergie de l'agitation thermique ambiante de 20 meV. L'énergie du premier exciton du ZnO est largement supérieure à celle des autres matériaux semiconducteurs :

ZnS (20 meV), GaN (21 meV), Si (14,7 meV), AsGa (4,2 meV), ce qui le rend très prometteur pour les applications dans le domaine des lasers [13].

$E \perp c$		$E \parallel c$	
λ (nm)	n	λ (nm)	n
366.43	9.843	363.71	3.525
366.72	6.734	365.67	2.917
367.01	9.414	367.54	2.722
369.04	3.089	369.79	2.598
371.19	2.747	371.52	2.539
373.51	2.595	373.85	2.478
375.65	2.513	375.68	2.441
377.84	2.454	377.90	2.407
379.69	2.417	380.49	2.374
381.87	2.382	381.90	2.358
385.86	2.332	383.44	2.343
387.43	2.316	385.08	2.328
390.92	2.286	388.70	2.300
392.85	2.272	392.83	2.273
394.89	2.258	395.02	2.260
397.04	2.245	399.92	2.237
399.39	2.232	405.31	2.215
401.89	2.220	408.19	2.204
		411.27	2.194

Figure I-5 : Indice de réfraction du ZnO autour de maximum d'absorption à 4.2 K [16].

I-5-4 : Propriétés chimiques et catalytiques :

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...).

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4). En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols.

Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de $Zn(OH)_2$. Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre NH_3 et $Zn(OH)_2$ par activation ultrasonique en milieu aqueux [11].

I-5-5 : Propriétés électromécaniques du ZnO

L'oxyde de zinc appartient à la classe des matériaux piézoélectriques. La piézoélectricité du ZnO tire son origine de sa structure cristalline. Cette dernière appartient au groupe de symétrie $P63mc$ qui ne présente pas de centre de symétrie. Dans ce cas, les barycentres des charges positives et négatives de sa maille élémentaire ne se superposent pas [46].

Un dipôle électrique apparait ainsi à l'intérieur du cristal et il est modulable par l'application d'une contrainte mécanique (effet piézoélectrique direct). L'interaction de ce dipôle électrique avec un champ électrique extérieur peut aussi déformer le cristal (effet piézoélectrique inverse) [13].

Le Tableau I-4 donne les valeurs des coefficients piézoélectriques d_{33} de quelques matériaux piézoélectriques.

Matériaux	Quartz	BaTiO ₃	PbTiO ₃	PZT	LiNbO ₃	ZnO
Coefficient piézoélectrique d ₃₃ (10-12m/V)	2,3	190	120	140	6	12,4

Tableau I-4 : Coefficients piézoélectriques de quelques matériaux [13].

I-5-6 : Propriétés thermiques :

Les conditions de dépôt, et en particulier le traitement thermique, influencent significativement les propriétés microstructurales, électriques et optiques des couches.

Dans ce cas, il est important de connaître les paramètres thermiques du matériau qui déterminent son comportement en fonction de la température :

- i) Le coefficient de la dilatation thermique noté α_{ij} est l'expansion en volume du matériau suite à un réchauffement à pression constante. Pour l'oxyde de zinc en structure hexagonale, le coefficient de dilatation n'est pas le même dans toutes les directions.

Dans la littérature, les valeurs rapportées pour l'oxyde de zinc peuvent être différentes selon la direction, par exemple $6,05 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (α_{11}) et $3,53 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (α_{33}) à 0 °C, ou bien $3,2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (α_{11}) et $3,9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (α_{33}) à 40 °C.

- ii) La conductivité thermique est un paramètre cinétique. Il est déterminé par le degré de liberté des contributions vibratoires, rotationnelles et électroniques. C'est un paramètre important du matériau lorsqu'on l'utilise dans les dispositifs électroniques, optoélectroniques à haute puissance et à haute température. La conductivité thermique de l'oxyde de zinc en couche mince est de l'ordre de $15 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

- iii) La capacité thermique massique, appelée aussi chaleur spécifique est un paramètre qui définit la chaleur requise pour élever de 1 °C la température de l'unité de masse du matériau. Elle est indépendante de la qualité et de la forme du matériau. Par exemple, une valeur de $519 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour la capacité thermique massique du ZnO non dopé déposé sur un substrat de verre à la température ambiante a été obtenue dans l'étude de Kh.T. Igamberdiev et al [18].

I-5-7 : Propriétés électroniques [4] :

La structure électronique de ZnO a fait l'objet de différentes études théoriques au cours de ces dernières années. Ces études ont permis de calculer la structure de bande de ZnO en utilisant des calculs ab initio généralement basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT.

Un exemple de structure électronique de ZnO calculée dans le cadre du premier principe, est présenté sur la figure I-6. On constate l'existence d'une bande vide d'états entre 0 et 3,4 eV. Cette bande est la bande interdite ou "gap" du matériau. Le niveau de Fermi d'un monocristal idéal se situe au centre de cette bande. Ces deux caractéristiques confèrent à ZnO son caractère de semi-conducteur à grand "gap", puisqu'il ne conduit pas le courant mais la barrière énergétique à franchir pour le rendre conducteur, bien qu'importante, ne suffit pas à faire de lui un isolant.

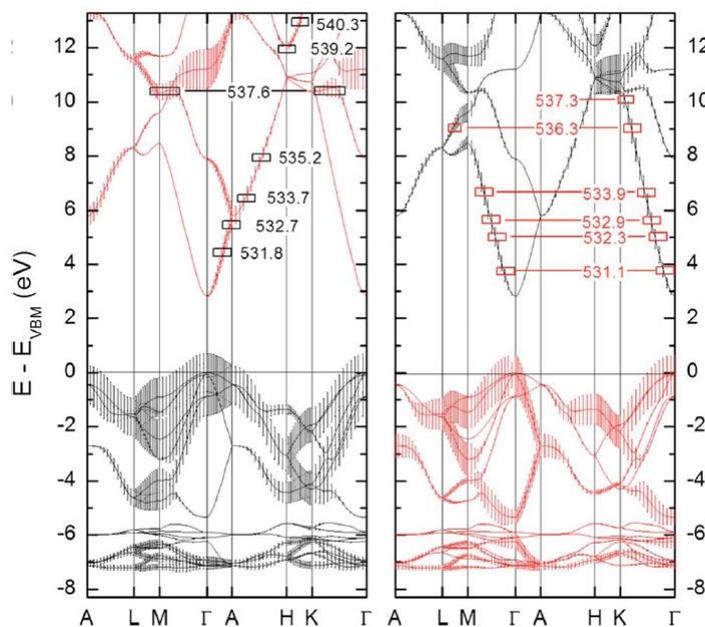


Figure I-6 : Structure électronique de ZnO calculée par " hybrid DFT " dans l'espace réciproque [17,47].

Les résultats sont discriminés selon les orbitales considérées soit P_{xy} en noir et P_z en rouge.

Les barres d'erreur représentent la force des différentes contributions. Les points de l'axe des abscisses représentent les points de haute symétrie de la première zone de Brillouin. Les valeurs indiquées sur la figure n'ont pas de signification sorties du contexte du texte original de Preston et al [17].

L'autre point remarquable de la figure I-6 est que dans l'espace réciproque, le point Γ où $k=0$ correspond à un minimum absolu d'énergie de la bande de conduction et un maximum absolu d'énergie de la bande de valence, ce qui fait de ZnO un semi-conducteur à gap direct.

Ce dernier point est extrêmement important pour l'optique puisqu'il signifie qu'un électron promu dans la bande de conduction a la possibilité de se désexciter radiativement en émettant un photon UV.

Si l'on expose un monocristal parfait à une source de photons plus énergétiques que le gap, et que l'on mesure l'énergie des photons issus de la désexcitation des électrons promus de la bande de valence à la bande de conduction, on constate que leur énergie est inférieure à celle du gap. En effet, la promotion d'un électron de la bande de valence dans la bande de conduction du matériau va créer un vide de charge dans la bande de valence. Cette charge de signe positif est appelée trou. L'électron promu dans la bande de conduction et le trou présent dans la bande de valence sont alors liés par une interaction coulombienne au sein de la structure cristalline. Ils se comportent comme une seule et même quasiparticule appelée exciton qui peut être délocalisée au sein du réseau cristallin. L'énergie de l'interaction coulombienne qui lie l'électron et le trou formant l'exciton peut être estimée très facilement en considérant la paire électron trou comme un atome hydrogénoïde. On obtient alors l'énergie de liaison de l'exciton qui, dans le cas de ZnO est de 60 meV ainsi que la distance moyenne entre l'électron et le trou, appelée rayon de Bohr, qui est égale à 2,3 nm dans ZnO [4].

Cette énergie de liaison est bien supérieure à l'énergie de l'agitation thermique à température ambiante qui est de 23 MeV, ce qui veut dire que l'exciton crée ne sera pas annihilé thermiquement. On s'attend donc à ce que ZnO possède des propriétés d'émission excitonique très efficaces à température ambiante, contrairement à son concurrent direct GaN, qui possède pour sa part un exciton plus faiblement lié (26 meV). Cette propriété fondamentale est à l'origine du regain d'intérêt de la communauté optoélectronique pour ZnO [4].

I-6 : Applications de l'oxyde de zinc :

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement de nouvelles voies de recherches en l'électroniques, l'optoélectronique, la conversion photo thermique, la conversion photovoltaïque, etc..., suscitent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption d'eau. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets. Il possède des propriétés électromécaniques très intéressantes, ce qui lui permet d'être utilisé, à grande échelle, comme conducteur dans les dispositifs acoustiques et dans les lignes à retard micro-onde. En raison de son faible coût, des recherches approfondies ont été menées sur le ZnO [35].

I-6-1 : Utilisation de poudres de ZnO :

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice de ZnO avec 57 % du marché.

Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation.

Une plus grande quantité, 20 à 30 %, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande, et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber les rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), le ZnO présente d'excellentes propriétés de non-linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension.

Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation [14, 20,46].

Conclusion :

Nous venons de voir dans ce chapitre que le matériau ZnO semble avoir toutes les qualités requises pour permettre donner la motivation d'étudier ce matériau.

En se basant sur la littérature très abondante sur le ZnO, nous avons pu apercevoir qu'il existe une quantité très importante de résultats scientifiques qui sont souvent très divergents [2].

Chapitre II : ZnO en couches minces et ses applications

Introduction :

Dans ce chapitre nous présentons la définition et les techniques de croissances des couches minces ainsi que leurs applications dans les nombreux domaines : optoélectronique, photovoltaïque.

II : Couches minces

II-1 : Définition d'une couche mince :

Par principe, une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en Angstrom et que cette faible distance entre les deux surfaces limites (cette quasi bidimensionnelle) entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physiques [22,27,36].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et celui en couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement avec raison le rôle des limites dans les propriétés, tandis que dans une couche mince ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bidimensionnelle sera important, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [37].

L'intérêt des couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation [20]. Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces. Citons les métaux, alliages, composés réfractaires (oxydes, nitrures, carbures), les composés intermétalliques et les polymères.

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure employée pour sa fabrication, une couche mince est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est construite (même s'il arrive parfois que l'on sépare le film mince dudit support) [20].

En conséquence, il sera impératif de tenir compte de ce fait majeur dans la conception, à savoir que le support influence très fortement les propriétés structurales de la couche qui y est déposée.

Ainsi, une couche mince d'un même matériau, de même épaisseur, pourra avoir des propriétés physiques sensiblement différentes selon qu'elle sera déposée sur un substrat isolant amorphe tel le verre, ou un substrat monocristallin de silicium par exemple.

Il résulte de ces deux caractéristiques essentielles d'une couche mince la conséquence suivante : une couche mince est anisotrope par construction.

En pratique, on peut distinguer deux grandes familles de méthodes d'élaboration de couches minces, celles qui font appel à un gaz porteur pour déplacer le matériau à déposer d'un récipient au substrat et qui s'apparentent aux techniques de diffusion utilisées dans la fabrication des composants actifs, et celles qui impliquent un environnement à pression très réduite et dans lesquelles le matériau à déposer sera véhiculé grâce à une impulsion initiale de nature thermique ou mécanique [19].

II-1-1 : Bref historique sur les couches minces

La principale ambiguïté attachée à la technologie des couches minces est contenue dans son nom, à savoir la notion de couche mince comparée à celle de couche épaisse.

Les couches minces sont utilisées depuis plusieurs décennies dans un grand nombre d'applications. Les plus anciennes et encore les plus répandues sont probablement les applications optiques. La métallurgie et la photographie ont également utilisé les couches minces mais dans les applications les plus modernes, on rencontre maintenant la chimie, la biochimie et la médecine, autour de capteurs de toutes sortes, de gaz mais aussi d'ADN (les biopuces).

Le développement de la micro-électronique a comme point de départ l'invention des premiers transistors, à la fin des années 1940. Les premiers circuits intégrés apparus quelques années plus tard (1958) en utilisant principalement les matériaux en couches minces tels que des couches de métal, des couches de semi-conducteurs, des revêtements d'oxyde diélectrique, etc... [26].

Dès les années 1960, le besoin d'intégrer les fonctions électroniques a conduit à utiliser la technologie des couches minces pour la réalisation des tout premiers circuits intégrés, les circuits intégrés hybrides ou CIH, en concurrence avec les technologies d'intégration monolithiques sur silicium.

Au début des années 1980, les technologies à couches épaisses détrônent les premières, handicapées par leur coût de réalisation et certaines difficultés techniques à réaliser des multicouches. Seules des applications très spécifiques comme les réseaux de haute précision, les circuits hyperfréquences, certains capteurs, subsistent alors en couches minces.

Et au cours des années la technologie des couches minces n'a cessé d'accroître dans des divers domaines comme l'industrie de la microélectronique qui a largement exploitées le silicium. On peut citer aussi l'alliage SiGe dérivés, des semi-conducteurs du groupe IV-IV, et les alliages de InAs et GaAs du groupe III-V comme étant largement étudiés.

Aujourd'hui, les couches minces sont utilisés dans une logique de miniaturisation des composants dans de nombreux domaines tels que l'électronique, l'optique, photonique et du magnétisme dans ses applications pour les capteurs, les actionneurs micro ou l'enregistrement sur bande (stockage d'une grande densité) [30].

II-1-2 : Etapes de formation et croissance d'une couche mince

Il y a toujours trois étapes dans la formation d'un dépôt en couche mince :

- 1) Synthèse ou création de la ou des espèces à déposer.
- 2) Transport de ces espèces de la source vers le substrat.
- 3) Dépôt et croissance de la couche sur le substrat.

Ces étapes peuvent être complètement séparées les unes des autres ou être superposées selon le processus suivi [23,44].

Dans le cas de dépôt en phase vapeur, la formation et la croissance des films élaborés par condensation à partir d'une phase gazeuse ou liquide, se décompose principalement en quatre étapes [19] :

❖ La condensation

Près de la surface du substrat, la phase gazeuse attirée par les moments dipolaires et quadripolaires des atomes de surface, se condense. Les atomes sont

alors physisorbés (adatoms) et peuvent être soit résorbés et retourner à la phase gazeuse, soit interagir avec d'autres adatoms pour former un îlot stable chimisorbé.

Dans une approche purement cinématique où on ne tient pas compte de l'affinité chimique de la surface et des molécules de gaz, l'atome qui vient frapper la surface a une énergie cinétique incidente E_i (avant le choc) et E_{ac} (après le choc).

Le choc peut être élastique ($E_i = E_{ac}$) ou inélastique ($E_{ac} < E_i$).

Si après le choc, l'énergie E_{ac} est supérieure à l'énergie de désorption, l'atome sera réfléchi par la surface ; dans le cas contraire, on aura adsorption de l'atome sur la surface

❖ La nucléation

C'est le phénomène qui accompagne les changements d'état de la matière et qui consiste en l'apparition, au sein d'un milieu donné, de points de transformation à partir desquels se développe une nouvelle structure physique ou chimique. Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se déplacent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle de "clusters". Ces "clusters" appelés également nucléide, qui sont instables. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est franchie. L'étape de la nucléation est représentée sur la figure II-1 [37].

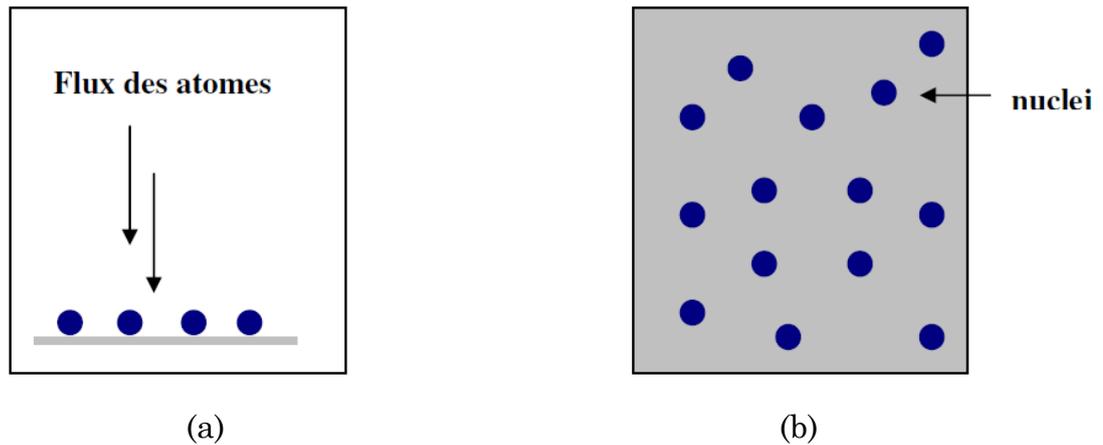


Figure II-1 : Schéma de la nucléation des couches minces.

(a) : l'arrivée des atomes sur un substrat.

(b) : la morphologie du substrat [44].

❖ La coalescence

Une première étape de coalescence correspond à la croissance des îlots stables par absorption des plus petits par les plus gros. Cette étape se distingue d'une deuxième étape plus rapide de coalescence à grande échelle où les îlots, ayant atteint une densité critique s'aplatissent pour augmenter leur surface de couverture et se joindre les uns aux autres.

Si la probabilité pour que tous les îlots sur le substrat soient de même orientation est faible, la coalescence produit un dépôt polycristallin, dans le cas contraire une fine couche monocristalline se développe.

La figure II-2 représente la phase de la coalescence.

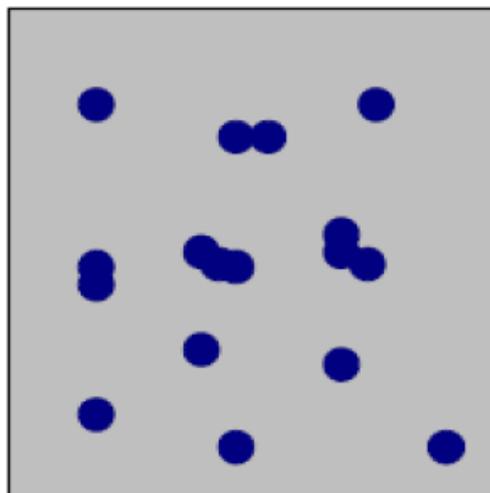


Figure II-2 : Un schéma qui représente la coalescence [37].

❖ **La croissance [44]**

La dernière étape dans le procédé de fabrication du film est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots commencent à se regrouper. Cette tendance à former des îlots plus grands est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat.

Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change passant d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous.

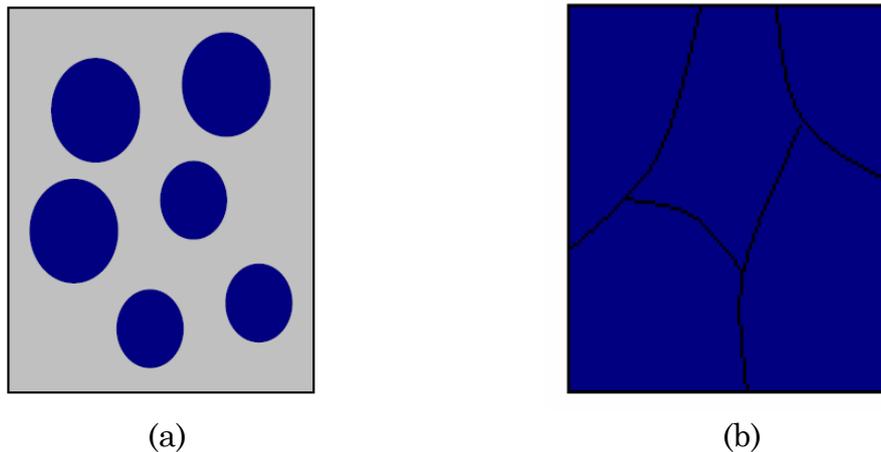


Figure II-3 : la croissance des couches minces.

(a) : étape après coalescence.

(b) : la croissance.

Une fois la coalescence des îlots terminée, l'apport de matière permet aux couches de se développer en épaisseur après un lent remplissage des canaux vides.

La croissance peut être bidimensionnelle ou tridimensionnelle suivant les valeurs relatives des énergies d'interaction atome-atome du film et atome du film-atome du substrat.

La figure II.4, présente les trois types de formation d'une couche mince. En fait, dans la quasi-totalité des cas pratiques, la croissance de la couche se fait par formation d'îlots, puis d'îles, puis d'une surface continue. Sauf dans les cas de conditions spéciales de dépôts (température du substrat, nature et énergie des espèces incidentes, nature chimique du substrat, caractéristiques du gaz ambiant,...), les orientations cristallographiques et les détails topographiques des

îlots sont distribués d'une façon aléatoire. Ceci signifie que, lorsque ces îlots vont se rencontrer au cours du processus de croissance, des joints de grains et des défauts et dislocations diverses vont être inclus dans la couche à la suite des désaccords de configuration géométrique et d'orientation cristallographique [20].

II-1-3 : Energie de surface, modes de croissance

Lorsqu'on dépose un matériau B sur un support A, le matériau B ne va pas s'étaler obligatoirement pour recouvrir la surface de A. Expérimentalement, trois modes de croissance sont observables : le mode de croissance bidimensionnel (2D), où le matériau B se dépose couche atomique après couche atomique sur A, couramment appelé mode de croissance Frank-Van der Merwe. Le mode de croissance tridimensionnel (3D), où le matériau B pousse en îlots 3D sur A. ce mode est appelé Volmer-Weber. Enfin nous avons un mode mixte, appelé usuellement mode de croissance Stranski-Krastanov; lequel commence par une croissance 2D puis devient 3D au bout d'une certaine épaisseur critique. Tous ces modes sont présentés dans la (figure II.4).

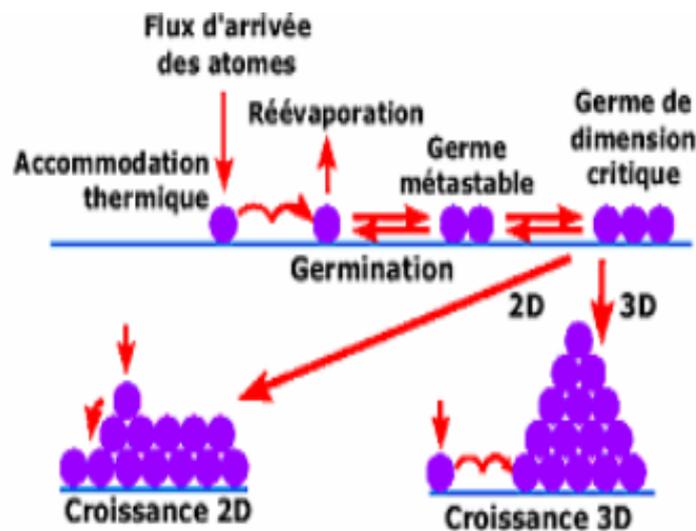


Figure II-4 : Les trois modes de croissance d'une couche mince [20,44].

Si les grains sont orientés d'une manière aléatoire, les couches seront dites polycristallines. Toutefois, si la dimension des grains est très faible (de l'ordre de 20°\AA), les couches auront des structures amorphes (non cristallines). Il est à noter que, même si l'orientation des différents îlots est la même sur l'ensemble de la

surface du substrat et que ce dernier soit un monocristal, on n'obtiendra pas une couche monocristalline. Dans ce cas, la couche sera formée de grains monocristallins orientés parallèlement les uns par rapport aux autres et reliés par des joints de grains à faible angle. Ces couches sont appelées épitaxiales/monocristallines.

D'autres causes pouvant engendrer des défauts dans les couches minces telles que :

- ✓ Une grande différence entre les paramètres de maille de la couche et ceux du substrat.
- ✓ La présence de contraintes importantes dans la couche.
- ✓ La prolongation dans la couche de dislocations présentes à la surface du substrat.

Après qu'une couche continue se soit formée, la croissance anisotrope s'effectue perpendiculairement à la surface du substrat sous forme de colonnes cylindriques. Le diamètre de ces colonnes est principalement déterminé par la densité initiale de nucléation. Toutefois, s'il se produit des recristallisations pendant la phase de coalescence, la quantité moyenne de grains par unité de surface de la couche sera inférieure à la densité initiale de nucléation. Pour des couches d'épaisseur inférieure à un micron, la dimension perpendiculaire à la surface des grains sera pratiquement égale à l'épaisseur de la couche. Pour des couches plus épaisses, une nucléation se produit à la surface des grains et chaque colonne verticale va croître d'une manière multigranulaire, avec des déviations possibles de la croissance perpendiculaire [20].

II-1-4 : Méthodes générales de dépôt de couches minces

II-1-4-1 : Etapes à suivre pour déposer une couche mince

Tous les procédés de déposition de couches minces contiennent quatre (parfois cinq) étapes successives, comme le montre la figure II-5 :

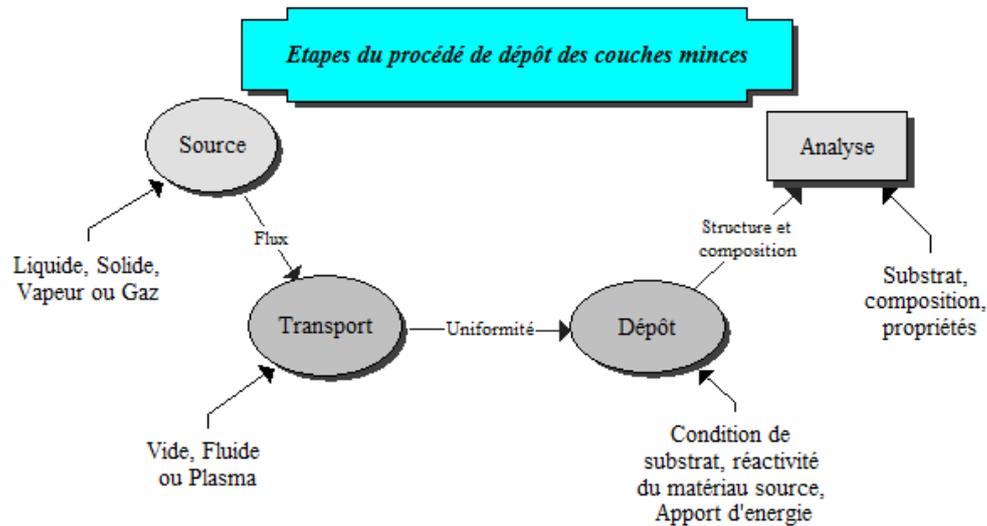


Figure II-5 : Diagramme des étapes du procédé de fabrication de couches minces [26].

- **La source** qui constitue le matériau de base du film mince à élaborer peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz. Lorsque le matériau est solide son transport vers le substrat s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé par évaporation thermique, canon à électrons, ablation laser ou par des ions positifs "pulvérisation". L'ensemble de ces méthodes est classé sous le nom de dépôt physique en phase vapeur PVD (physical vapor deposition).

La source solide peut être occasionnellement transformée en vapeur par voie chimique. Dans d'autre cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées. Les procédés qui utilisent, comme matériau de base, les gaz, les liquides évaporés ou solides évaporés par voie chimique sont connus sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur. CVD (Chemical vapor deposition).

- **Le transport :** Dans l'étape de transport, l'uniformité du flux des espèces qui arrivent sur la surface du substrat est un élément important, plusieurs facteurs peuvent affecter cette uniformité et dépendent du milieu dans lequel s'effectue le transport, un vide poussé ou un fluide "principalement des gaz ". Dans le cas d'un vide poussé, les molécules, provenant de la source et allant vers le substrat, traversent le milieu selon des lignes droites, tandis que dans un milieu fluide

elles subissent plusieurs collisions au cours de leurs transports. Dans le vide, l'uniformité du flux qui arrive sur le substrat est déterminée par la géométrie, tandis que dans un fluide il est déterminé par le débit du gaz et par la diffusion des molécules de la source dans les autres gaz présents.

Souvent, les procédés qui utilisent un vide poussé sont équivalents aux procédés PVD alors que ceux qui utilisent un débit fluide sont des procédés CVD.

Cette définition n'est pas toujours confirmée.

Il existe plusieurs procédés de dépôt physique en phase vapeur qui opèrent dans un vide poussé, d'autres, comme l'ablation laser et la pulvérisation opèrent souvent à des grandes pressions caractéristiques du fluide. De la même manière on trouve que la majorité des procédés de dépôts par CVD opèrent à des pressions modérées.

Plusieurs procédés de dépôt de couches minces utilisent un milieu plasma.

En effet, la grande quantité d'énergie contenue dans ce milieu permet, à faible température, l'activation de la formation des couches. La pression de travail d'un plasma peut être celle d'un fluide.

➤ **Le dépôt** : La troisième étape dans les procédés d'élaboration des films minces est le dépôt du film sur la surface du substrat. Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence.

Le comportement de déposition est déterminé par les facteurs source, transport et aussi par les trois principales conditions de la surface du substrat.

Ces dernières sont l'état de surface "Rugosité, niveau de contamination, potentiel chimique avec le matériau qui arrive", la réactivité du matériau arrivant sur cette surface " Coefficient de collage" et l'énergie déposée sur la surface " température de substrat, Photons, Ions positifs"[25].

➤ **L'analyse** : La dernière étape dans le processus de fabrication est la nécessité de l'analyse du film obtenu. Le premier niveau de contrôle du matériau consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes. Si les résultats de l'analyse sont insuffisants, il est indispensable de recourir à des expériences particulières qui permettent de lever les éventuelles ambiguïtés d'un processus donné [24].

II-1-5 Techniques de déposition des couches minces

Les principales méthodologies de fabrication utilisées par les fabricants de composants électroniques actifs ou passifs font appel à des procédures physiques de dépôt du matériau sur un substrat initialement dépourvu de dépôt.

En pratique on peut distinguer deux grandes familles de méthodes, celles qui font appel à un gaz porteur pour déplacer le matériau à déposer d'un récipient au substrat et qui s'apparentent aux techniques de diffusion utilisées dans la fabrication des composants actifs, et celles qui impliquent un environnement à pression très réduite et dans lesquelles le matériau à déposer sera véhiculé grâce à une impulsion initiale de nature thermique ou mécanique [26].

Techniques générales pour déposer une couche mince			
Procédé physique (PVD)		Procédé chimique (CVD)	
En milieu vide Poussé	En milieu plasma	En milieu de gaz réactif	En milieu liquide
Evaporation sous vide	Pulvérisation cathodique	Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	- Spray pyrolyse - Déposition par bain chimique

Tableau II-1 : Classification des procédés de dépôt de couches minces [33].

II-2 : Quelques méthodes de dépôt des couches minces de ZnO

Les techniques permettant de produire des matériaux en couches minces sont très nombreuses dues à la diversité des applications de ce matériau [27,28].

Les couches minces peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques. Par voie liquide, les techniques les plus fréquentes sont : le dépôt chimique en solution, l'électro-dépôt par synthèse électrochimique, la voie sol-gel.

Par voie vapeur, on distingue les méthodes physiques « PVD » et les méthodes chimiques « CVD » [27].

II-2-1 Dépôt chimiques en phase vapeur (CVD) :

Le principe du dépôt par CVD est très proche de celui du spray pyrolyse.

Le dépôt est réalisé grâce à une réaction chimique initiée par des précurseurs gazeux dans un réacteur sous vide.

La réaction est activée par la température du substrat. Pour que les réactions chimiques voulues puissent avoir lieu, le substrat doit être chauffé à une température comprise, selon le matériau déposé, entre 500°C et 2000°C.

Les méthodes par CVD permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont :

- ✓ Le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique ou à basse pression.
- ✓ Le dépôt par pyrolyse d'aérosol, appelée aussi « spray pyrolysis » à partir de solutions aqueuses ou alcooliques d'un sel de zinc ; cette technique est très employée surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale [27].

* Le dépôt par couche atomique (ALD), ou epitaxiée (ALE) et la photo-ALE [23].

* Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [28,29,34], la photo-CVD, et récemment le dépôt électrophorèse pour les films « nanofils » de ZnO.

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence. Cependant ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et celui d'avoir une température de réaction souvent élevée [31].

Méthodes de CVD	Domaine de température
- Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [34].	Inférieure à 400°C du gaz [31,29].
- Le dépôt chimique en phase vapeur assistés par laser LCVD	500-2500°C (du substrat) [31,29].
-Le dépôt chimique en phase vapeur à pression atmosphérique (APCVD)	400-1100°C (du substrat) [31,29].
-Dépôt photo chimique en phase vapeur (photo-CVD)	Inférieur à 300°C [31,29].
-Le dépôt chimique en phase vapeur à basse pression (LPCVD) [34]	température de dépôt autour de 550°C
-L'organométalliques (MOCVD) [34]	300°C -800 °C [23].
-Le dépôt chimique en phase vapeur, assistés par filament chaud (Hot-wire CVD)	1625°C - 2027°C (du filament)

Tableau II-2 : Les méthodes de CVD et domaine de température.

II-2-1- 1 : Les Systèmes de dépôt chimique en phase vapeur de CVD [28].

Tout système de dépôt par procédés CVD, quel que soit sa sophistication, comporte toujours trois parties :

- 1-Un système d'alimentation en vapeur.
- 2-Le réacteur CVD (four ou tout autre système de chauffage du substrat).
- 3-Un système de traitement des effluents gazeux.

Les réacteurs CVD se divisent en deux catégories :

a) Réacteurs à parois chaudes : Ce sont des fours conventionnels où la chambre est chauffée en même temps que le substrat. Sauf si le substrat est lui-même réactif. Le dépôt se produit sur les parois de la chambre aussi bien que sur le substrat d'où des difficultés de maintenance et de moindre efficacité.

b) Réacteurs à parois froides : seul le substrat est chauffé soit par une résistance placée à l'intérieur du support et dont les câbles d'alimentation traversent les parois de la chambre, soit, le plus souvent, par induction.

Ces réacteurs sont beaucoup plus coûteux mais ils permettent un meilleur contrôle des conditions du dépôt.

Les réacteurs CVD sont sous différentes formes ; la figure.II-6 présente un schéma électrique d'un réacteur RF-PECVD à couplage capacitif.

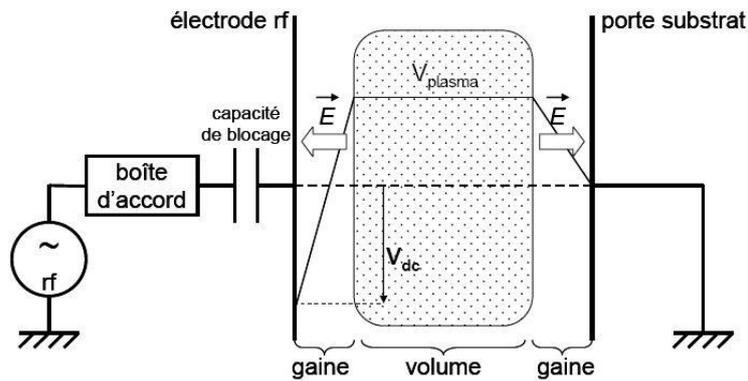


Figure II-6 : Schéma électrique d'un réacteur RF-PECVD à couplage capacitif [28]

II-2-2 : Dépôts physiques en phase vapeur (PVD) :

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes :

- ✓ La création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules).
- ✓ Le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat,
- ✓ Le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

I-2-2-1 Evaporation sous vide :

L'évaporation sous vide est une technique consiste à évaporer le matériau à déposer en le chauffant à une température supérieure à sa température de fusion [27].

Le matériau évaporé est déposé par condensation sur le substrat à recouvrir.

Les vapeurs du matériau à déposer sont obtenues en chauffant celui-ci par différents moyens : effet Joule, induction d'un champ magnétique, canon à électron, faisceau laser ou arc électrique. L'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} Pa).

D'une manière générale, les principaux problèmes rencontrés lors d'une évaporation sont :

- * la dissociation des oxydes.
- * la réaction des matériaux à évaporer dont lesquels ils sont en contacts.

* les dégazages, la décomposition et les micros explosions des matériaux à évaporer.

* la difficulté d'obtenir des couches d'alliages ayant la même composition que l'alliage de départ.

Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur. Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes.

Différentes couches minces de ZnO dopées ou non, ont été préparées avec succès par évaporation sous vide [27].

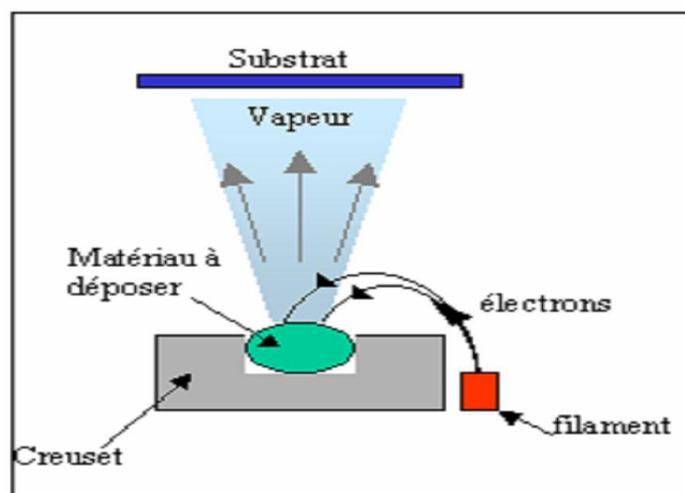


Figure II-7 : schéma conventionnel d'une évaporation thermique [38].

II-2-2-2 : Ablation laser :

Le dépôt de couche mince par ablation laser est une technique relativement récente par rapport à la plupart des autres techniques.

Le principe de ce dépôt, représenté sur la figure II-8 : est relativement simple.

Il consiste à focaliser un faisceau laser (impulsion nano - pico - ou femtoseconde pour des densités de puissance suffisamment élevées (10^8 à 10^{10} W.cm⁻²)) [52] sur une cible massive, placée dans une enceinte sous vide. Les impulsions laser permettent la vaporisation de matériaux sous forme de panache plasma. Le panache de matière ainsi éjecté perpendiculairement à la cible vient se condenser sur un substrat placé en vis-à-vis pour former un revêtement [6,32].

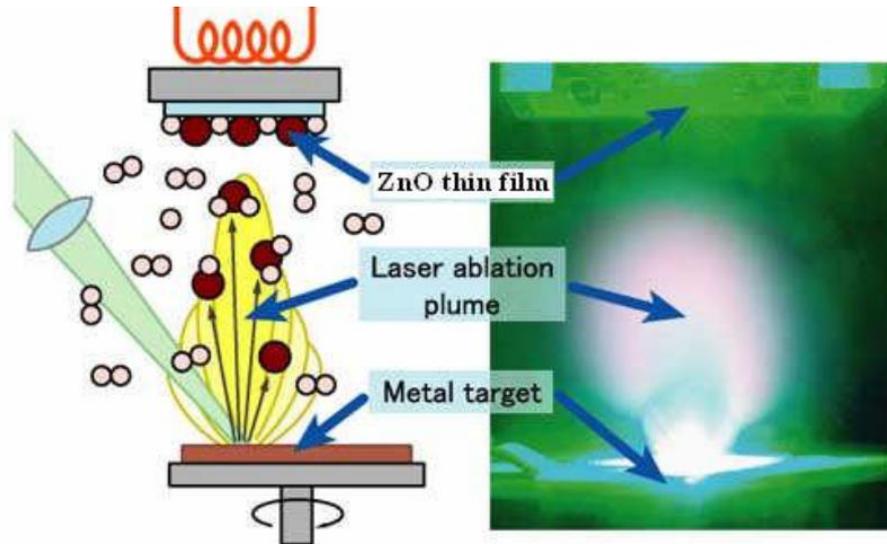


Figure II-8 : Principe du dépôt de couches minces par ablation laser [27,38].

II-2-2-3 : Pulvérisation cathodique :

Cette technique consiste à bombarder une cible servant de cathode avec des ions (généralement d'argon), d'énergie suffisante afin de lui arracher ses atomes.

Les ions sont produits dans un plasma par application d'une décharge électrique en mode continu ou en mode radiofréquence (RF). Le procédé RF est utilisé surtout pour pulvériser les matériaux isolants, car ceux-ci ne peuvent pas écouler les charges électriques apportées par les ions : pendant l'alternance négative, les ions sont attirés pour pulvériser la cible alors que pendant l'alternance positive les électrons vont la décharger. Les éléments de la cible, ainsi arrachés, vont être déposés sur le substrat [52].

Cette technique est intéressante car elle permet de déposer quasiment tous les matériaux. En pulvérisation cathodique, nous distinguons la pulvérisation simple et la pulvérisation réactive. Dans la pulvérisation simple l'atmosphère de la décharge est chimiquement neutre, c'est-à-dire que l'on produit un vide de l'ordre de 10^{-6} torrs.

De l'argon est ensuite injecté pour créer le plasma, dans le cas de la pulvérisation réactive, l'atmosphère du plasma est réactive, c'est-à-dire que l'on produit une certaine quantité de gaz réactif avec l'argon, par exemple de l'oxygène O_2 ou de l'azote N_2 [52]. Il existe différents types de systèmes de pulvérisation cathodique, suivant le mode de création du plasma ou la nature de la cible (conductrice ou isolant). Il est également possible d'améliorer le rendement de

pulvérisation et de dépôt par l'utilisation d'un champ magnétique (procédé magnétron). Les systèmes de pulvérisation cathodique bénéficient d'une très grande popularité en milieu industriel puisqu'ils permettent la réalisation des films minces de grandes surfaces. C'est actuellement la méthode de dépôt la plus couramment utilisée dans le milieu industriel pour le dépôt de métaux [27].

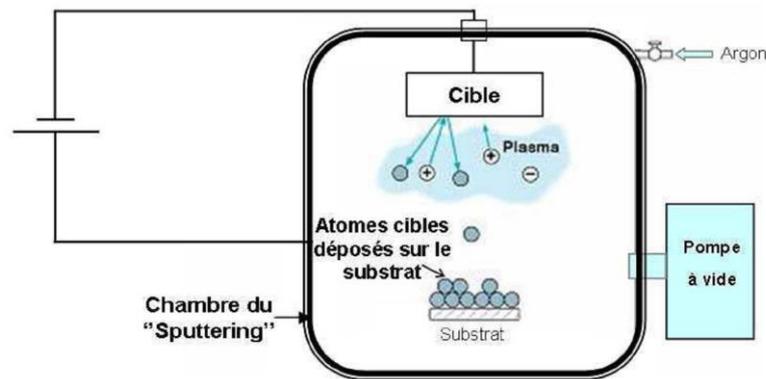


Figure II-9 : Schéma de base de la technique de pulvérisation cathodique "Sputtering" [6].

II- 3 : Quelques applications de ZnO en couches mince

II- 3-1 : Application aux photopiles solaires

Les progrès réalisés durant ces dernières années dans la filière des photopiles solaires en couches minces à base de ZnO sont remarquables. La structure de base d'une cellule solaire est montrée sur la figure I.10. Elle est composée d'un empilement de couches déposées comme suit :

- ✓ Une électrode transparente et conductrice d' I.T.O (oxyde d'indium dopé à l'étain) est déposée sur un substrat de verre utilisé comme contact.
- ✓ Une couche de ZnO non dopée ou dopée à l'aluminium ou à l'indium est déposée sur la couche d' I.T.O. Pour former la jonction, le CuInSe₂ est déposée en deux étapes : une première couche, R1, de grande résistivité (10 Ω.cm) et d'épaisseur (1 à 1,5 μm) formant l'hétérojonction avec la couche mince de CdS, et une deuxième couche, R2, de faible résistivité (10⁻¹ Ω cm) et d'épaisseur (0,8 à 1 μm) permettant la prise de contact. Par rapport à la photopile type CdS/CuInSe₂, l'introduction du ZnO permet un élargissement de la fenêtre de capture. Ceci va permettre un accroissement du courant de court-circuit. L'augmentation du photocourant provient du fait que le ZnO transmet des photons dont les longueurs

d'ondes sont comprises entre 380 et 520 nm jusqu'au CuInSe₂ alors que normalement ils sont absorbés dans le CdS plus épais, le ZnO réduit les pertes par réflexion au-delà du spectre visible.

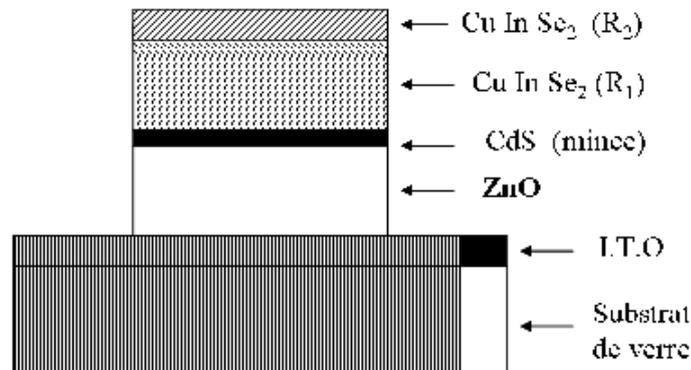


Figure II-10 : Coupe d'une photopile solaire [14,20,].

Plusieurs facteurs limitent le photocourant comme ; les réflexions optiques, l'absorption optique non désirée dans la couche frontale, l'absorption optique incomplète dans la couche absorbante, et la collecte incomplète des porteurs minoritaires.

Pour y remédier, il faudrait :

- améliorer la structure et la conductivité de la couche frontale transparente de ZnO afin de réduire les pertes par réflexions et par absorption plasma.
- réduire l'épaisseur de la couche absorbante de CuInSe₂.
- utiliser un réflecteur arrière qui susciterait l'absorption de photons dans la région active du composant et améliorer la durée de vie des porteurs minoritaires et/ou utiliser des miroirs pour les porteurs minoritaires, pour augmenter la réponse vers les grandes longueurs d'ondes [14].

II-3-2 : Applications optoélectroniques

Depuis plusieurs années, un effort important a été développé dans les domaines des applications des semiconducteurs à large bande interdite tel que le ZnO en optoélectronique. Les principaux objectifs sont la réalisation de détecteurs ultraviolets et la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV.

Cependant, l'enjeu du développement des émetteurs bleus est considérable puisque l'émission bleue est le dernier élément nécessaire à la reconstitution de la

lumière blanche. Les films de ZnO peuvent alors trouver des applications dans les affiches couleurs sur écrans plats. D'autres parts, le développement de lasers bleus et UV permet de réduire la longueur d'onde du faisceau émis, et donc le stockage de données en grande densité [14].

II-3-3 : Applications piézoélectriques

La piézoélectricité, découverte en 1817 par l'abbé Rene Just Hauy, est la propriété que possèdent certains matériaux à se polariser électriquement sous l'action d'une force mécanique (effet direct) et, réciproquement, de se déformer lorsqu'on leur applique un champ électrique (effet inverse).

L'oxyde de zinc (ZnO) présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs.

Cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non Centrosymétriques, ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes.

Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition du moment dipolaire.

Cette polarisation se propage dans tout le cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement, lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal.

La piézoélectricité du ZnO a été étudiée et a trouvé différents domaines d'applications, entre autres, les dispositifs à onde acoustique [15].

II-3-4 : Diodes électroluminescentes LED

Dans le domaine des diodes électroluminescentes (LED), l'oxyde de zinc est un candidat intéressant grâce à sa valeur de gap de 367 nm qui se situe dans l'UV et permettrait l'obtention de diodes émettant dans le domaine UV. Grâce à l'énergie de son premier exciton de 60 MeV, valeur bien supérieure à l'agitation thermique à 25°C qui est voisine de 25 MeV, il est possible d'envisager la fabrication d'un laser solide émettant dans l'UV et fonctionnant à température ambiante. La possibilité de générer de la lumière laser à partir de nanofils de ZnO permet également d'envisager la réalisation de nanolaser. La possibilité de doper

le ZnO par d'autres éléments tels que Mg permet de moduler la valeur du gap et ainsi obtenir des lasers ou des diodes avec des valeurs de gap prédéfinies [15].

II-3-5 : Photocatalyseurs [18]

La photocatalyse est utilisée en général pour la purification de l'air et le traitement de l'eau. Elle est aussi utilisée dans la décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles), l'élimination des odeurs et le revêtement auto-nettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments).

La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur. Son principe inclut trois étapes :

- i) Production de paires-électron/lacune positive. Lorsque le photocatalyseur est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite, un électron peut passer de la bande de valence à une orbitale vacante de la bande de conduction. Il y a alors la création d'un trou dans la bande de valence et la libération d'un électron dans la bande de conduction.
- ii) Séparation des électrons et des lacunes. La durée de vie des paires électrons lacunes est courte et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Pour que la photocatalyse soit efficace, il faut que la recombinaison soit évitée. Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires.
- iii) Réactions d'oxydation et de réduction. Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ces sont les réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution.

Le photocatalyseur est au cœur du processus. Plusieurs semi-conducteurs ont une largeur de la bande interdite suffisante pour permettre la photocatalyse comme par exemple TiO₂, ZnO, ZnS et SnO₂ [18].

II-3-6 : Varistances

La varistance est un composant dont la résistance varie avec la tension appliquée. Elle est placée entre l'alimentation et l'installation électrique d'une maison. Elle est utilisée pour la protection contre les surtensions. Des varistances à base d'oxyde de zinc ou des éclateurs sont commercialisées comme parafoudres.

Ils permettent d'écouler les courants de foudre.

Le fort non linéarité du parafoudre ZnO fait qu'une forte variation de courant provoque une faible variation de tension. Par exemple, lorsque le courant est multiplié par 10^7 , la tension n'est multipliée que par 1,8. Ainsi, en 1989 sur 15000 parafoudres de ce type installés par EDF, après dix-huit mois d'expérimentation, seules deux défaillances ont été constatées ; et les caractéristiques, vérifiées par des essais, n'avaient pas varié [21].

II-3-7 : Capteurs de gaz

Les oxydes métalliques tels que SnO_2 , In_2O_3 ou ZnO sont des semi-conducteurs à grand gap dont la conductivité dépend fortement de la nature du gaz environnement. Ainsi la présence d'un gaz réducteur (CO, hydrocarbures, H_2 ...) va entraîner une augmentation de la conductivité de l'oxyde métallique alors que la présence d'un gaz oxydant se traduira par un comportement inverse. Le seuil de détection, la reproductibilité, la stabilité dans le temps sont étroitement liés aux matériaux employés, qu'il s'agisse de leur composition, de leur morphologie ou de leur état de surface. On citera à titre d'exemple quelques références bibliographiques relatives à l'utilisation de couches sensibles de capteurs de gaz à base de ZnO pour la détection du dioxyde d'azote ou du monoxyde de carbone [21].

II-3-8 : Protection UV

Son aptitude à absorber la lumière UV fait de l'oxyde de zinc un candidat de choix pour les crèmes solaires. Beaucoup de matériaux de type oxyde métallique sont employés dans la formulation de produits à usage cosmétique (crème, fond de teint, vernis à ongle...), curatif (produits hygiène et soin) ou préventif (crème solaire). L'oxyde de zinc (ZnO) et le dioxyde de titane (TiO_2) sont utilisés dans les crèmes solaires.

Cependant, pour la majorité des applications industrielles, des contraintes de transparence sont imposées : le matériau ne doit pas absorber dans le visible.

Un tel matériau peut alors être transparent ou blanc selon sa morphologie et le milieu dans lequel il est dispersé. Tout dépend de son indice de réfraction et de sa granulométrie. En effet un matériau n'absorbant pas dans le visible, peut néanmoins présenter une coloration blanche par diffusion en raison d'un indice de réfraction dans le visible trop élevé ou des particules trop larges. Il en va ainsi de la grande majorité des absorbeurs UV actuels (TiO_2 et ZnO) qui ne sont, en fait,

que des pigments blancs dont l'application première à été détournée. Des films minces de ZnO de bonnes conductivités et possédant une forte transparence dans le visible ont été utilisés comme électrode transparente pour des cellules solaires [21].

Conclusion :

Dans ce deuxième chapitre, nous avons exposé les étapes de formation et de croissance d'une couche ainsi que les applications des couches mince en ZnO.

Les couches minces peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques.

Chapitre III

Dopage par implantation ionique

Introduction :

Le dopage des semi-conducteurs est un élément clef pour la fabrication des composants électroniques. En effet, un semi-conducteur pur (intrinsèque) est quasiment un isolant à la température ambiante, avec une bande de valence presque entièrement pleine, et une bande de conduction presque entièrement vide.

A titre d'exemple, la densité intrinsèque de porteurs libres dans le silicium est seulement de l'ordre de 10^{10} cm^{-3} à 300 K. Les propriétés électroniques intéressantes sont donc liées à la possibilité de "doper" le matériau par l'introduction d'impuretés adéquates (les dopants) permettant d'introduire des porteurs libres [40].

III-1 : Le dopage type N et type P

Le dopage est l'action qui consiste à rendre un semi-conducteur extrinsèque.

Par extension, ce terme qualifie également l'existence d'une concentration d'atomes étrangers : on parle de dopage de **type N**. On donne le nom d'impuretés aux atomes étrangers introduits dans la maille cristalline. Dans le cas d'un semi-conducteur extrinsèque de **type N**, les impuretés sont appelées donneurs car chacune d'entre elles donne un électron libre [41].

La technique du dopage augmente la densité des porteurs à l'intérieur du matériau semi-conducteur. Si elle augmente la densité d'électrons, il s'agit d'un dopage de type N. Si elle augmente celle des trous, il s'agit d'un dopage de type P [20,43].

Afin de comprendre comment un tel dopage s'effectue, considérons le cas du silicium (Si). Les atomes de Si ont quatre électrons de valence, chacun étant lié à un atome Si voisin par une liaison covalente. Si un atome ayant cinq électrons de valence, comme ceux du groupe V (VA) de la table périodique (par exemple, le phosphore (P), l'arsenic (As) ou l'antimoine (Sb)), est incorporé dans le réseau cristallin, alors cet atome présentera quatre liaisons covalentes et un électron libre.

Cet électron, qui n'est pas un électron de liaison, n'est que faiblement lié à l'atome et peut être facilement excité vers la bande de conduction.

Aux températures ordinaires, quasiment tous ces électrons le sont. Comme l'excitation de ces électrons ne conduit pas à la formation de trous dans ce genre

de matériau, le nombre d'électrons dépasse de loin le nombre de trous. Les électrons sont des porteurs majoritaires et les trous des porteurs minoritaires. Et parce que les atomes à cinq électrons ont un électron supplémentaire à « donner », ils sont appelés atomes donneurs. Les matériaux ainsi formés sont appelés semi-conducteurs de type N parce qu'ils contiennent un excès d'électrons négativement chargés.

Les semi-conducteurs de **type P** sont également des semi-conducteurs extrinsèques. Le but d'un dopage P est de créer un excès de trous. Dans ce cas, un atome trivalent, généralement un atome de Bore, est substitué à un atome de silicium dans le réseau cristallin. En conséquence, il manque un électron pour l'une des quatre liaisons covalentes des atomes de silicium adjacents, et l'atome peut accepter un électron pour compléter cette quatrième liaison, formant ainsi un trou.

Quand le dopage est suffisant, le nombre de trous dépasse de loin le nombre d'électrons. Les trous sont alors des porteurs majoritaires et les électrons des porteurs minoritaires sont appelés accepteurs.

- ✓ le dopage de **type N**, consiste à produire un excès d'électrons, qui sont négativement chargés [53].
- ✓ le dopage de **type P**, consiste à produire une carence en électrons, donc un excès de trous, considérés comme positivement chargés [53].

Les schémas suivants présentent des exemples de dopage du Silicium respectivement par du Phosphore (dopage N) et du Bore (dopage P). Dans le cas du phosphore (à gauche), un électron supplémentaire est amené. Dans le cas du Bore (à droite), il manque un électron ; c'est donc un trou d'électron qui est amené.

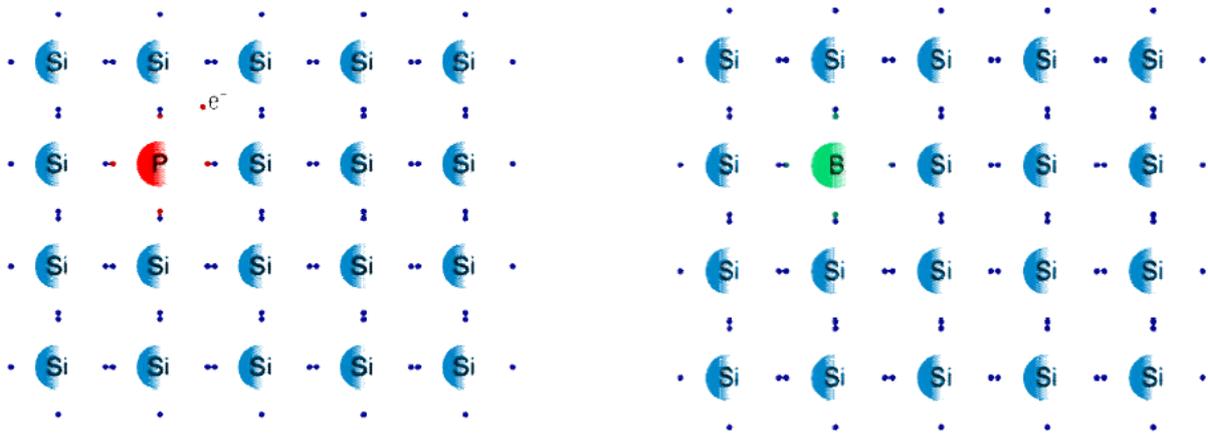


Figure III-1 : Dopage du silicium par du Phosphore (N) et du Bore (P) [20].

III-2 : Le dopage de ZnO

Le dopage p de ZnO reste pour l'instant le verrou technologique majeur de la filière visant à réaliser des dispositifs électroluminescents avec des structures intégralement réalisées à base de ZnO. Plusieurs raisons sont invoquées pour expliquer les difficultés d'obtenir un dopage et une conductivité de type P :

* Les phénomènes d'auto-compensation des accepteurs par des défauts natifs de type N qui possèdent une faible énergie de formation tels que le Zinc interstitiel (Zn_i) ou la lacune d'oxygène (V_o).

*La présence d'impuretés résiduelles de type donneur en concentrations importantes liées aux procédés de croissance du ZnO et de la métallurgie du zinc, qui peuvent induire des niveaux donneurs proches de la bande de conduction du ZnO, tels que l'hydrogène (H), l'aluminium (Al), le lithium (Li) ou le gallium (Ga).

* La faible solubilité des dopants potentiels est également une difficulté supplémentaire à la formation d'une quantité suffisante d'accepteurs permettant d'obtenir une conductivité de type P surtout lorsque le matériau présente un dopage résiduel important de type N.

* La grande énergie d'ionisation de la plupart des dopants potentiels est également un problème puisque qu'elle limite la quantité de porteurs libres (trous) à la température d'utilisation du dispositif, et donc la conductivité des échantillons.

III-2-1 : Dopage de type p du ZnO par substitution [49]

La méthode la plus simple pour créer un niveau accepteur dans la bande interdite du ZnO, consiste à substituer le cation (Zn^{2+}) de la colonne II par une

impureté de la colonne I, ou à substituer l'anion (O^{2-}) de la colonne V I par une impureté de la colonne V (figure III-2).

Ainsi, on introduit un atome au sein du réseau cristallin qui possède un électron périphérique en moins par rapport à l'atome auquel il se substitue. Il y a alors une réorganisation locale des électrons de valence et formation d'un trou autour de cet atome « accepteur », qui est capable de recevoir un électron supplémentaire provenant de la bande de valence.

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

Le tableau périodique des éléments est présenté avec les groupes et périodes indiqués. Les éléments suivants sont colorés pour indiquer leur utilisation potentielle en tant que dopants accepteurs :

- Colonnes IA et IIA :** H (magenta), Li (magenta), Na (magenta), K (magenta), Rb (magenta), Cs (magenta), Fr (magenta).
- Colonne VA :** N (cyan), P (cyan), As (cyan), Sb (cyan), Bi (cyan).
- Colonne VB :** V (cyan), Nb (cyan), Ta (cyan).
- Colonne VIA :** O (jaune), S (jaune), Se (jaune), Te (jaune), Po (jaune).
- Colonne VIIA :** F (jaune), Cl (jaune), Br (jaune), I (jaune), At (jaune).
- Colonne VIII (autres) :** Cu (magenta), Ag (magenta), Au (magenta).
- Colonne IIB :** Zn (jaune).
- Colonne IIIA :** Ga (jaune), In (jaune), Tl (jaune).
- Colonne IVA :** Si (jaune), Ge (jaune), Sn (jaune), Pb (jaune).
- Colonne VA (autres) :** B (jaune), Al (jaune), Ga (jaune), In (jaune), Tl (jaune).
- Colonne VIA (autres) :** C (jaune), Si (jaune), Ge (jaune), Sn (jaune), Pb (jaune).
- Colonne VIIA (autres) :** N (cyan), P (cyan), As (cyan), Sb (cyan), Bi (cyan).
- Colonne VIII (autres) :** Cr (cyan), Mo (cyan), W (cyan).
- Colonne IIB (autres) :** Zn (jaune).
- Colonne IIIA (autres) :** Ga (jaune), In (jaune), Tl (jaune).
- Colonne IVA (autres) :** Si (jaune), Ge (jaune), Sn (jaune), Pb (jaune).
- Colonne VA (autres) :** N (cyan), P (cyan), As (cyan), Sb (cyan), Bi (cyan).
- Colonne VIA (autres) :** O (jaune), S (jaune), Se (jaune), Te (jaune), Po (jaune).
- Colonne VIIA (autres) :** F (jaune), Cl (jaune), Br (jaune), I (jaune), At (jaune).
- Colonne VIII (autres) :** Cu (magenta), Ag (magenta), Au (magenta).
- Colonne IIB (autres) :** Zn (jaune).
- Colonne IIIA (autres) :** Ga (jaune), In (jaune), Tl (jaune).
- Colonne IVA (autres) :** Si (jaune), Ge (jaune), Sn (jaune), Pb (jaune).
- Colonne VA (autres) :** N (cyan), P (cyan), As (cyan), Sb (cyan), Bi (cyan).
- Colonne VIA (autres) :** O (jaune), S (jaune), Se (jaune), Te (jaune), Po (jaune).
- Colonne VIIA (autres) :** F (jaune), Cl (jaune), Br (jaune), I (jaune), At (jaune).
- Colonne VIII (autres) :** Cr (cyan), Mo (cyan), W (cyan).
- Colonne IIB (autres) :** Zn (jaune).
- Colonne IIIA (autres) :** Ga (jaune), In (jaune), Tl (jaune).
- Colonne IVA (autres) :** Si (jaune), Ge (jaune), Sn (jaune), Pb (jaune).
- Colonne VA (autres) :** N (cyan), P (cyan), As (cyan), Sb (cyan), Bi (cyan).
- Colonne VIA (autres) :** O (jaune), S (jaune), Se (jaune), Te (jaune), Po (jaune).
- Colonne VIIA (autres) :** F (jaune), Cl (jaune), Br (jaune), I (jaune), At (jaune).
- Colonne VIII (autres) :** Cu (magenta), Ag (magenta), Au (magenta).
- Colonne IIB (autres) :** Zn (jaune).
- Colonne IIIA (autres) :** Ga (jaune), In (jaune), Tl (jaune).
- Colonne IVA (autres) :** Si (jaune), Ge (jaune), Sn (jaune), Pb (jaune).
- Colonne VA (autres) :** N (cyan), P (cyan), As (cyan), Sb (cyan), Bi (cyan).
- Colonne VIA (autres) :** O (jaune), S (jaune), Se (jaune), Te (jaune), Po (jaune).
- Colonne VIIA (autres) :** F (jaune), Cl (jaune), Br (jaune), I (jaune), At (jaune).

Figure III-2 : Éléments du tableau périodique qui peuvent conduire à la création de défauts de type accepteurs dans le ZnO (jaune), par substitution de l'oxygène (cyan) ou du zinc (magenta) [49].

On peut alors envisager les candidats suivants pour la substitution de l'anion O^{2-} [49] :

- Colonne VA :
- Azote (N)
- Phosphore (P)
- Arsenic (As)
- Antimoine (Sb)
- Bismuth (Bi)
- Colonne VB:
- Vanadium (V)
- Niobium (Nb)

– Tantale (Ta)

Et pour la substitution du cation Zn^{+2} :

– Colonne IA :

– Hydrogène (H)

– Lithium (Li)

– Sodium (Na)

– Potassium (K)

– Rubidium (Rb)

– Césium (Cs)

– Colonne IB :

– Cuivre (Cu)

– Argent (Ag)

– Or (Au)

III-3 : L'implantation ionique [40]

III-3-1 : Principe de l'implantation ionique

L'implantation ionique est un procédé inventé à la fin des années 1940 par William Shockley.

Cette technique consiste à implanter des ions dans un matériau cible afin de modifier ses propriétés. Initialement développée pour doper les semi-conducteurs, c'est au cours des années 1970 que l'implantation ionique a été détournée de son utilisation initiale pour améliorer les propriétés des métaux et des polymères.

Le principal intérêt de cette technique est qu'elle permet de s'affranchir des lois de la thermodynamique et de former de nouvelles phases métastables qu'il aurait été impossible de former par les moyens de traitement de surfaces conventionnels. Ces nouvelles phases induisent une modification des propriétés du matériau implanté. Ainsi, il est possible d'augmenter la résistance à la corrosion, de réduire le coefficient de frottement ou d'augmenter la dureté et la résistance à l'usure d'un matériau. En raison du grand nombre de nouvelles propriétés qu'il est potentiellement possible d'obtenir, l'industrie nucléaire et l'aéronautique ont été les premiers secteurs à s'être intéressés à cette technologie.

Actuellement, de nombreux autres secteurs y ont recours pour améliorer leurs produits : biomédical, outillage, automobile...

III-3-2 : Implanter [51]

L'implanteur est en pratique un accélérateur d'ions. Il est composé des parties suivantes visibles sur la figure III-3 :

- génération des ions à partir d'une source solide, liquide ou gazeuse dans un plasma excité à 25kV.

- sélection des ions par champ magnétique effectuant le tri par le rapport masse sur charge.

- accélération des ions à l'énergie d'implantation souhaitée.

- mise en forme du faisceau d'ions par des lentilles électrostatiques.

- dispositif de balayage en x et y afin d'implanter de façon uniforme les plaquettes. Les fréquences de balayage sont telles qu'il y ait en permanence glissement de la courbe de Lissajous associée.

Déviation du faisceau pour éliminer les ions neutralisés sur le parcours et qui ne pourraient être dénombrés.

- chambre d'implantation.

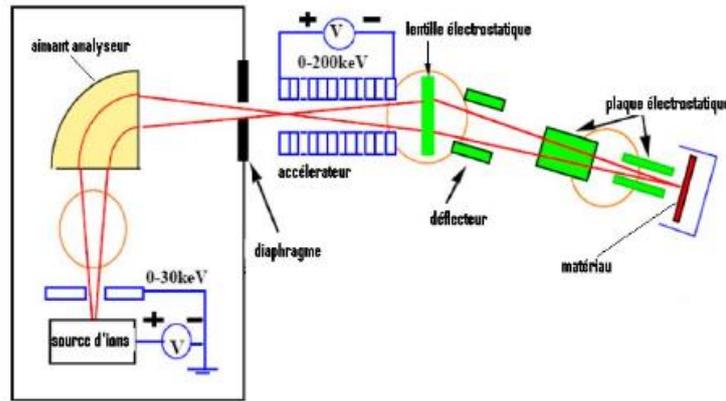


Figure III-3 : Schéma d'un implantateur utilisé dans l'industrie de la microélectronique [58].

III-3-3 : Principe étape du procédé de l'implantation ionique :

Lors de l'implantation, un phénomène peut être important : la pulvérisation.

Sous l'effet des collisions élastiques, des atomes de la surface du matériau cible peuvent être éjectés dans le vide, créant un phénomène d'érosion. Selon la nature et l'énergie des ions implantés, ce phénomène peut être plus ou moins accentué, et induire une modification du profil de concentration.

Les principales étapes du procédé de l'implantation ionique sont [40] :

- **L'ionisation** : l'élément à implanter est introduit (généralement sous forme gazeuse) dans une chambre d'ionisation. La technique la plus répandue pour ioniser le gaz consiste à émettre des électrons grâce à un filament. Ceux-ci vont entrer en collision avec les atomes du gaz et les ioniser, ce qui créera un plasma, c'est-à-dire un gaz ionisé électriquement neutre et constitué de molécules, d'atomes, d'ions et d'électrons. Le plasma obtenu peut, dans certains cas, être confiné magnétiquement à l'aide d'aimants permanents ou d'électro-aimants.

- **L'extraction et l'accélération** : un champ électrique permet d'extraire les ions de la source et de les accélérer vers le matériau cible. La majorité des implantateurs utilisent également un séparateur de masse afin de sélectionner un seul type d'ion à implanter.

- **L'implantation** : les ions pénètrent le matériau cible et perdent progressivement leur énergie cinétique jusqu'à immobilisation. Cette implantation va induire des modifications structurales dans le matériau cible, ce qui va modifier les propriétés de celui-ci.

Lors de l'implantation, différentes interactions entre les ions implantés et le matériau cible ont lieu (Figure III-4). Au début de leur parcours dans le matériau cible, les ions implantés, en raison de leur énergie cinétique élevée, vont avoir une trajectoire quasiment rectiligne. Ils vont perdre progressivement de l'énergie en interagissant avec les électrons du matériau cible (on parle alors de collisions inélastiques). Une fois que les ions implantés ont perdu la majeure partie de leur énergie et de leur vitesse, ceux-ci vont alors interagir avec les atomes par collisions élastiques. Dans ce cas, le ralentissement des ions implantés est très important et ceux-ci changent de trajectoire à chaque collision. Lors du choc entre un ion implanté et un atome du matériau cible, l'atome se déplace et peut à son tour entrer en collision avec d'autres atomes (sous réserve que l'ion implanté ait transmis suffisamment d'énergie à cet atome). On parle alors d'un phénomène de cascade.

Selon le champ électrique appliqué lors de l'accélération des ions, ceux-ci vont s'implanter plus ou moins profondément dans le matériau, avec une concentration en profondeur qui suit une distribution Gaussienne centrée autour d'une distance de parcours moyen R_p (Projected Range).

La figure (III.4) montre schématiquement les diverses interactions quand des ions incidents énergétiques viennent frapper de la matière.

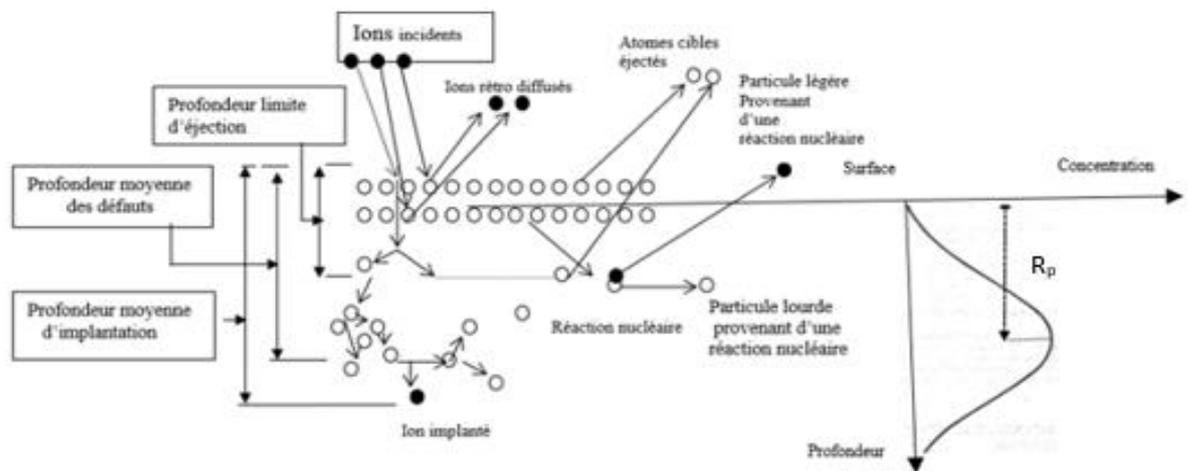


Figure III-4 : Phénomènes d'interaction ions/matière lors d'une implantation et profil de concentration associé [40,45, 48].

L'implantation ionique est concernée par la gamme d'énergie d'ions incidents de quelques eV jusqu'aux MeV. En dehors de cette gamme, d'autres applications des interactions ion-matière sont possibles (figure III-5) tel que dépôt de films, chimie des plasmas, érosion ionique, physique nucléaire.

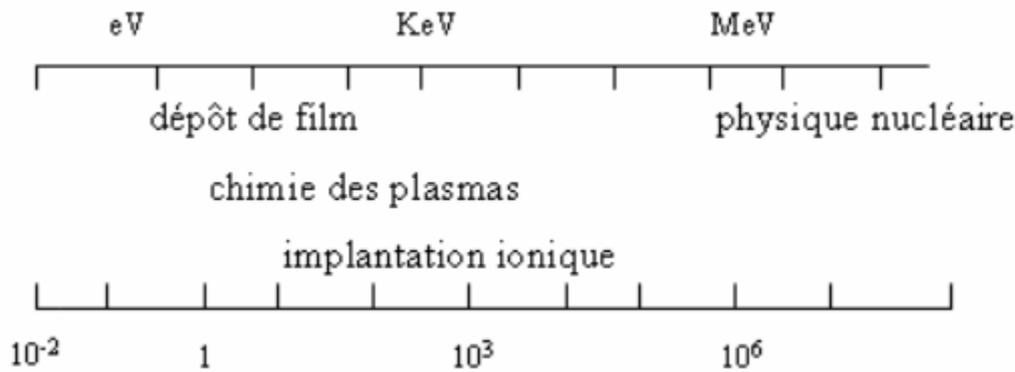


Figure III-5 : Applications des interactions ion-matière [45]

L'implantation ionique est caractérisée par [45] :

La distribution des ions dans le substrat, Les défauts créent par l'implantation dans le substrat, L'implantation ionique trouve de nombreuses applications dans divers domaines de la science des matériaux :

Fabrication de guides de lumière, de mémoires à bulles, de circuits intégrés ou de pièces aux propriétés mécaniques spécifiques.

Le choix de cette technique est basé sur les différents avantages qu'elle offre :

L'implantation se réalise à plus basse température que la diffusion, La possibilité de contrôle de la dose d'ions introduits par le choix de l'énergie du faisceau et de la dose.

L'énergie des ions permet de pouvoir contrôler la profondeur d'implantation et de déterminer l'épaisseur du substrat modifié.

La possibilité de traiter tous genres de matériaux (isolants, semi-conducteurs et conducteurs).

La possibilité de ne traiter qu'une partie du matériau (en cachant l'autre par un masque).

La possibilité d'effectuer un traitement de surface qui n'affecte pas les propriétés et la composition du matériau en volume.

III-3-4 : Avantages et limites [48,50]

L'implantation ionique présente de nombreux avantages :

- Conservation des propriétés du matériau cible sous la zone implantée.
- elle peut s'appliquer dans n'importe quel type de substrat et à n'importe quel type d'impureté.
- c'est une méthode de dopage sélectif, c'est-à-dire qu'il est possible de doper des zones extrêmement réduites à la surface d'une plaquette.
- c'est une méthode qui permet le contrôle très précis du profil de concentration du dopant dans la cible par simple réglage du courant et énergie des ions.
- C'est une technique très rapide (par exemple : l'implantation d'une plaquette de Si, par une dose modérée, ne dure que 6 secondes approximativement).
- Des profils complexes peuvent être obtenus par implantations à différentes énergies.
- Conservation des dimensions géométriques.
- Création de nouveaux composés à température ambiante (nitrure de titane, carbure de titane par exemple).
- Procédé athermique.
- Tous les matériaux peuvent être traités (mêmes les isolants en évacuant les charges ou en les neutralisant).
- Pas de problème d'adhérence car les précipités sont formés en profondeur dans le matériau.

Cependant, l'implantation ionique possède aussi des limitations.

- L'effet de pulvérisation peut être néfaste lors de l'implantation à de fortes fluences.
- La pièce doit être placée directement sous le faisceau ce qui rend difficile le traitement de certaines pièces à géométrie complexe (alésages,...).
- Les faibles épaisseurs traitées peuvent limiter l'utilisation de l'implantation ionique.
- L'implantation ionique ne peut se faire que dans une enceinte où règne un vide primaire au minimum.

Conclusion :

Dans ce troisième chapitre nous nous sommes spécialement intéressées à la méthode de dopage qui est l'implantation ionique. Nous avons exposé son principe de fonctionnement, son appareillage ainsi que ses avantages et ses inconvénients.

Chapitre IV

Simulation TRIM

Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons présenter les paramètres essentiels qui dérivent les phénomènes résultants de l'interaction entre un projectile chargé et une cible. Nous mettons l'accent sur ceux qui nous intéressent dans le cadre de ce travail, tels que la perte d'énergie et les notions des pouvoirs d'arrêt nucléaire et électronique. Nous terminons par l'utilisation du logiciel SRIM-2013 (**Stopping Range Ion in Matter**) qui permet de simuler les collisions successives entre deux espèces pour pouvoir estimer l'emplacement des ions implantés et les déplacements des atomes de la cible. Aussi, nous exploitons ce logiciel à l'étude des effets d'implantation de l'atome d'aluminium dans ZnO.

IV-1 : Interaction ion-matière

VI -1-1 : Section efficace et pouvoir d'arrêt (dE/dx) [56]

Lorsque un faisceau d'ions est incident sur un matériau, il y a toujours un dépôt d'énergie à et sous la surface de ce matériau.

Il s'agit ici du transfert de l'énergie cinétique de la particule aux atomes du matériau. Ce transfert correspond au freinage de la particule à mesure qu'elle pénètre dans la matière. En traitement de surfaces, il y a deux principaux mécanismes de perte associés à cette pénétration :

1. Excitation et ionisation des atomes du matériau.
2. Mise en mouvement des atomes du matériau par collisions nucléaires.

Généralement, on qualifie de pertes d'énergie inélastiques (électroniques) l'ensemble des pertes d'énergie dues aux excitations et ionisations des atomes du matériau, puisqu'elles sont le résultat d'une interaction inélastique avec les électrons du matériau. Dans cette situation, l'énergie perdue, la déviation des ions et le désordre apportés dans la matière sont faibles.

Dans le cas du deuxième processus, les pertes d'énergie sont qualifiées d'élastiques (ou nucléaires). Ce processus prend de l'importance à mesure que la vitesse des ions diminue et/ou que le numéro atomique de ceux-ci ou de la cible augmente (figure IV-1). Normalement, les collisions nucléaires sont moins fréquentes que les collisions électroniques, néanmoins, ce sont elles qui sont responsables de la déviation des ions et du désordre dans le matériau cible.

Avec une analogie simpliste, on peut associer les collisions nucléaires aux collisions ayant lieu entre des boules de billard tandis que la collision électronique s'apparente plutôt à la résistance visqueuse de l'eau qui ralentit la chute d'un plongeur.

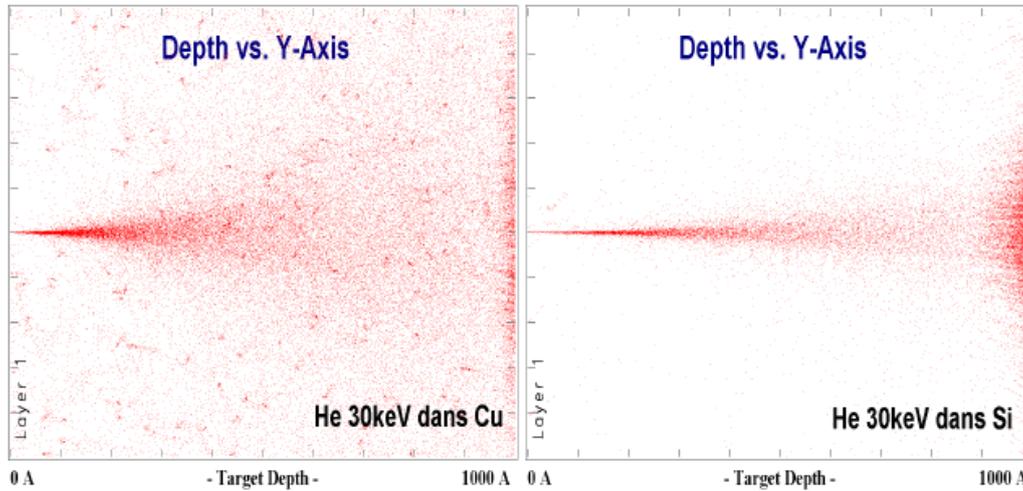


Figure IV-1 : Pouvoir d'arrêt électronique et nucléaire. La section efficace est plus grande pour le Cu ($Z=29$) que pour le Si ($Z=14$). De ce fait, les ions d'He pénètrent moins profondément dans le cuivre. Comme l'énergie diminue plus rapidement dans ce cas, on remarque une plus grande déviation des particules (collisions nucléaires) pour une même profondeur [56].

Lorsqu'une particule pénètre dans le matériau cible, celle-ci ralentit graduellement dans la matière par une série de collisions successives. **Plus le numéro atomique de la cible sera élevé, plus la cible subira de collisions (varie selon Z^2) et plus la particule s'arrêtera rapidement dans le cristal** (figure IV-1).

Le pouvoir d'arrêt $-(dE/dx)$, représente la perte d'énergie par unité de longueur (profondeur), il permet de calculer, par simulation, l'énergie perdue par l'ion dans les collisions nucléaire et électronique [7,54].

$$-\frac{dE}{dx} = NS(E) = N[S_n(E) + S_e(E)] \quad \text{IV.1}$$

Ou E est l'énergie de l'ion, x la distance parcourue, N (at/cm^3) est la concentration atomique, $S(E)$, $S_n(E)$, $S_e(E)$ sont, respectivement, les sections efficaces du ralentissement total nucléaire et électronique du matériau implanté.

La section efficace de ralentissement est ramenée à la masse (en divisant la masse volumique du matériau), on parle alors de pouvoir d'arrêt massique.

Généralement, on ne cherche pas à déterminer le pouvoir d'arrêt analytiquement puisque la physique des collisions est rarement simple à résoudre.

Pour avoir une idée du parcours des ions, du profil en profondeur, des dommages et du taux de pulvérisation dans le matériau cible, on préfère souvent utiliser un code Monte-Carlo. Un des codes les plus utilisés dans ce domaine se nomme SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter). Ce code numérique gratuit et très convivial peut nous donner rapidement un estimé des paramètres importants ayant lieu lors d'une implantation.

IV -1-2 : Modification du matériau [54]

L'ion qui pénètre dans un matériau perd donc son énergie par deux moyens différents : les collisions atomiques et les collisions électroniques. Le mécanisme global de l'implantation ionique peut être imaginé comme un ion frappant successivement différents atomes de la cible, cet ion étant ralenti dans les parties rectilignes de son trajet (entre les chocs). Ces deux mécanismes de ralentissement (électronique et nucléaire) impliquent des modifications physique et chimique du matériau.

IV-1-2-1 : Cascade de collision [54]

Lors de sa pénétration dans la cible, l'ion provoque plusieurs collisions d'atomes qui se mettent en mouvement et se déplace jusqu'à percuter d'autres atomes qui eux-mêmes se déplacent, et ainsi de suite. L'énergie de l'ion incident est de l'ordre de dizaine ou centaine de KeV, tandis que l'énergie minimale nécessaire au déplacement d'un atome dans la matrice cristalline est de l'ordre de dizaine d'eV.

Il y a production d'un très grand nombre de déplacements dans la cible, on parle alors de 'cascade de collisions' ou 'cascade de déplacements'. Ceci est illustré dans la figure (IV.2).

Les atomes déplacés terminent leur mouvement dès qu'ils n'ont plus suffisamment d'énergie pour se déplacer. Tous les ions n'ont pas la même trajectoire.

L'ensemble des déplacements entraîne d'importantes modifications structurales.

En effet, les atomes de la cible sont éjectés de leurs positions initiales et la structure cristallographique est fortement perturbée. Les dommages sont d'autant plus importants que la masse de l'ion incident est élevée. En effet, **plus la masse atomique de l'ion est élevée, moins il est sensible au ralentissement électronique et il cause donc plus de chocs nucléaires tout au long de son parcours dans le matériau.**

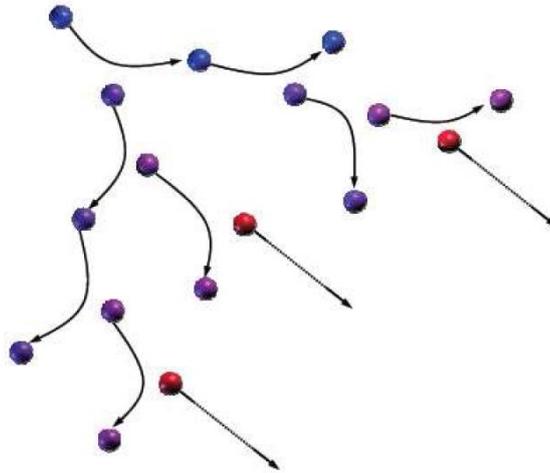


Figure : IV-2 : Cascade de déplacements induite par l'ion projectile [54].

IV -1-2-2 : Distribution des ions implantés [54,59]

La principale modification du matériau est le changement de composition de la zone irradiée avec pour conséquence éventuellement la formation de solutions solides proches de la structure originale ou la formation de nouvelles structures.

La dose d'implantation, également nommée fluence, correspond au nombre total d'ions implantés par unité de surface. La séquence de collisions nucléaires, qui dévie l'ion de sa trajectoire initiale, est un processus stochastique. Par conséquent, la position finale de l'ion est donnée par une distribution de probabilité de type gaussien dont un exemple est représenté sur la figure (IV-3).

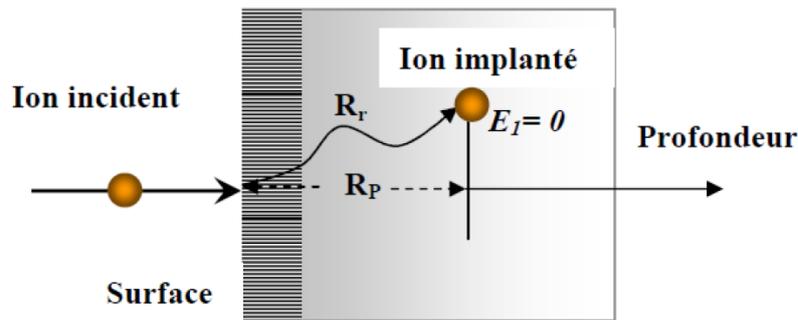


Figure : IV-3 Exemple de parcours d'un ion [54].

Dans le cas des faibles doses, la concentration atomique de l'ion implanté C en fonction de la profondeur z peut être également représentée par une gaussienne:

$$C(z) = \frac{\Phi S_u}{\sqrt{2\pi N \Delta R_p}} \exp\left(-\frac{(z - R_p)^2}{\Delta R_p^2}\right) \quad \text{IV.2}$$

Où N est la concentration atomique du matériau, Φ la dose, S_u la surface unitaire. R_p représente le parcours moyen de l'ion projeté sur la direction du faisceau incident et ΔR_p son écart-type. R_p est le centre de la gaussienne et correspond à la profondeur pour laquelle la concentration de l'ion implanté est maximale. Cette concentration atomique est notée C_{\max} .

$$C_{\max} = \frac{\phi S_u}{\sqrt{2\pi N \Delta R_p}} \quad \text{IV.3}$$

IV-2 : Présentation du logiciel de simulation numérique SRIM [50,55]

Plusieurs logiciels de simulation numérique sont utilisés pour calculer les phénomènes cinétiques associés aux pertes d'énergie des ions. L'un d'entre eux, SRIM, dont la version accessible sous DOS est appelée TRIM, est un ensemble de programmes qui permettent de calculer l'arrêt et l'étendue de pénétration des ions dans la matière (jusqu'à 2 GeV/amu (=atomic mass unity)). Ce programme utilise les théories de la mécanique quantique pour décrire la collision ion-atome (en supposant qu'un atome en mouvement est un ion, et que tous les atomes de la cible sont des atomes).

Dans ce programme, développé par Ziegler et Biersack [57], le matériau est supposé isotrope. Les calculs sont effectués selon une simulation de type Monte-Carlo, consistant à suivre individuellement un grand nombre d'ions au hasard des collisions. Un ion incident a une trajectoire rectiligne avec des pertes d'énergies électroniques, puis change de direction sous l'influence des collisions nucléaires.

Lorsque l'énergie de l'ion est inférieure à son énergie de déplacement E_d , il s'arrête et il y a dissipation d'énergie sous forme de phonons.

Ce programme permet de calculer différents paramètres liés à l'implantation d'ions dans une cible, entre autres [55] :

- **la distribution spatiale des ions implantés** (profondeur moyenne, dispersion, distribution latérale) :
- **les distributions des pertes d'énergies électronique et nucléaire en fonction de la profondeur** (ce sont les distributions moyennes pour un ion, elles sont exprimées en eV/Å) :
- **la distribution des lacunes (atomes déplacés)** calculée à partir du modèle de Kinchin-Pease modifié.

IV-3 : Conditions utilisées lors de la simulation par SRIM2013

Au cours de la simulation par SRIM2013, en première étape, nous avons utilisé le type de calcul appelé "**Ion Distribution and Quick Calculation of Damage**" qui est basé sur le formalisme de Kinchin-Pease et en deuxième étape nous utilisons le « **detailed calculation with damage cascades** » pour le suivi des atomes individuels de reculs jusqu'à ce que leur énergie devienne inférieure à E_d . Avant d'exécuter le programme, nous avons fait le choix de certains paramètres.

Dans une première étape, nous nous sommes intéressés à la prédiction des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire de l'atome d'aluminium dans une cible de ZnO.

Au cours de la seconde étape, nous nous sommes mis dans le cas particulier de l'interaction Aluminium-ZnO/Si. Nous avons supposé une cible de Si de 5mm

d'épaisseur sur laquelle nous avons introduit une couche très mince d'oxyde ZnO de 10000 Å d'épaisseur. C'est l'oxyde de zinc natif qui est très connu dans le domaine des semi-conducteurs. Concernant les ions d'aluminium nous avons choisi un nombre $N = 10000$. L'énergie des ions d'aluminium est fixée à 50 KeV. Pour ce qui est de l'orientation de la cible par rapport au faisceau d'ions, nous avons choisi un angle égal à 0° .

IV-4 : Résultats de simulation et discussion :

IV-5 : Simulation des pouvoirs d'arrêt des ions dans la cible

Les ions qui heurtent la cible sont freinés suite à deux types d'interactions : électronique et nucléaire. A partir de la figure IV-4, correspondant au cas de l'interaction des ions aluminium avec une cible l'oxyde de zinc(ZnO), nous distinguons que l'évolution du pouvoir d'arrêt électronique est différent que celle relative au pouvoir d'arrêt nucléaire. En effet :

- le pouvoir d'arrêt électronique E_1 (Fig. IV-4 (---)) est caractérisé par une allure sensiblement proportionnelle à l'énergie de l'ion. Notons que ce type d'interaction inélastique ne produit pas directement le déplacement d'atomes ;
- le pouvoir d'arrêt nucléaire E_2 (Fig. IV-4 (—)) est caractérisé par deux zones distinctes. A basses énergies ($E < 180$ KeV), le ralentissement nucléaire est plus important que le ralentissement électronique. Notons que ce type d'interaction élastique peut entraîner une cascade de chocs secondaires pouvant induire des déplacements d'atomes dans le matériau cible. Sur la figure IV-4, on indique trois points particuliers délimitant approximativement les différents mécanismes d'arrêt. Le premier point correspond au maximum du pouvoir d'arrêt nucléaire. Au point 2, on s'aperçoit que les pouvoirs d'arrêts électronique et nucléaire sont similaires, il correspond à une énergie de 180 KeV. Finalement, pour la zone indiquée par le point 3, le pouvoir d'arrêt des ions est principalement gouverné par les interactions inélastiques provenant des interactions électroniques.

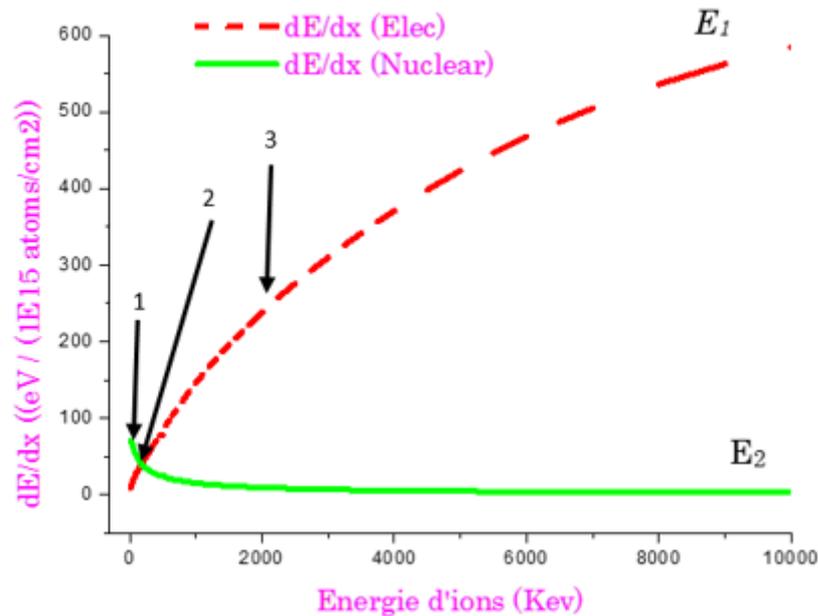


Figure IV-4 : Simulation des pouvoirs d'arrêt (nucléaire et électronique) des ions Al^{+3} dans une cible de ZnO.

IV-6 : Simulation de la redistribution des ions Al^{+3} dans la cible ZnO :

IV-6-1 : Distribution des ions en profondeur de la cible de ZnO :

Sur la figure IV-5, nous reportons la distribution à deux dimensions des ions d'aluminium (50 KeV) délivrée par le logiciel SRIM2013 dans la cible de ZnO. Chaque ion est représenté par sa trajectoire (en trait noir) et par sa position finale (en point rouge). La redistribution finale de tous les ions est sous la forme d'une poire centrée à une profondeur d'environ 900 Å.

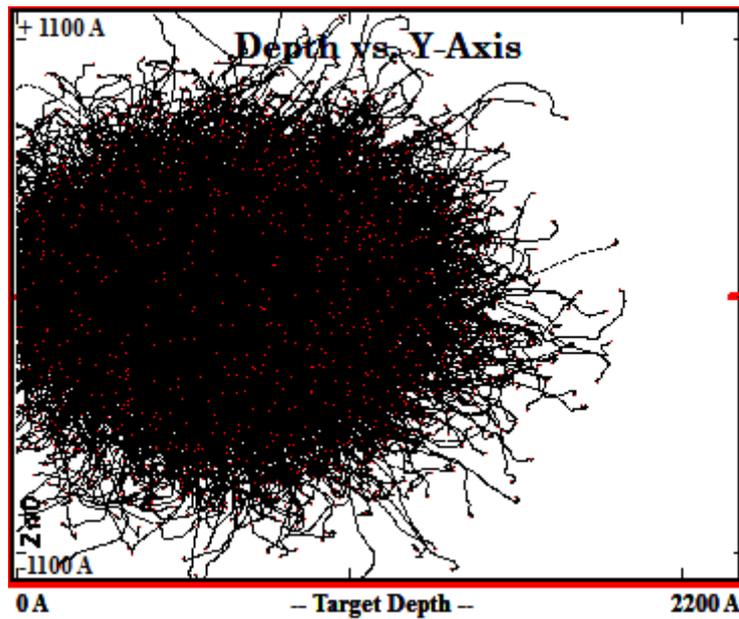


Figure IV-5 : Redistribution à deux dimensions des ions d'aluminium (50 keV) délivrée par le logiciel SRIM2013 dans la cible de ZnO. Nous reportons le cas de 10000 ions suivant l'axe Y-X.

Pour mieux visualiser la redistribution de la figure IV-5, nous reportons sur la figure IV-6 la probabilité de présence de chaque ion dans la cible de ZnO. Nous notons que le profil de la figure IV-5 est fourni directement par l'interface du logiciel. En plus, les paramètres essentiels sont déclarés directement sur la figure. Ainsi, on conclut que les ions d'aluminium sont répartis selon une loi gaussienne dans le substrat de ZnO.

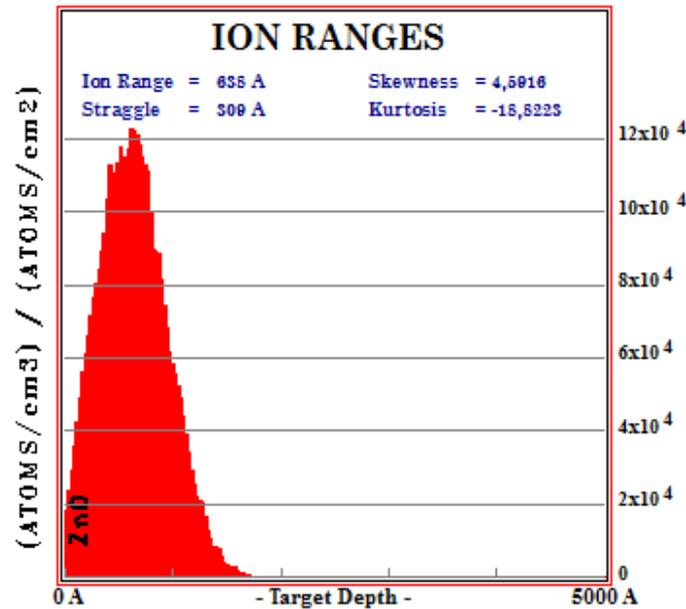


Figure IV-6 : Probabilité de présence de chaque ion Al^{+3} implanté (à 50 KeV) dans le ZnO. L'allure est fournie pour 10000 ions de Al^{+3} .

IV-7 : Processus de perte d'énergie de l'ion projectile

Lorsque les ions primaires heurtent la cible, ces ions perdent leur énergie par chocs successifs avec les atomes du matériau. Ainsi, plusieurs perturbations sont générées et chaque ion primaire peut extraire un atome cible de son site. Ce dernier est dit atome de recul et peut à son tour extraire d'autres atomes de leurs sites. Les phénomènes de collisions progressent jusqu' à épuisement de l'énergie incidente des ions primaires.

Sur la figure IV-7, Nous reportons l'évolution de l'énergie transférée aux atomes de reculs en fonction de la profondeur de la cible. Cette figure est délivrée directement par le logiciel SRIM 2013.

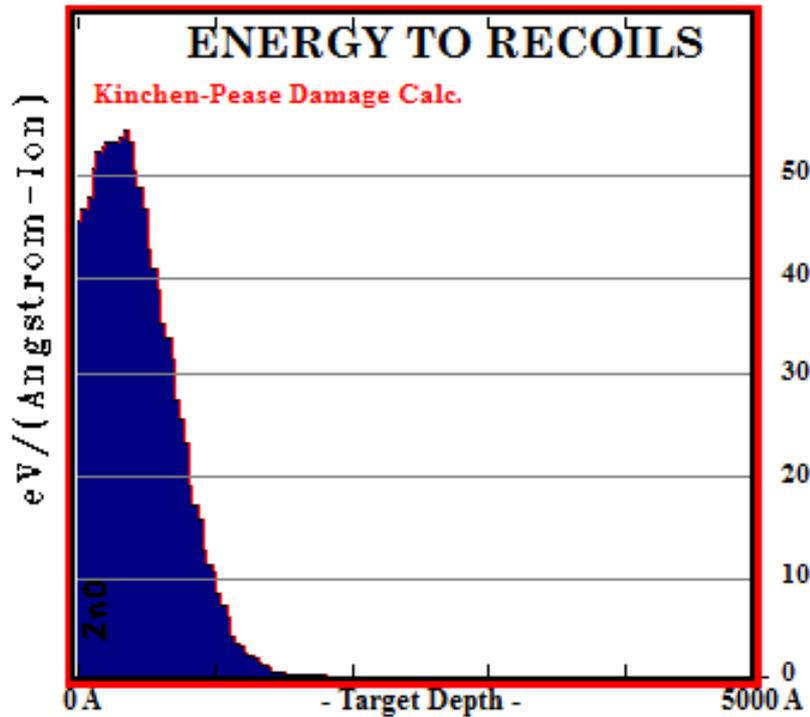


Figure IV-7 : Evolution de l'énergie transférée aux atomes de recoils en fonction de profondeur de la cible de ZnO.

IV-8 : Simulation de Monte-Carlo : SRIM – Application au ZnO

La méthode de Monte-Carlo est utilisée pour la simulation des trajectoires de particules individuelles à travers leurs collisions successives avec les atomes de la cible [54].

Les collisions nucléaires et électroniques sont calculées de façon indépendante, et la sommation des pouvoirs d'arrêt est faite sur un nombre N de trajectoire (en général $N > 1000$). Chaque ion arrive à la surface de matériau avec une énergie, une position et une direction données. L'ion change ensuite la direction à chaque collision nucléaire, et il suit un chemin suppose rectiligne de longueur L_d entre les deux chocs élastiques. Les pertes d'énergie subies le long de ce chemin sont alors entièrement dues aux collisions inélastiques électroniques.

L'histoire de la particule se termine lorsque son énergie descend au-dessous d'une valeur spécifiée au préalable.

L'approche numérique consiste à discrétiser la cible en tranches élémentaires d'épaisseurs D_x , et à effectuer ensuite une sommation le long du chemin parcouru.

TRIM (Transport of Ion in the Matter) dont la dernière version date aussi de 2013. TRIM accepte une définition de cible selon une géométrie en couches parallélépipédiques successives. Un dictionnaire complet de matériaux composés programmés est disponible.

L'utilisateur peut choisir entre plusieurs modes de calcul lors des simulations TRIM :

Un calcul condense (rapide) qui permet de prendre en compte l'effet global d'un pas dans la cible sur la trajectoire de particule.

Un calcul détaillé, où chaque collision va être simulée. Ce type de simulation est envisageable dans le cas de cibles minces. Néanmoins, la nécessité de simuler le parcours d'un nombre important des particules pour obtenir des distributions implique des temps de calculs relativement long. Des simulations condensées sont alors indispensables [57].

Nous simulons le parcours des ions de l'aluminium à partir de **SRIM-2013**.

D'habitude, nous simulons pour un certain nombre d'ions, pour notre cas nous avons pris $N = 10000$ ions. Une structure cristalline de ZnO/Si de densité massique $4,283 \text{ g.cm}^{-3}$ a été supposée.

L'énergie d'implantation que l'on a considérée est de 50 KeV selon un angle d'incidence droit à la surface de l'échantillon.

Les figures qui suivent présentent nos résultats de simulation.

Chaque fois qu'un ion d'aluminium subit une collision nucléaire avec les atomes de cible (ZnO/Si), une partie de son énergie initiale est transférée au noyau de l'atome – cible. Si la valeur de cette énergie est supérieure à l'énergie de liaison de ce dernier, celui-ci quitte son site et se déplace dans le matériau, constituant à son tour un projectile. Ainsi que chaque ion incident peut provoquer un déplacement de plusieurs atomes cibles au cours d'une trajectoire : c'est l'effet de recul.

La figure (IV-8) montre le processus d'introduction en cascade d'implant pour Al dans le ZnO/Si.

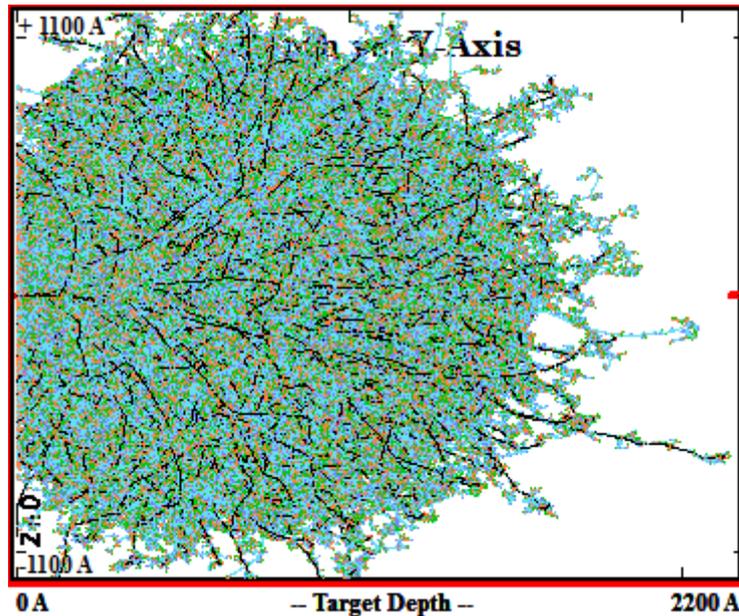


Figure IV-8. Parcours des ions Al^{+3} accélérés à 50 KeV dans le ZnO.

Nous remarquons que le déplacement des atomes est limité à une région très proche à la surface dans le cas des ions d'aluminium. Ceci est dû au fait que les ions d'aluminium sont lourds de nature. Nous remarquons que dans le cas des ions d'aluminium les atomes se déplacent jusqu'à une profondeur d'environ 2200 Å.

Le profil d'implantation se construit à l'aide des moments, la distribution spatiale dans le plan transverse des particules du faisceau est de type gaussien.

En effet, le processus de diffusion multiple peut être globalement vu comme une marche aléatoire.

Les ailes de diffusion, dues à la diffusion simple, n'apparaissent que lorsque le faisceau d'ions traverse des matériaux de très faible épaisseur. La figure (IV-9) montre les profils de pénétration de l'implant, pour les ions de l'aluminium.

Nous remarquons que les ions d'aluminium se déplacent jusqu'à la profondeur d'environ 2200 Å, son écart type est de $\Delta R_p = 638 \text{ Å}$ (c'est la gamme de désordre), et son parcours projeté est de 309 Å.

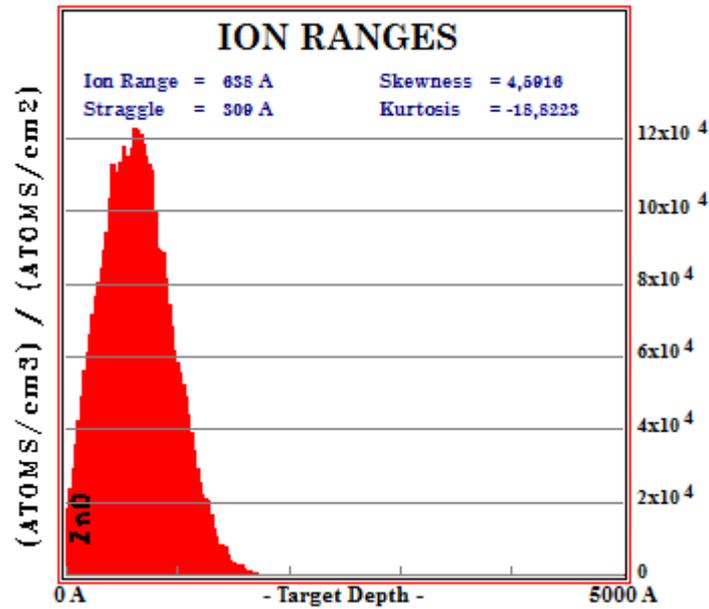


Figure IV-9 : Profils de pénétration des ions Al^{+3} , dans le ZnO.

Le tableau (IV-1) résume les paramètres de la distribution d'ion d'aluminium implantés dans le ZnO

	R_p (Å)	ΔR_p (Å)	Skewness (γ)	Kurtosis (β)
Al	638	309	4,5616	-18,8223

Tableau (IV-1) : Les paramètres de la distribution d'ion d'aluminium implantés dans le ZnO

La figure (IV-10) montre les résultats de la simulation du phénomène d'ionisation du au aluminium une fois introduit dans le ZnO. Ceci décrit l'énergie cédée aux électrons cibles. Nous remarquons que dans le cas d'implantation d'aluminium l'énergie transférée par les ions d'aluminium est supérieure à l'énergie transférée par les atomes cibles.

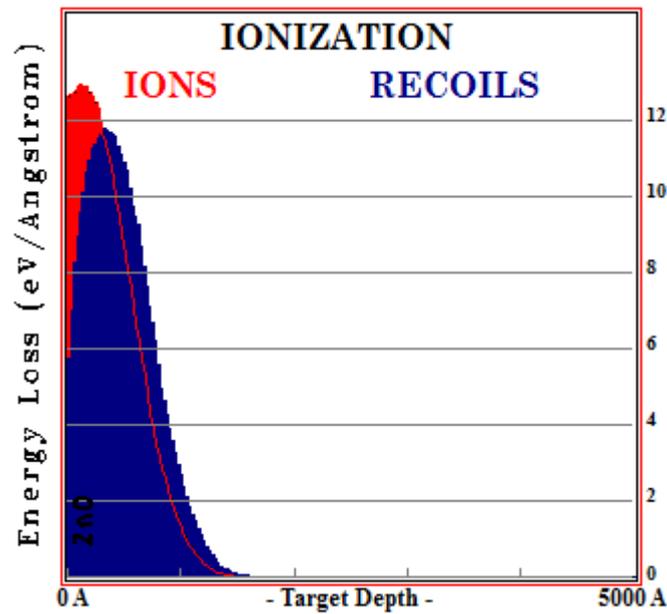


Figure IV-10 : Pertes d'énergie par ionisation pour l'aluminium.

La figure (IV-11) illustre les pertes d'énergie dues au processus d'ionisation et aux phonons. Nous remarquons que la perte d'énergie due aux phonons est différente de celle de l'ionisation. La ligne rouge (au bas de la parcelle) montre la perte d'énergie aux phonons des ions, et les phonons sont produits presque exclusivement par les atomes de la cible.

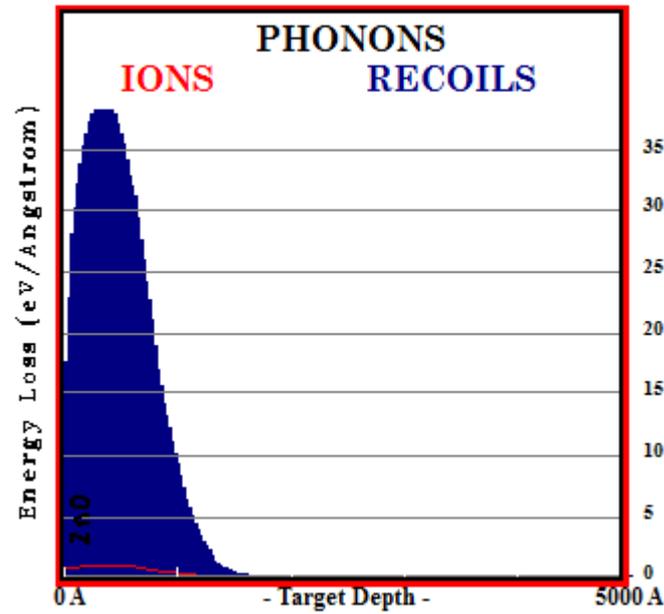


Figure IV-11 : Création de phonons (par les ions de l'aluminium)

Sur la figure (IV-12) nous montrons les résultats de simulation des endommagements créés dans la cible.

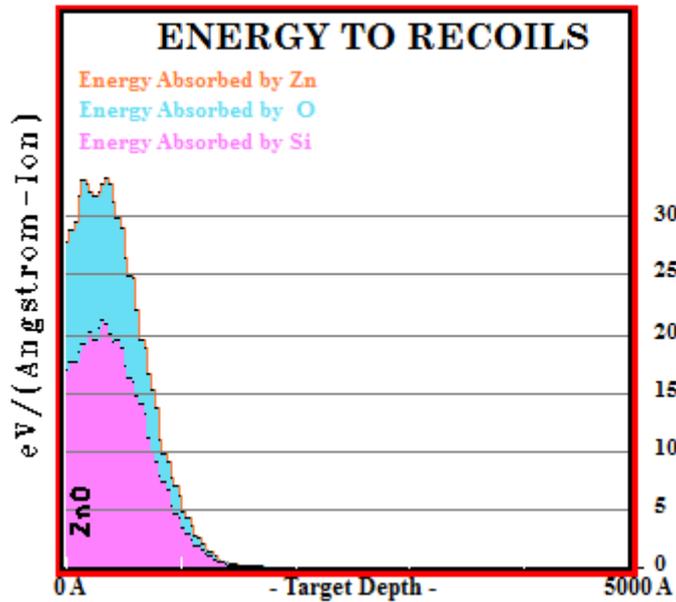


Figure IV-12 : Les énergies absorbées par les atomes ciblent pour l'aluminium.

Le tableau (IV-2) donne quelques statistiques concernant le nombre d'atomes déplacés, le nombre de sites vacants créés et le nombre de sites substitutionnels créés et tout ceci par ion introduit dans une structure de ZnO/Si

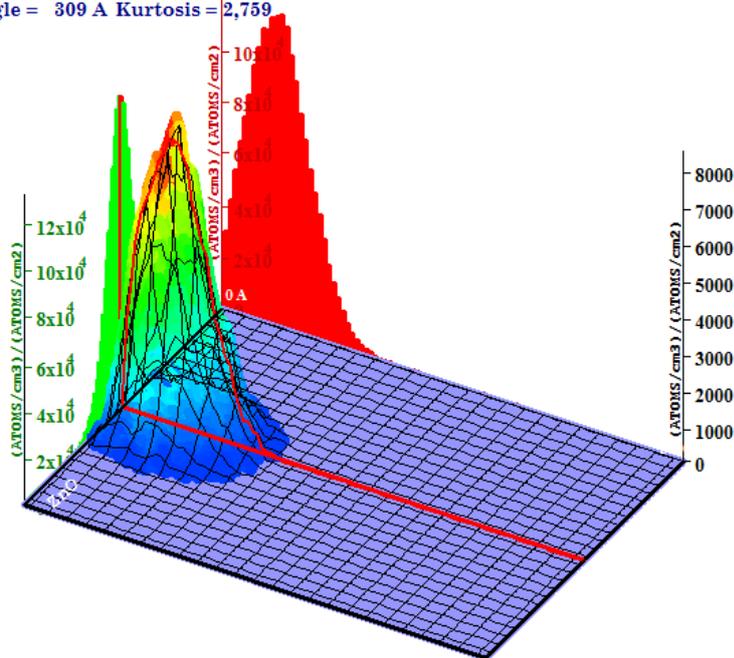
	Aluminium(Al)
Total déplacement	777/ion
Nombre de postes vacants	757/ion
Remplacement collision	21/ion

Tableau (IV-2) : Quelques statistiques concernant le nombre d'atomes déplacés, le nombre de sites vacants créés et le nombre de sites substitutionnels créés

La figure (IV.13) donne une représentation à trois dimensions du profil de distribution des ions implantés. L'implantation s'est effectuée près de la surface. Chaque couleur représente une certaine densité de population d'ions.

Ion Distribution

Ion Range = 638 Å Skewness = 0,320
Straggle = 309 Å Kurtosis = 2,759



Plot Window goes from 0 Å to 5000 Å; cell width = 50 Å
Press PAUSE TRIM to speed plots. Rotate plot with Mouse.

Ion = Al (50, keV)

Figure IV-13 : Distribution spatiale des ions Al⁺³ implantés.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rappelé quelques notions de base sur l'implantation ionique dans les solides, l'interaction ion matière, le pouvoir d'arrêt électronique et nucléaire .Nous avons introduit le logiciel SRIM-2013 qui est le plus utilisé actuellement par les spécialistes dans le domaine de l'implantation ionique. Ensuite nous avons présenté les résultats de simulation utilisant SRIM-2013 sur les effets d'introduire l'aluminium avec une énergie de 50 keV dans les monocristaux de ZnO.

Conclusion générale

Les objectifs tracés dans le cadre de notre travail consistant à simuler les interactions entre les ions incidents et la cible de ZnO, nous avons utilisé le code SRIM2013 (Stopping and Range of Ions in Matter) dont la version accessible sous DOS est appelée TRIM (Transport of Ions in Matter) (Voir Annexe).

Le logiciel est basé sur les méthodes de Monté Carlo, il consiste à simuler les collisions successives entre deux espèces pour pouvoir estimer l'emplacement des ions implantés et les déplacements des atomes de la cible. Par cette simulation nous avons pu prévoir plusieurs phénomènes : distributions des ions implantés, distribution des défauts générés (lacunes, phonons) etc.

Dans notre travail nous nous sommes intéressés au dopage intentionnel d'aluminium dans l'oxyde de zinc.

Pour la simulation ; nous avons pris $N = 10000$ ions d'aluminium (Al^{+3}) et une structure cristalline de ZnO/Si de densité massique $4,283 \text{ g.cm}^{-3}$ a été supposée, avec une énergie d'implantation est de 50 KeV **selon un angle d'incidence droit à la surface de l'échantillon.**

D'après l'étude des différents cas de figures procurées par le logiciel et leur analyse, nous avons aboutit à plusieurs résultats. La première constatations, nous a conduit à dire que l'évolution du pouvoir d'arrêt électronique est différent que celui relative au pouvoir d'arrêt nucléaire.

- le pouvoir d'arrêt électronique E_1 est caractérisé par une allure sensiblement proportionnelle à l'énergie de l'ion. Notons que ce type d'interaction inélastique ne produit pas directement le déplacement d'atomes ; par contre le pouvoir d'arrêt nucléaire E_2 est caractérisé par deux zones distinctes. A basses énergies ($E < 180 \text{ KeV}$), le ralentissement nucléaire est plus important que le ralentissement électronique. En effet, dans l'autres cas le ralentissement électronique est le plus dominant (le second cas plus de 180 KeV). Notons que ce type d'interaction élastique peut entraîner une cascade de chocs secondaires pouvant induire des déplacements d'atomes dans le matériau cible. Sur la figure IV-4 du chapitre IV, nous avons indiqué trois points distincts.

- Le point où le pouvoir d'arrêt nucléaire est maximale.
- Le point où les pouvoirs d'arrêt nucléaire et électronique sont similaires.

- Enfin le point ou le pouvoir d'arrêt électronique est principale c.-à-d. que les interactions inélastiques sont gouvernantes.

En outre la redistribution finale de tous les ions le pouvoir d'arrêt des ions est principalement gouverné par les interactions inélastiques provenant des interactions électroniques. En outre la redistribution finale de tous les ions est sous la forme d'une poire. Le processus de perte d'énergie dû aux ions projetés et les atomes cible se traduit par les phénomènes de collisions qui se progressent jusqu'à épuisement de l'énergie incidente des ions primaires. L'évolution de l'énergie transférée aux atomes de reculs en fonction de la profondeur de la cible a une forme d'une cloche qui suit la forme gaussienne.

Annexe

Annexe

Le code TRIM

Dans le programme standard TRIM, l'énergie transférée à un atome cible est analysée pour donner les résultats suivants :

L'ionisation induite par les atomes repoussés, le nombre de lacunes et d'interstitiels créés suite à une cascade de collisions, le nombre de collisions transférant des énergies inférieures à l'énergie de déplacement E_d et qui produisent des phonons. Le code TRIM utilise un couplage de deux méthodes : la méthode de Kinchin-Pease (pour les calculs locaux) et la cascade de collisions (pour le suivi des atomes individuels de reculs jusqu'à ce que leur énergie devienne inférieure à E_d) [50].

Nous donnons ici de façon très schématique le principe global de raisonnement.

Soit Z_1 le numéro atomique de l'ion, et Z_2 celui de l'atome-cible. E_1 et E_2 sont les énergies des deux particules après la collision.

Si $E_2 > E_d$, l'atome possédant assez d'énergie peut bousculer pour quitter son site : c'est le déplacement. Si, en plus, $E_1 > E_d$, l'ion incident quitte le site. L'atome-cible devient à son tour une particule incidente d'énergie égale à E_2 moins son énergie de liaison cristalline.

En cas de déplacement de l'atome, si $E_1 < E_d$, deux cas de figure peuvent se présenter :

- (1) $Z_1 = Z_2$ l'ion incident reste sur le site, c'est une collision de remplacement ;
- (2) $Z_1 \neq Z_2$ l'ion devient substitutionnel (*i.e.* électriquement actif).

Si $E_2 < E_d$, l'atome éjecté n'aura pas assez d'énergie et il retournera alors à son site en créant des phonons. Si, de plus, $E_1 < E_d$, l'ion devient un interstitiel tout en produisant également des phonons, ce qui chauffe le matériau.

Dans le code TRIM, les cibles sont supposées amorphes [55]. Quant au mode de calcul, il est basé sur les méthodes de Monté Carlo. Ce programme permet le calcul du pouvoir d'arrêt des ions dans une gamme allant de 10 eV à 2 GeV. Il accepte tous types d'ions (simples ou complexes) et différentes formes de cibles (solide, liquide, gazeuse, etc.). En plus, on note que la cible peut être constituée de

plusieurs couches. Le nombre d'ions incidents qu'on peut introduire peut aller jusqu'à 9999999 ions. Cependant, la valeur par défaut proposée est 99999 ions.

Le logiciel est exécutable sous Windows, il est muni d'une interface simple permettant au manipulateur de choisir par simple clic entre deux programmes principaux qui sont le calcul du pouvoir d'arrêt des ions (Stopping/Range Tables) et le calcul détaillé (TRIM Calculation) (Fig. A). Concernant le premier programme, le manipulateur sera orienté vers l'interface de la figure B où il sera invité à entrer ses données : l'ion (type, gamme d'énergie) et la cible (ou Target).

Dans le cas de la figure C, l'ion et la cible proposés sont l'aluminium et le ZnO, ils ont été choisis par simple clic l'icône sur [« Add new element to layer » et « add new layer », l'icône PT (ou table périodique)].



Figure A : L'interface principale du logiciel SRIM 2013.

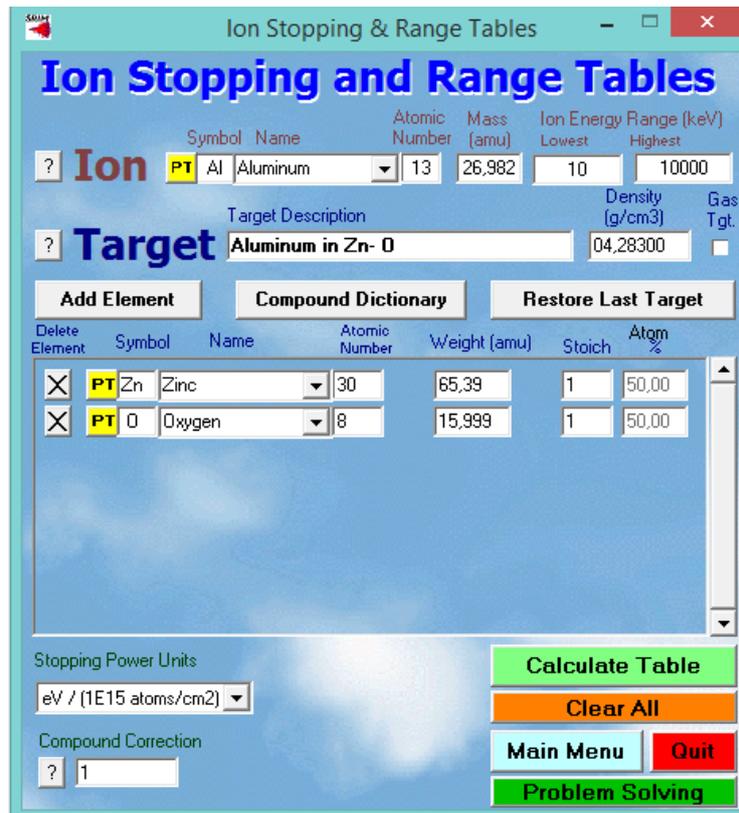
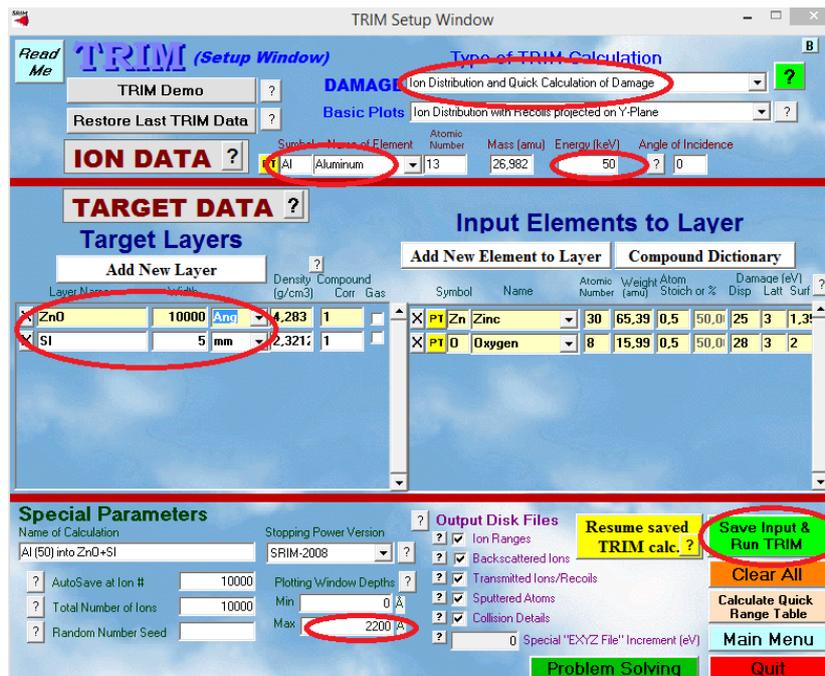
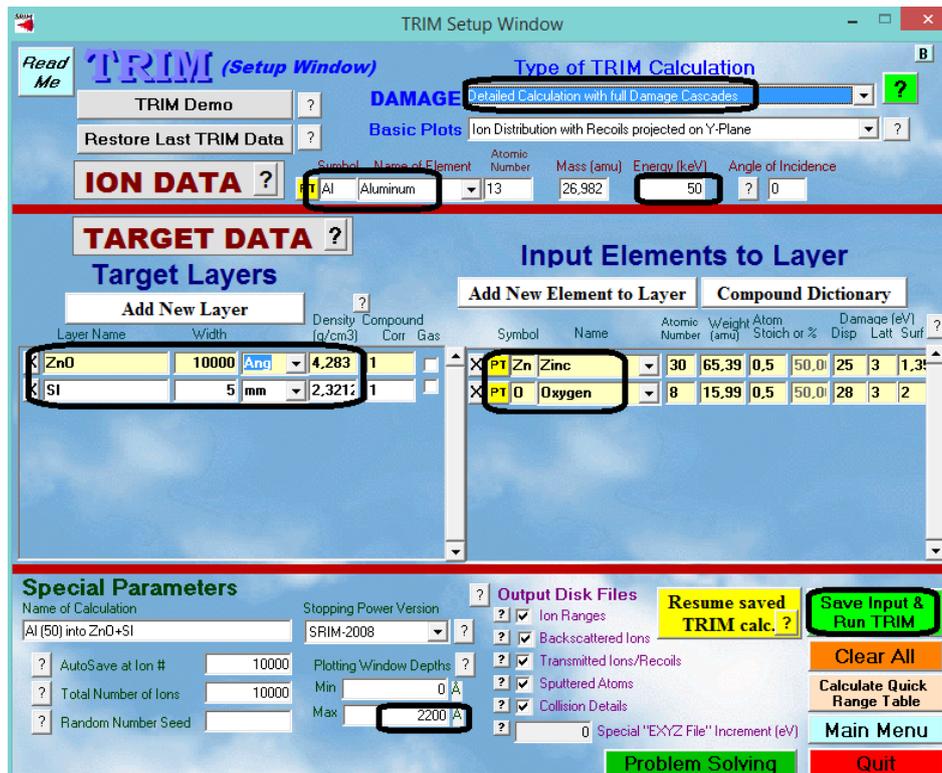


Figure B: Interface du programme Ion Stopping and Range Tables



(a)



(b)

Figure C : L'interface du programme TRIM Calculation.

(a) "Ion Distribution and Quick Calculation of Damage"

(b) "detailed calculation with damage cascades"

Bibliographie

- [1]S. Chelouche, « Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS », Mémoire de magister, université de Ferhat Abbas , Setif ,2012.
- [2]S. Brochen « Propriété électriques du ZnO monocristallin », thèse de doctorat, université de Grenoble, France, 2012.
- [3]A. Moustaghir « Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate », thèse de doctorat, université Blaise Pascal, France ,2004.
- [4]E. Benyahia « Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO », Mémoire de magister, Mentouri Constantine, 2012
- [5]H. Lekiket, « Elaboration et Caractérisation des hétérojonctions à base de couches minces de ZnO et ZnS », mémoire de magister université Mentouri – Constantine, 2008.
- [6]M. Othmane « Dépôt et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par spray pyrolyse ultrasonique », mémoire de magister, université de Mohamed Kheider -Biskra ,Algérie, 2010.
- [7]I. Soumahoro « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées au olybdène et à l'ytterbium, pour des applications photovoltaïques », Thèse de doctorat, université de Strasbourg, France, 2012.
- [8]Z. Sofiani « Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO », thèse de doctorat, université de Reims, France, 2007.
- [9]R. bakri épouse boukhalfi « Etude du système Zno-AIN-ZrN », Mémoire de magister, univercitéde Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou 2012.
- [10]P. Chassaing « Quelques illustrations du rôle de la surface dans des nanoparticules de ZnO » thèse de doctorat de l'université de Toulouse, France ,2009.
- [11]S. Benramache « Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium », thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra 2012.
- [12]S. Bencharif, M.Garsi « étude de l'effet tunnel dans une heterostructure semi-conductrice ZnO / (Zn,Mg)O »projet université de Nice Sophia Antipolis, France , 2014.
- [13]T. Brouri « Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO » Thèse de doctorat d'Université Paris-Est France 2011.
- [14]S. Sammar « Elaboration et caractérisation des matériaux magnétiques nanocristallins » thèse de doctorat, université Badji-Mokhtar-Annaba, Algérie 2011.
- [15]A. Douayar « Contribution à l'étude des propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de l'oxyde de zinc (ZnO) dopé (fluor, indium, aluminium et néodyme) » thèse de doctorat université Mohammed v – Agdal, Rabat Maroc, 2013.
- [16]P. Marotel « Spectroscopie optique de l'oxyde de zinc » thèse de doctorat, université de Grenoble, France, 2011.

- [17]A. R. H. Preston et al. « Band structure of ZnO from resonant x-ray emission spectroscopy ». *Cond-mat. Mtrl-sci.* 2008.
- [18]L. Yong « Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu », thèse de doctorat, université de la Littorale côte d'opale, France, 2012.
- [19]F. Ynineb « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes transparents Conducteurs (TCO) », mémoire de de magister, université mentouri Constantine, Algérie, 2010.
- [20]A. Hafdallah « Étude du Dopage des Couches Minces de ZnO Élaborées par Spray Ultrasonique », mémoire de Magister Université Mentouri-Constantine, Algérie, 2007.
- [21]C. Pages « Etude du comportement en solution de nanoparticules d'oxyde de zinc préparées par voie organométallique : étude du milieu réactionnel, chimie de surface et conditions d'organisation », thèse de doctorat, université Paul Sabatier, France, 2007.
- [22]A. Derbali « L'effet de la distance du Bec et la température du substrat sur les propriétés des couche minces d'oxyde de zinc (ZnO) », mémoire de magister, université de Mohammed Khaider – Biskra, Algérie, 2011.
- [23]H. Hidalgo « Dépôt chimique en phase vapeur de couches minces d'alumine dans une post-décharge micro-onde », thèse de doctorat, université de Limoges , France, 2003.
- [24]S. Hariech « Elaboration et caractérisation des couches minces de sulfure de cadmium (CdS) préparées par bain chimique (CBD) » mémoire de magister, université Mentouri-Constantine, Algérie, 2009.
- [25]Y. Benkhetta « L'effet du débit de la solution sur les propriétés des couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) déposées par spray ultrasonique », mémoire de magister, Université Med Khider Biskra, Algérie, 2013.
- [26]K. Kamli « Elaboration et caractérisations physico-chimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain », mémoire de magister, université Mohamed Khider-Biskra, Algérie, 2013.
- [27]A. Djadai «L'effet de l'amplitude d'onde ultrasonique sur les propriétés optiques et électriques des couches minces de ZnO déposées par spray ultrasonique », mémoire de magister, université Mohammed Khider – Biskra, Algérie, 2012.
- [28]O. Babahani « Simulation numérique par la méthode de Monte Carlo de la déposition de couches minces par procédés CVD », Thèse de doctorat, université Kasdi Merbah Ouargla, Algérie, 2013.
- [29]O. Kebaili Hadja « Contribution à l'étude par la simulation numérique de dynamique moléculaire de la croissance des couches minces par procédé PECVD », mémoire de magister, université Kasdi Merbah Ouargla, Algérie, 2013.
- [30]R. Bachelet « Couches minces d'oxydes élaborées par voie sol-gel, épitaxiées et nanostructurées par traitements thermiques post-dépôt », thèse de doctorat, universite de Limoges, France, 2006.
- [31]O. Babahani « Contribution à l'étude des plasmas lors de déposition sur couches minces par procédés CVD », mémoire de magister, université Kasdi Merbah Ouargla, Algérie, 2004.
- [32]L. Baghriche « Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de

Zinc obtenues par pulvérisation réactive et spray ultrasonique», mémoire de magister, université Mentouri, Constantine, Algérie, 2006.

[33]H. Moualkia « Elaboration et Caractérisation de Couches Minces de Sulfure de Cadmium (CdS) », thèse de doctorat, université Mentouri – Constantine, Algérie, 2010.

[34]N. Bouchnak Khaladi « Etude et Réalisation par voie Sol- Gel de couches minces de ZnO et nanostructures (ZnO / verres) pour l'optique et l'optoélectronique », université Abou – Bekr Belkaid de Tlemcen, Algérie, 2014.

[35]A. Maizia « Etude des propriétés structurales, électroniques et optiques des Oxydes du Zinc et d'Etain (ZnO et SnO₂) », mémoire de magister, Mohamed Boudiaf, Oran, Algérie, 2013.

[36]O. Daranféd « Elaboration et caractérisation de couches absorbantes des cellules solaires en couches minces à base de Cu₂ZnSnS₄ », thèse de doctorat, université Mentouri – Constantine, Algérie, 2013.

[37]H. Benamra « L'effet de la température du substrat et de la molarité sur les propriétés des couches minces de sulfure de zinc déposées par spray ultrasonique », mémoire de magister, université Mohamed kheider-Biskra, Algérie, 2013.

[38] S. Mastoura « Comparaison des films d'oxyde de zinc (ZnO) élaboré par spray à partir de différentes sources de zinc », mémoire de master, université Mohamed kheider-Biskra, Algérie, 2014.

[39]S. Elhelli « Contribution à l'étude structurale et physique des couches minces de TiO₂ Obtenues avec la méthode sol-gel », master académique, université Kasdi Merbah Ouargla, Algérie, 2014.

[40]M. Cavellier «Etude des effets de l'implantation ionique d'azote sur les propriétés du magnésium pur du cuivre pur et des alliages cuivreux », thèse de doctorat, université de Poitiers, France, 2012.

[41]<http://www.bedwani.ch/electro/ch13/>

[42]F. Bourfaa « Effets du dopage sur les propriétés structurales et optiques de films minces de l'oxyde de zinc », mémoire de magistère, Université Mentouri – Constantine, Algérie, 2012.

[43]www.wikipedia

[44]<http://www.umc.edu.dz/buc/theses/physique/DAR4979.pdf>

[45]A. Naas « Etude de l'oxyde de silicium implanté krypton ou xénon : évolution de la constante diélectrique », thèse de doctorat, université Orléans, France, 2010.

[46]N. Chahmat « Traitement de l'oxyde de zinc et étude de ses propriétés physicochimiques superficielles », thèse de doctorat, université Badji Mokhtar-Annaba, Algérie, 2014.

[47]D. Tainoff « Influence des défauts sur les propriétés optiques et électroniques de nanoparticules de ZnO », thèse de doctorat, université Claude Bernard - Lyon1, France, 2009.

[48]Ch. Pierret « Comportements mécaniques et tribologiques du Ti-6Al-4V traité par implantation d'ions carbone et oxygène multichargés. Développement des moyens associés » thèse de doctorat, université de Caen Basse-Normandie, France, 2011.

[49]http://www.webelements.com/compounds/zinc/zinc_oxide.html

[50]L. Baouni « étude des défauts d'irradiation induits par implantation ionique de Sb dans Si », mémoire de master, université Mentouri Constantine, Algérie, 2009.

[51]<http://www.microelectronique.univ-rennes1.fr/fr/chap6c.htm>

[52]S. Bensmaine. « Dépôt de couches minces d'oxyde de zinc avec axe c incliné par la pulvérisation cathodique et la réalisation des dispositifs à ondes acoustiques de surfaces SAW », Thèse de Doctorat de l'université de Tlemcen, Algérie, 2008.

[53]https://fr.wikipedia.org/wiki/Dopage_%28semi-conducteur%29#Dopage_de_type_type_N_et_de_type_P

[54]F.Z. Satour « Application de la spectroscopie de photoacoustique dans l'analyse des propriétés optiques des effets d'implantation de Ne⁺ et de Xe⁺ dans CuInSe₂ », thèse de doctorat, université Ferhat Abbas – Sétif, Algérie, 2012.

[55]H. Faik-Etienne, « étude de l'implantation ionique dans les miroirs multicouches mo/si : application aux optiques diffractives.» thèse de doctorat, université Toulouse, France, 2005.

[56]F.roy, « Modification de la surface du cuivre par implantation ionique par source plasma (IISP) : applications à l'érosion cathodique dans les systèmes à arcs », thèse de M. Sc , université du Québec INRS-ÉMT, Canada, 2006.

[57]M. Rouha « Etude de l'effet de l'implantation ionique dans le CuInSe₂ et autres ternaires », thèse de doctorat, université Ferhat Abbas – Sétif 1, Algérie, 2014.

[58]http://www.memoireonline.com/12/09/2961/m_Etude-des-nano-cavites-en-vue-de-la-realisation-des-materiaux-alternatifs-agra3.html

[59]J. Dudognon « Étude des modifications structurales induites par implantation ionique dans les aciers austénitiques », thèse de doctorat, université d'Orléans, France ,2006.

Résumé :

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'implantation ionique de l'aluminium dans l'oxyde de zinc (ZnO). L'investigation a été réalisée par simulation. Cette dernière a été effectuée par le logiciel SRIM 2013, qui nous a permis de prévoir différents phénomènes de collisions entre les ions d'aluminium et une cible de ZnO. Nous avons obtenu les redistributions des ions (en profondeur) dans la cible ZnO. En plus, nous avons obtenu plusieurs paramètres liés à l'implantation ionique de l'aluminium dans ZnO : le parcours projeté R_p , la déviation standard ΔR_p . En parallèle, nous avons pu prévoir les différents défauts pouvant être générés suite à l'implantation de l'aluminium dans ZnO : lacunes, phonons. Nous avons pu obtenir les différentes redistributions possibles, à savoir : la production de lacunes, le phénomène d'ionisation et la création de phonons.

Mots clés : ZnO, Couches minces ZnO, dopage, implantation ionique, simulation TRIM 2013.

Abstract:

In this work, we were interested in the study of ion implantation of aluminum in the ZnO. The study was conducted by simulation. The simulation was performed by the software SRIM 2013. It allowed us to predict various phenomena of collisions between aluminum ions and a ZnO target. We got different redistribution of ions (in depth) in the ZnO target. In addition, we obtained several parameters related to the ion implantation of aluminum in ZnO: the path projected R_p , standard deviation ΔR_p , etc. In parallel, we have predicted the various defects that can occur following the implantation of aluminum in ZnO: Gaps, phonons, etc. We were able to obtain the various possible redistributions, ie the production of gaps, the ionization phenomena and the creation of phonons.

Keywords : ZnO, ZnO thin films , doping, ion implantation, TRIM simulation 2013.

ملخص:

في هذا العمل، نحن مهتمون في دراسة زرع الأيونات من الألمنيوم في أكسيد الزنك. وقد أجريت الدراسة عن طريق المحاكاة. تم إجراء محاكاة باستعمال برنامج SRIM لعام 2013. وسمح لنا توقع الظواهر المختلفة من التصادم بين أيونات الألمنيوم والهدف أكسيد الزنك. حصلنا على إعادة توزيع مختلفة من أيونات (في العمق) في الهدف أكسيد الزنك. وبالإضافة إلى ذلك، حصلنا على العديد من المعلومات المتعلقة زرع الأيونات من الألمنيوم في أكسيد الزنك: الطريق المتوقع رويبية، الانحراف المعياري ΔR_p ، الخ في موازاة ذلك، وقد توقعنا العيوب المختلفة التي يمكن أن تحدث بعد تنفيذ الألمنيوم في أكسيد الزنك: الفجوات، الفو نونات. كنا قادرين على الحصول على مختلف إعادة توزيع الممكنة، أي إنتاج الثغرات، والظواهر التأين وإنشاء الفو نونات.

كلمات البحث: أكسيد الزنك، أكسيد الزنك الأغشية الرقيقة، التنشيط، الزرع الايوني، المحاكاة ببرنامج تريم.