

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة الجيلالي بونعامة خميس مليانة

Université Djilali Bounaâma de Khemis Miliana

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département des Sciences de la Matière



Mémoire de fin d'étude

Effets du dopage sur les propriétés physiques des matériaux semi-conducteurs

Devant le jury composé de :

Mme. H. Ould Arab	UDBKM	Présidente
Mr. A. Ouerdane	UDBKM	Encadreur
Mr. M. El Baa	UDBKM	Examineur

Présenté par :

- ✓ Habbas Amal
- ✓ Djellouli Nadia

Année universitaire : 2019 / 2020

Remerciements

Premièrement, nous remercions ALLAH le tout puissant de nous avoir accordé la volonté et le courage, la santé, et pour nous avoir permis de réaliser ce modeste mémoire.

Nos remerciements vont, en premier lieu, à nos très chers parents pour tous les sacrifices qu'ils ont consentis à notre égard.

La grand merci à notre encadreur Dr. A. Ouerdane , pour avoir d'abord proposé ce thème, pour le suivi continué tout le long de la réalisation de ce mémoire, et qui n'a pas cessé de donner ses conseils et remarques.

Que nos enseignants Mme H. Ould Arab et Mr M. Elbaa trouvent ici nos chaleureux remerciements pour avoir accepté d'être membres de jury et de juger notre modeste travail.

Nous adressons aussi une pensée plein de reconnaissance à tous nos enseignants qui nous ont accompagnés tout au long de notre étude.

Enfin nos vifs remerciements sont aussi adressés à tous les membres de nos familles et à tous nos amis et collègues pour le soutien moral et matériel.

Dédicaces

Nous dédions le présent travail :

✚ *A nos mères et nos pères pour leurs affections et leur amour.*

✚ *A nos sœurs et frères pour leurs encouragements et leurs soutiens.*

✚ *A Toute nos familles.*

✚ *A tous nos amis.*

A tous ceux et celles que nous aimons de près comme de loin

ملخص

ندرس في هذه المذكرة تطعيم أشباه الموصلات بشوائب وتأثيرها على الخواص الفيزيائية مثل الخصائص التركيبية والكهربائية والبصرية لأشباه الموصلات قبل تطعيمها وبعده. تتم هذه العملية عن طريق القذف الأيوني المحاكي بواسطة برناج و خمسة أيونات لقذف أكسيدين اختياريا قمنا بدراسة كل من قوة التوقف النووية والإلكترونية وأظهرنا صلاحية هذا البرنامج الذي يتبع الصيغ الموضوعية لقوة الإيقاف المذكورة. قمنا كذلك بدراسة تقنية الانحلال الحراري بالنسبة للسلائف المختارة ، باستخدام بروتوكولات محددة مسبقا ثم نختار التركيز المطلوب. شهدت الخصائص الفيزيائية الهيكلية و البصرية و معامل النقل الكهربائي مثل التوصيل والسعة زيادة في الأداء مع زيادة معدل التطعيم. تتعدد التطبيقات التكنولوجية لتأثير التطعيم على الخصائص الفيزيائية مثل مصابيح الضوء المنبعث من الثنائي القطب وكاشفات الغاز وكذا تأثير الضغط الكروصوي

الكلمات الأساسية: القصف ، الأيونات ، الإنشائية ، البصرية و كهربائية، ZnO ، SnO_2

Résumé : Dans ce mémoire on étudie le dopage des semi-conducteur et son effet sur les propriétés physiques telles que les propriétés structurales , électrique et optique des semi-conducteurs avant dopage et après dopage. Deux processus de dopage sont traités à savoir le processus de dopage par bombardement ionique simulé par le logiciel TRIM (Transport and Range of Ions in Mater) et le processus de dopage chimique par l'utilisation des précurseurs et la technique spray pyrolyse. Deux composés ont été choisis en tant que prototypes : l'oxyde de zinc ZnO et le dioxyde d'étain SnO_2 et cinq ions dopants : Au, Ag, Al, In et Cu. Pour le bombardement ionique on a étudié les deux pouvoirs d'arrêt nucléaire et électronique et nous avons montré la validité de ce logiciel qui suit bien les formules établies pour les pouvoirs d'arrêt cités. Pour les précurseurs choisis, on a choisi la concentration voulue du dopant en utilisant des protocoles prédéfinis. Les propriétés physiques structurales, optiques et électriques comme la conductance et la capacitance ont vu leur performance augmenter avec le taux de dopage. Les applications technologiques de l'effet du dopage sur les propriétés physiques sont nombreuses comme les LED, les détecteurs de gaz, les composants électroniques et la piézoélectricité.

Mots clefs : ZnO SnO_2 , bombardement, ions, Structurale, optique , électrique

Summary

In this memory we study the doping of semiconductors and its effect on physical properties such as the structural, electrical and optical properties of semiconductors before doping and after doping. Two doping processes are dealt with, namely the doping process by ion bombardment simulated by the TRIM software (Transport and Range of Ions in Mater) and the chemical doping process by the use of precursors and the spray pyrolysis technique. Two compounds were chosen as prototypes: zinc oxide ZnO and tin dioxide SnO_2 and five doping ions: Au, Ag, Al, In and Cu. For the ion bombardment we studied both nuclear and electronic stopping power and we have shown the validity of this software which follows well the formulas established for the stopping power. For the precursors chosen, we choose the desired concentration of the dopant using predefined protocols. The physical, structural and optical properties, namely the transmission coefficient and electrical properties like conductance and capacitance have seen their performance increase with the doping rate. There are numerous technological applications of the effect of doping on physical properties such as LEDs, gas detectors, electronic components and piezoelectricity.

Key words: ZnO , SnO_2 , bombardment , ions, structural, optical, electrical

SOMMAIRE	Pages
Introduction	5
Chapitre I; Etude bibliographique sur les application des semi-conducteurs	7
I.1.1 Diodes électroluminescentes	8
I.1.2. Générateurs piézoélectriques	8
I.1.3. l'allume-gaz.	9
I.1.4. Générateur d'impulsion	9
I.1.4. ZnO Capteur de Gaz	10
I.1.5. Adsorption de l'éthanol	11
I.1.6 Détecteurs de gaz	12
I.2 Applications de SnO ₂	12
I.2.1 Détection de gaz	12
I.2.2 Electrodes d'une cellule solaire	13
Chapitre II : Implantation ionique et dopage par précurseurs	14
II.A Implantation ionique	15
II.A.1 Généralités sur l'implantation ionique	15
II.A.1.1 Introduction	15
II.A.1.1 Principe de l'implantation ionique	15
II.A.1.1 Pouvoir d'arrêt électronique et pouvoir d'arrêt nucléaire	16
II-A.2 Présentation du programme TRIM	17
II.A.3 Simulation du pouvoir d'arrêt	21
II.A.4 Résultats et discussion	25
I.A.4.1 Résultats TRIM de l'ion Ag ⁺ sur ZnO et SnO ₂	26
I.A.4.2 Résultats TRIM des ions Al ⁺ , Au ⁺ , In ⁺⁺ , Cu ⁺⁺ sur ZnO et SnO ₂	29
I.A.4.3 Etude comparative des pouvoirs d'arrêt des ions Ag ⁺ , Al ⁺ , Au ⁺ , In ⁺⁺ et Cu ⁺⁺ sur ZnO et SnO ₂	34
I.A.4.4 Concordance des résultats TRIM avec la théorie des pouvoirs d'arrêt	37
II.B . Dopage par précurseurs	39
II.B.1 Introduction	39
II.B.2.1. Dopage de type N	39

II.B.2.2 Dopage de type P	39
II.B.4 Technique de dépôt : Spray Pyrolyse	40
II.B.4.1 Introduction	40
II.B.4. 1 Principe du procédé Spray pyrolyse	41
II.B.5. Elaboration des couches mince de ZnO	41
II.B.5.1 Choix de substrat : Substrats	42
II.B.5.2 Procédés de nettoyage des substrats	42
II.B.6 Technique de préparation de l'échantillon par pyrolyse	42
II.B.7 Dopage par précurseurs	43
II.B.7.1 Choix des précurseurs	43
II.B.7.2 ZnO dopé avec aluminium	45
II.B.7.3 Dopage par précurseur de Cu dans ZnO	45
II.B.7.4 Dopage de ZnO par précurseur d'indium	45
II.B.7.4.1 Précurseur d'indium	46
II.B.7.4.2 Propriétés physiques:	46
II.B.7.5 Dopage de ZnO par précurseur d'Argent	46
Chapitre III: Effet du dopage sur les propriétés physiques des matériaux semi-conducteurs	48
III.1 Propriétés structurales de ZnO dopé et non dopé .	49
III.1.1. Effet du dopage Cu sur les propriétés structurales	49
III.1.1.1Rappel théorique sur la spectroscopie DRX	49
III.1.1.2 Structure cristalline de SnO ₂ dopé Au	51
III.1.1.3 Structure cristalline de ZnO dopé Cu	52
III.1.1.2 Structure cristalline de ZnO dopé indium :ZnO:In	54
III.2 Propriétés optiques de ZnO non dopé et dopé	56
III.2.1 coefficient de transmittance ZnO dopé Aluminium	56
III.2.1 coefficient de transmittance ZnO dopé Indium	56
III.3 Propriétés électriques de ZnO non dopé et dopé	58
III.3.I. Conductance et résistivité de ZnO	58
III.3.2 Capacitance de ZnO	61
IV . Conclusion	64

V. Références	65
Liste des figures	
Figure I.1 :(a)Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO (b) émission de lumière par une LED de n-ZnO/pGaN sous air ambiant	8
Figure I.2 Allume gaz fonctionnant avec l'effet piézoélectrique de ZnO dopé Indium	9
Figure I.3: Générateur d'impulsion du à l'effet piézoélectrique de ZnO dopé Aluminium	10
Figure.I.4 :Schéma d'un nano générateur d'impulsion à base de ZnO nanofils.	12
Figure I 5. Structure HEMT (Zn,Mg)O/ZnO dont la surface a été fonctionnalisée afin de réaliser un capteur de gaz	13
Figure II.1 Tableau de commande du logiciel TRIM	20
Figure II.2 Tableau de commande du logiciel pour le pouvoir d'arrêt électronique et nucléaire	21
Figure II.3 Tableau de bord des résultats de simulation du bombardement de l'ion Ag ⁺ sur ZnO	25
Figure II.4 Pouvoir d'arrêt électronique (a) Ag sur ZnO et (b) Ag sur SnO ₂	26
Figure II.5 Pouvoir d'arrêt nucléaire (a) Ag ⁺ sur ZnO et (b) Ag ⁺ sur SnO ₂	27
Figure II.6 Pouvoirs d'arrêt nucléaire, électronique :Al ⁺ sur ZnO (a) ,(b) et Al ⁺ sur SnO ₂ (c) , (b)	29
Figure II.7: Pouvoirs d'arrêt nucléaires, électronique :Indium sur ZnO (a) ,(b) et indium sur SnO ₂ (c) , (b)	30
Figure II.-8: Pouvoir d'arrêt nucléaires, électronique :Or sur ZnO (a) ,(b) et Or sur SnO ₂ (c) , (b)	31
Figure II.-9 Pouvoir d'arrêt nucléaires, électronique :Cu sur ZnO (a) ,(b) et Cu sur SnO ₂ (c) , (b)	32
Figure II.10: Pouvoir d'arrêt nucléaires, électronique :Au sur ZnO et sur SnO ₂	34
Figure II.11: Pouvoir d'arrêt nucléaires, électronique sur ZnO et sur SnO ₂	34
Figure II.12: Pouvoir d'arrêt nucléaires, électronique Ag sur ZnO et SnO ₂	35
Figure II.13: Pouvoir d'arrêt nucléaires, électronique :In sur ZnO) et sur SnO ₂	35
Figure II.14: Pouvoir d'arrêt nucléaires, électronique :Al sur ZnO et sur SnO ₂	36
Figure II.15 : tableau périodique de Mendeleïev	37
Figure. II.16: Bombardement ionique comparative des ions In, Ag ,Au, Cu, Al dans SnO ₂	38
Figure. II.17:: Bombardement ionique comparative des ions In, Ag ,Au, Cu, Al dans ZnO	38
Figure III.1 Protocole pour la préparation d'une solution de ZnO non dopé et dopé par aluminium	44
Figure III.2 Famille de plans cristallins en condition de Bragg	49
Figure III.3 Spectre DRX de : (a) Au pure , (b) SnO ₂ pure et (c) et SnO ₂ dopé Au	51
Figure III.4 Spectre DRX de ZnO dopé avec le cuivre Cu pour différents pourcentages	53
Figure III.5 Spectre DRX de ZnO dopé avec l'indium In pour différents pourcentages	55
Figure III.6. Spectres de transmittance optique obtenues pour les couches minces de ZnO élaborées avec différents concentrations d'aluminium	57

Figure III.7. Spectres de transmittance optique obtenues pour les couches minces de ZnO élaborées avec différents concentrations de dopages par Indium	57
Figure III.8 enregistrement des variations de la conductance sur un échantillon ZnO sur lequel est appliquée une tension électrique générée par un générateur de fréquence	59
Figure III.9 Evolution de la résistivité en fonction du rapport In/Zn	59
Figure III.10 Enregistrement des variations de la résistivité et de la résistance sur des échantillons ZnO en fonction de la concentration du cuivre dans la matrice de ZnO	60
Figure III.11 enregistrement des variations de la capacitance sur un échantillon ZnO sur lequel est appliquée une tension électrique 0.5 V générée par un générateur de fréquence	61
Figure III.12 enregistrement des variations de la capacitance sur un échantillon ZnO dope Al sur lequel est appliquée une tension électrique variable générée par un générateur de fréquence	62
Figure III.13 Effet du dopage : variations de la capacitance sur un échantillon ZnO dopé sur lequel est appliquée une tension électrique variable	63
Figure III.14 Effet du dopant sur la capacitance de ZnO dopé	63
Liste des tableaux	
Tableau I.1 : Résultats du pouvoir d'arrêt de l'ion Argent sur cible SnO ₂	24
Tableau I.2 : Résultats du pouvoir d'arrêt de l'ion Argent sur cible ZnO	25
Tableau I.3: tableau récapitulatif des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire pour les cinq ions sur les cibles ZnO et SnO ₂	28
Tableau I.4: Valeurs des pouvoirs d'arrêt nucléaires pour chaque ions pour les deux composés ZnO et SnO ₂	33
Tableau II.1 Propriétés physiques de l'acétate de Zinc et de l'acétate d'aluminium	44
Tableau II.2 – Les masses et volumes utilisés pour la préparation des autres solutions Teneur en argent m(g) V(ml) m(g) V(ml)	47
Tableau II.3 Valeurs des paramètres structuraux de SnO ₂ non dopé et dopé avec 1% de Au	54
Tableau II.4 : Résistivité électrique de ZnO dopé Indium pour différentes concentrations.	60

I. Introduction

Notre sujet consiste à étudier l'effet du dopage des semi-conducteurs sur leurs propriétés physiques. Cette étude a pour finalité la compréhension des effets du dopage sur les propriétés structurales, électriques ou électroniques et optiques des matériaux semi-conducteurs et sur les performances de certains produits technologiques à base de semi-conducteurs dopés. Ce travail a pour but de couvrir un large champ d'investigations, depuis l'étude fondamentale des types de dopage des semi-conducteurs comme le bombardement ionique et le dopage chimique par précurseurs, jusqu'à l'influence de la compensation du dopage sur la mise en module de certaines applications comme les diodes électroluminescentes (LED), les effets piézoélectriques et les détecteurs de gaz nocifs. Dans cette optique, il serait très intéressant de mener une étude comparative entre le semi-conducteur pure non dopé et le même semi-conducteur dopé par des éléments chimiques de notre choix. Pour cerner notre travail, nous avons choisi deux composants semi-conducteurs classés en tant qu'oxydes semi-conducteurs transparents connus sous l'abréviation TCO (Transparent Conducteur Oxide). Les deux composés sont l'oxyde de zinc ZnO et le dioxyde d'étain SnO₂. Les éléments chimiques choisis en tant que dopant sont ceux ayant donné leur preuves dans l'amélioration des propriétés physiques sus citées. On cite par exemple les éléments or (Au) Argent (Ag) , aluminium (Al) et Indium (In). Les techniques de dopage étudiés sont de deux types : la technique de dopage par bombardement ionique et celles des précurseurs utilisés dans la technique chimique connue par Spray Pyrolyse.

Pour arriver à terme de ce travail nous l'avons subdivisé en trois chapitres distincts et complémentaires.

Dans un premier chapitre , il est question de donner une étude bibliographique sur quelques applications des semi-conducteurs en tenant compte de l'effet du dopage qui permet de diversifier les applications . On cite par exemple les diodes électroluminescentes. l'effet piézoélectrique , la détection des gaz et les cellules solaires.

Le deuxième chapitre traite le bombardement ionique qui est une technique de dopage des semi-conducteurs très utilisées pour produire des semi-conducteurs de grande performance. Cette technique peut être simulée par un logiciel connu sous le nom de TRIM (Transport and Range of Ions in Mater) développé par le savant allemand Ziegler. Ce logiciel donne des informations sur le parcours de l'ion bombardant une cible (matériau) qu'on veut doper. Nous étudions alors le pouvoir d'arrêt électronique et le pouvoir d'arrêt nucléaire concernant chaque ions. Pour ce faire, nous enregistrons les tableaux numériques donnés par ce logiciel puis nous procédons aux tracés des courbes représentatives des

pouvoirs d'arrêt en fonction des énergies cinétiques des ions envoyés à l'intérieur des cibles ZnO et SnO₂. Nous vérifions à l'aide de ce logiciel des lois établies sur les pouvoirs d'arrêt nucléaires et électroniques.

Dans le troisième chapitre nous avons étudié une deuxième méthode de dopage utilisant des précurseurs chimiques. Ces précurseurs contenant l'élément dopant réagissent chimiquement avec un autre précurseur contenant le composant choisi pour être dopé. La technique chimique régissant les réactions chimiques est connue sous le nom de Spray pyrolyse. Nous donnons alors un bref aperçu sur cette technique. En vu de mettre en évidence les dopages obtenus, on utilise la méthode spectroscopique XRD (X-Ray Diffraction). Cette technique sensible et très efficace donne des spectres grâce à la réflexion des rayons X sur les plans cristallographiques des surfaces des matériaux. Par cette technique, on peut déduire les propriétés structurales des composés dopés telles que le type de maille cristallographique, les dimensions des paramètres de la maille. D'autre part, des propriétés physiques comme la taille des grains est aussi déduite par cette technique. Nous dressons des tableau de tous ces paramètres pour chaque ion et pour chaque matrice cristallographique (ZnO ou SnO₂). Les propriétés électriques sont étudiées dans ce chapitre comme la conductivité électrique et la capacitance électrique des composés dopés. Les propriétés optiques sont aussi comparées pour le même composés non dopé et dopé.

Nous donnerons enfin une conclusion à ce travail dans laquelle nous allons citer nos perspectives futures en vu de continuer notre recherche scientifique pour développer ce sujet .

Chapitre I :

Etude bibliographique sur les applications des semi-conducteurs

I.1 Applications de ZnO

I.1.1 Diodes électroluminescentes

La diode électroluminescente a pour rôle de convertir une énergie électrique en une irradiation lumineuse (Figure I.1 (a)). Le procédé repose sur l'émission d'un photon produit grâce à la recombinaison d'un électron et d'un trou dans un semi-conducteur. L'oxyde de zinc est utilisé dans la fabrication des diodes électroluminescentes, et cela grâce à sa large bande interdite et sa grande énergie de liaison de l'exciton qui lui permettent d'avoir, à température ambiante, la capacité d'émission lumineuse.

Cependant, l'obtention de la couche *p* pour le ZnO rencontre encore des difficultés. Certains chercheurs ont alors développé une autre approche, pour obtenir des diodes électroluminescentes, via une hétérojonction de ZnO (type *n*) avec un autre semi-conducteur de type *p* (par exemple, CuGaS₂ ou Cu₂O). Pour les multiples similitudes entre l'oxyde de zinc et le nitrure de gallium, beaucoup de chercheurs ont tenté de réaliser une diode avec une hétérojonction *n*-ZnO / *p*-GaN ont aussi mis en évidence l'importance du recuit sur la structure avec pour conclusion : aucune émission de la lumière ne peut être observée sans un post-traitement thermique. Par contre, un recuit sous air ambiant provoque une émission d'une lumière jaune (Figure I.1 (b)), tandis que celle provoquée par un recuit sous une atmosphère d'azote est bleue. [1]

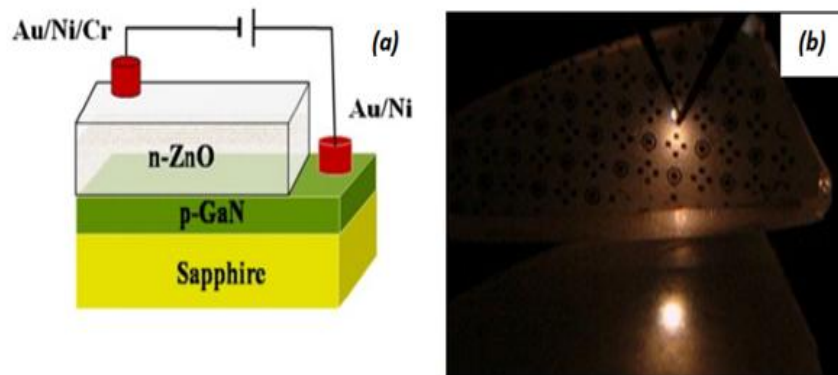


Figure I.1 : (a) Schéma d'une cellule de LED basée sur une couche de ZnO
(b) émission de lumière par une LED de n-ZnO/pGaN sous air ambiant [1]

I.1.2. Générateurs piézoélectriques

L'effet piézoélectrique est caractérisé par le couplage entre la mécanique et l'électrique. Cela signifie

que certains matériaux comme ZnO dopé Al ,In ,Ag ont la capacité de se polariser électriquement à la suite d'une contrainte mécanique ; et inversement, ils peuvent être déformés mécaniquement par l'action d'un champ électrique (Figure I.2 (a)). Les deux effets sont indissociables. Le premier est appelé effet piézoélectrique direct ; le second effet piézoélectrique inverse. Cette propriété trouve un très grand nombre d'applications dans l'industrie et la vie quotidienne. [2,3]

Des applications parmi les plus familières sont:

I.1.3. l'allume-gaz.

Dans un allume-gaz, la pression exercée produit une tension électrique qui se décharge brutalement sous forme d'étincelles : c'est une application de l'effet piézoélectrique direct[2].

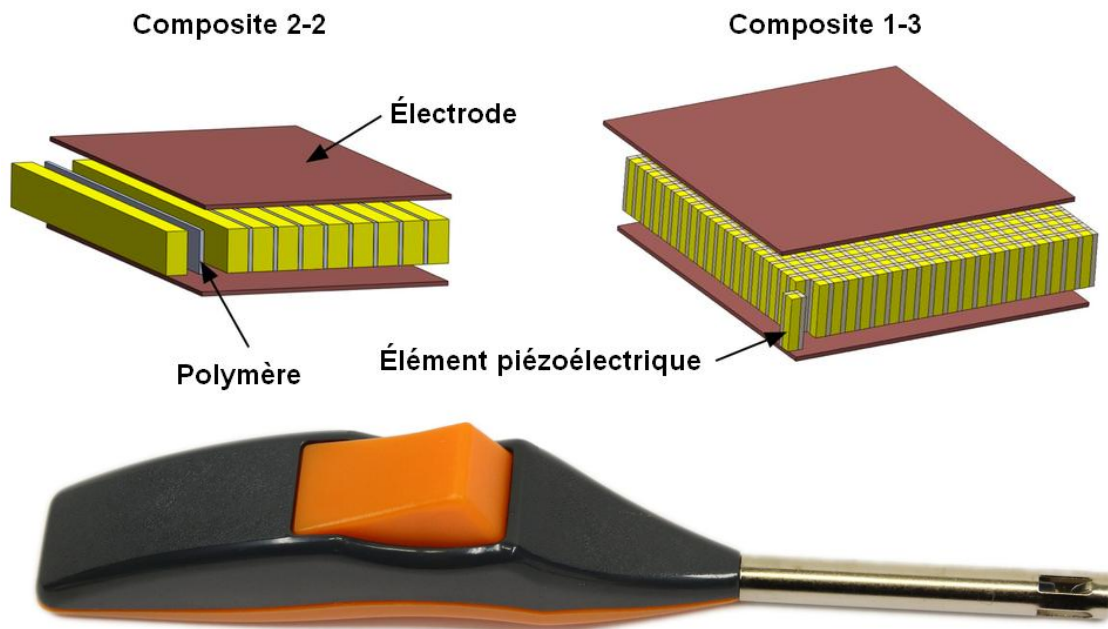


Figure I.2 Allume gaz fonctionnant avec l'effet piézoélectrique de ZnO dopé Indium

I.1.4. Générateur d'impulsion

Le générateur d'impulsion a base de ZnO dope est schématisé sur figure I-3 Ce générateur d'impulsion est utilisé pour le fonctionnement électronique en particulier pour le radar émetteur et détecteur de rayonnements électromagnétiques. [3]

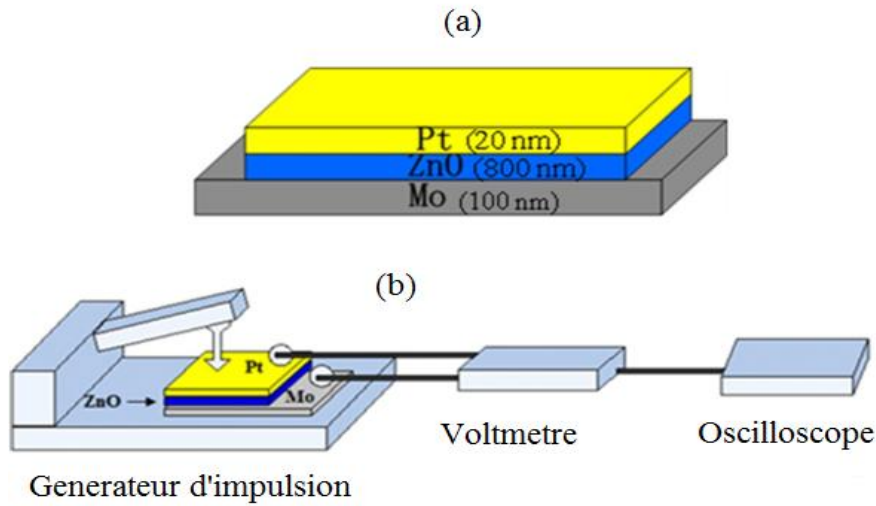


Figure I.3: Générateur d'impulsion du à l'effet piézoélectrique de ZnO dopé Aluminium

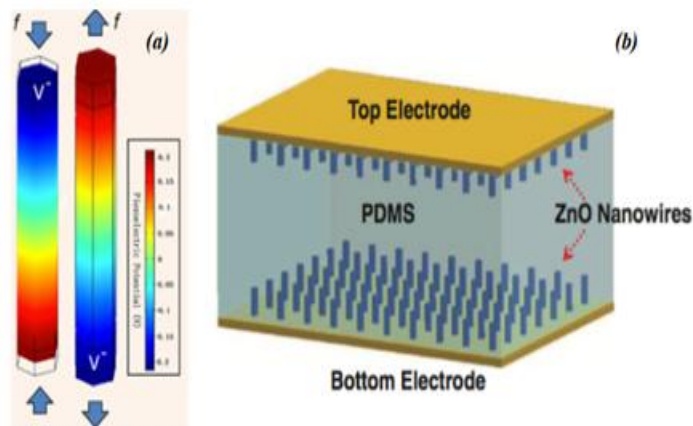


Fig.I.4 :Schéma d'un nano générateur d'impulsion à base de ZnO nanofils.

I.1.5. ZnO Capteur de Gaz

I.3.1. Adsorption de l'éthanol

L'application communément connue sur les capteurs d'alcool c'est de détecter le niveau de vapeur d'éthanol dans l'haleine humaine (alcootest), qui est corrélé avec la concentration d'alcool dans le sang. [5,6] Les capteurs de gaz à base d'oxyde métallique se sont avérés très utiles pour détecter la vapeur d'éthanol. Le mécanisme de détection de l'éthanol par les capteurs de gaz à base de ZnO peut être expliqué par deux voies d'oxydation différentes à des températures supérieures à 150°C. La première voie implique l'oxydation de l'éthanol par déshydrogénation pour former un intermédiaire CH_3CHO ; et

la seconde voie implique la déshydratation de l'éthanol en C₂H₄. La sélectivité pour ces deux réactions est déterminée par les propriétés acide-base de la surface de l'oxyde métallique. Le processus de déshydrogénation est plus probable sur les surfaces basiques d'oxyde, tandis que la déshydratation est favorisée sur les surfaces acides. En outre, les processus de déshydrogénation ont habituellement lieu à des températures plus élevées que les processus de déshydratation.

L'éthanol subit une déshydrogénation pour former l'intermédiaire d'acétaldéhyde (CH₃CHO) et produit un atome d'hydrogène adsorbé. Les atomes d'hydrogène adsorbés sont ensuite oxydés sur la surface de ZnO. Les protons générés s'associent aux ions oxygène adsorbés en surface formant OH (ads). Deux groupes OH adsorbés se condensent et éliminent une molécule d'eau, laissant un anion d'oxygène adsorbé. Au cours du processus de déshydrogénation ci-dessus, un électron sera libéré dans la bande de conduction de ZnO. Le processus global de déshydrogénation est résumé comme suit :

CH ₃ CH ₂ OH (gas) → CH ₃ CHO (ads) + 2H (ads)	(I.1)
H (ads) + H (ads) → 2H ⁺ (ads) + 2e ⁻	(I.2)
2H ⁺ (ads) + 2O ⁻ (ads) → 2OH (ads)	(I.3)
2OH (ads) → H ₂ O (ads) + O (ads)	(I.4)
O (ads) + 2e ⁻ → 2O ⁻ (ads)	(I.5)

Le ZnO est connu pour être un oxyde de base, alors que le SnO₂ présente des propriétés acides ainsi que des propriétés basiques. Pour le ZnO, seule la déshydrogénation en CH₃CHO intermédiaire est attendue ; tandis que la déshydratation en C₂H₄ en plus de la déshydrogénation se produira pour les hétérostructures SnO₂ / ZnO. A des températures élevées, les intermédiaires CH₃CHO et C₂H₄ peuvent réagir avec des ions oxygène pour produire du CO₂ et de l'eau comme l'indiquent les réactions chimiques suivantes :

CH ₃ CHO + 5O ⁻ → 2CO ₂ + 2H ₂ O + 5e ⁻	(I.6)
C ₂ H ₄ + 6O ⁻ → 2CO ₂ + 2H ₂ O + 6e ⁻	(I.7)

I.1.6 Détecteurs de gaz

Le ZnO est considéré comme l'une des meilleures solutions pour les capteurs de gaz réducteurs et oxydants. Le potentiel des nanostructures de ZnO a déjà été largement prouvé pour la détection de nombreux gaz tels que le méthanol, l'éthanol, l'acétone, le butane,... Néanmoins la mise en œuvre de composants à base de nanoparticules demeure complexe et fait toujours débat. Du fait de sa biocompatibilité et de son point isoélectrique élevé, le ZnO dopé à l'indium et Au ou Ag est très prometteur pour la réalisation de dispositifs biocompatibles à des fins médicales. En effet, combiner cette biocompatibilité avec la possibilité de former un gaz électronique bidimensionnel (2DEG) à l'interface ZnO/(Zn,Mg)O ouvre la voie à la conception de nouveaux capteurs biocompatibles très performants. Sur la base d'une structure de transistor à haute mobilité électronique (HEMT), l'équilibre entre les états donneurs, 2DEG et états de surface est utilisé pour fabriquer des capteurs très sensibles. [4,8] Cette approche présente trois principaux avantages : une sensibilité élevée, une conversion très efficace de la détection en signal électrique et la possibilité d'intégrer un étage d'amplification pour réduire le niveau de bruit..Figure I.5.

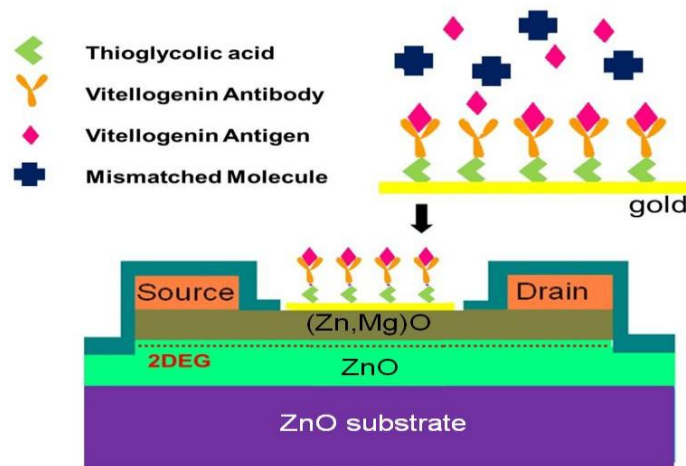


Figure I 5. Structure HEMT (Zn,Mg)O/ZnO dont la surface a été fonctionnalisée afin de réaliser un capteur de gaz [8]

I.2 Applications de SnO₂

I.2.1 Détection de gaz

Le principe de fonctionnement d'un détecteur de gaz à base du semi-conducteur SnO₂ est simple . Le détecteur est constitué d'une couche fine de SnO₂ déposée sur un substrat en verre ou en silicium et deux

électrodes en platine. Les molécules sont adsorbées sur la surface de la couche de SnO₂ puis dissociées ensuite pour se volatiliser en une autre formule chimique. Les électrons de cœur de la molécule adsorbée donnent un signal électrique caractéristique de la molécule en question. C'est à dire celle qui pollue l'environnement. (figure I.6) [4,8,9]

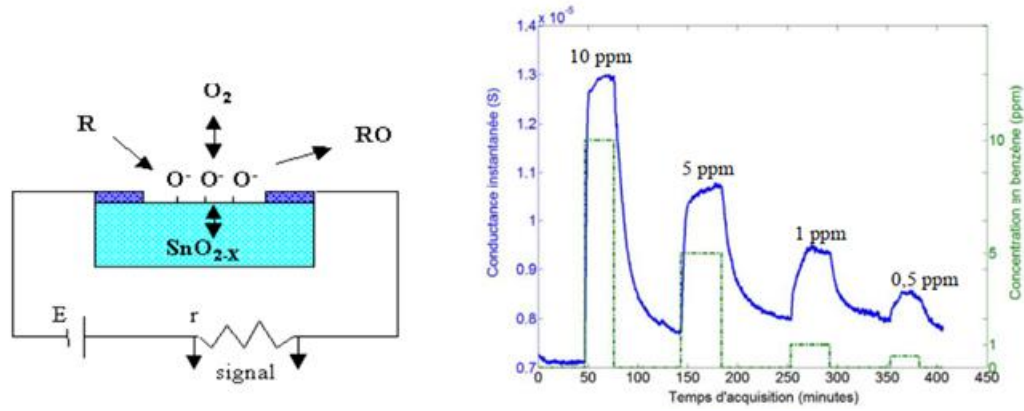


Figure I.5 : (a) Schéma cinoptique du principe de fonctionnement électronique d'un détecteur de gaz a base de SnO₂ (b) signal détecté par un le détecteur de gaz a base de SnO₂

I.2.2 Electrode d'une cellule solaire

Une cellule solaire est construite à base de silicium amorphe. Elle est constituée de deux couches adjacentes N-aSi (silicium amorphe dope N0 et P-aSi (silicium amorphe dope P) . sur les deux couche on dépose un contact ohmique en SnO₂. Le matériau SnO₂ est à la fois conducteur et transparent à la lumière visible du soleil. [10]

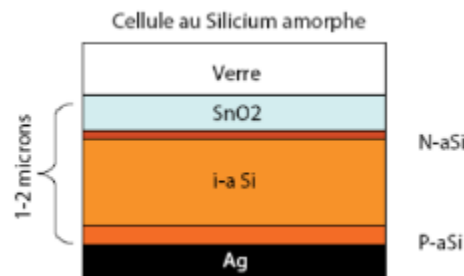


Figure I.7 : Principe de fonctionnement d'une cellule solaire au silicium amorphe avec des électrodes en SnO₂

Chapitre II :

Implantation ionique et dopage par précurseurs

I.A Implantation ionique

I.A.1 Généralités sur l'implantation ionique

I.A.1.1 Introduction

On appelle implantation ionique une technique physique permettant d'injecter des ions dans la matrice d'un matériaux semi-conducteurs. Cette implantation se fait en surface et les ions vont se répartir sur une couche d'une épaisseur n'excédant pas quelques centaines de nanomètres. Ce procédé change les propriétés chimiques et physiques (structurales et morphologique) du matériau cible. L'opération de l'implantation ionique vise la réalisation de plusieurs objectifs on cite : le revêtement des surfaces des miroirs optiques , la fabrication des dispositifs électroniques (diodes, transistors , diode laser, cellule solaire etc..) et elle est nécessaire dans les laboratoires de recherche pour l'innovation de nouveaux matériaux semi-conducteurs et les nanorevêtements décoratifs des surfaces des matériaux. [11-13].

Le dopage des semi-conducteur utilise la technique d'implantation ionique industriellement en vu de créer des surfaces dopées par deux espèces d'ions qu'on appelle impuretés. Le premier ions ayant un excès d'électrons c'est le dopage de type N, le deuxième ayant un défaut d'électrons c'est le dopage de type P. Pour ce faire, on utilise une source de production d'ions, un accélérateur de particules et une chambre pour la cible. L'accélérateur utilise les propriétés électrostatiques de l'ion pour augmenter son énergie. La quantité de matériaux implantée, appelée la dose, est l'intégrale sur le temps du courant ionique. Les courants électriques en jeu dans les implanteurs sont de l'ordre du microampère au milliampère. Ils ne permettent donc d'implanter qu'une faible quantité d'ions. C'est la raison principale pour laquelle cette technique n'est utilisée que dans les domaines où la modification qui est recherchée est faible. L'accélération des ions atteint typiquement des énergies allant de 10 à 500 keV. Toutefois, il est possible de se limiter à des énergies inférieures à 10 keV, mais dans ce cas la pénétration ne dépasse jamais les quelques nanomètres. [13-17].

En semi-conducteurs, la concentration de dopants introduits n'est pas limitée par leur solubilité dans le matériau cible. On doit prendre des précautions comme: le contrôle de la distribution des dopants, l'endommagement du matériau cible suite à l'implantation ionique, sa "guérison" par recuit thermique et surtout les caractéristiques électriques du semi-conducteur après implantation ionique et recuit post-implantation [13]. Ces facteurs caractérisent l'efficacité du dopage par implantation ionique. La quantité de matière implantée par unité de surface, c'est à dire la dose implantée, est mesurée en

comptant la charge arrivant sur la cible, en intégrant le courant pour une surface bien déterminée sur la durée de l'implantation. ionique. [13].

Chaque ion produit de nombreux défauts ponctuels dans le cristal cible au moment de l'impact tels que des lacunes ou des atomes interstitiels. Les lacunes sont des points du réseau cristallin non occupés par un atome. Dans ce cas, il résulte, de la collision entre l'ion et un atome cible, un transfert d'une quantité significative d'énergie qui éjecte cet atome cible. Celui-ci devient alors lui-même un projectile dans le solide et peut provoquer d'autres collisions successives. Lorsque cet atome (ou l'ion original lui-même) s'arrête dans le solide sans avoir trouvé de site vacant dans le réseau cristallin, on parle alors d'atome interstitiel. Ces défauts ponctuels peuvent également migrer ou se rassembler avec d'autres, résultant en des boucles de dislocation ou d'autres défauts[14].

I.A.1.1 Principe de l'implantation ionique

La Figure I-1 schématise le parcours des ions implantés dans un matériau cible. Les ions introduits dans le matériau (ions non rétrodiffusés) perdent leur énergie cinétique au fur et à mesure des différentes collisions et interactions avec les atomes du matériau, jusqu'à s'arrêter dans leur position finale.

I.A.1.1 Pouvoir d'arrêt électronique et pouvoir d'arrêt nucléaire

La perte d'énergie de l'ion est caractérisée par le pouvoir d'arrêt atomique du matériau $S(E)$ dont l'unité est le $\text{MeV}/(\text{mg}/\text{cm}^2)$ (multiple de l'unité de $\text{eV cm}^2/\text{g}$) faisant intervenir deux types de freinages, le pouvoir d'arrêt nucléaire S_n d'une part et le pouvoir d'arrêt électronique S_e tels que : [15,18,19].

$$S(E) = S_n(E) + S_e(E) \quad (1)$$

Les expressions des pouvoirs d'arrêt nucléaire S_n et du pouvoir d'arrêt électronique S_e ont été étudiées avec détail dans la mémoire de Master de Cherui-Mettay [12, 15]. Ils sont donnés respectivement par:

$$S_n = \frac{\pi Z_{\text{ion}}^2 Z_{\text{atome}}^2 e^4}{E_{\text{ion},0}} \text{ et les } \frac{M_{\text{ion}}}{M_{\text{atome}}} \ln \left(\frac{T_{\text{max}}}{T_{\text{min}}} \right) \quad (2)$$

$$S_e = \frac{\pi Z_{\text{ion}}^2 e^4}{E_{\text{ion},0}} \frac{M_{\text{ion}}}{m_{\text{électron}}} \ln \left(\frac{T_{\text{max}}}{T_{\text{min}}} \right) \quad (3)$$

Notons ici que

M_{ion} , M_{atome} : sont respectivement les masses de l'ion incident et de l'atome cible

Z_{ion} et Z_{atome} : sont respectivement les nombres atomiques de l'ion incident et de l'atome cible

E_{cin} : L'énergie cinétique de l'ion incident

T_{max} : Energie maximum transmise au noyau du matériau cible ou la perte d'énergie de la particule incidente

T_{min} : Energie minimum transmise au noyau du matériau cible ou la perte d'énergie de la particule incidente

Avec :

$$T = \frac{4M_{ion} M_{atome}}{(M_{ion}+M_{atome})^2} E_{ion} \cdot \cos^2(\varphi) \quad (4)$$

Le pouvoir d'arrêt nucléaire correspond au transfert d'énergie cinétique vers les atomes du matériau lors des différentes collisions avec ceux-ci, tandis que le pouvoir d'arrêt électronique représente la perte d'énergie par interaction avec le cortège électronique des atomes de la cible (ionisation/excitation). À chaque collision avec un atome du matériau, si l'énergie que l'atome reçoit est supérieure à son énergie de déplacement E_d celui-ci va se déplacer. L'atome déplacé peut à son tour entrer en collision avec d'autres atomes de la cible et les déplacer si son énergie est suffisante. Il se forme alors une cascade de collisions qui ne s'arrête que lorsque tous les atomes déplacés et l'ion implanté ont une énergie cinétique inférieure à E_d . L'implantation d'un seul ion avec une énergie d'une centaine de keV peut ainsi conduire au déplacement direct ou indirect d'un millier d'atomes. [3].

I-A.2 Présentation du programme TRIM

Plusieurs logiciels de simulation numérique sont utilisés pour calculer les phénomènes cinétiques associés aux pertes d'énergie des ions. Un grand nombre de codes de simulation existent, les plus utilisés sont les codes [18]: MARLOWE [19], OXANA[20] , ACAT[21].

Quand on procède au calcul des parcours des ions et des atomes de recul de manière aléatoire on utilise la simulation dite de Monte Carlo[21-23]. Ce type de code permet de suivre en détail le développement de la cascade de collisions ou encore l'origine d'un atome pulvérisé. On peut citer le code TRIM [24] ou ses différentes versions prenant en compte l'évolution dynamique de la cible TRIDYN [25] et

SDTrimSP [26]. La simulation de collisions binaires se base sur une structure de cible prédéfinie où évolue de manière déterministe l'ion incident.

Le code 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. Ce logiciel permet de prévoir la trajectoire d'un ion incident durant son parcours dans le matériau cible. Le programme différencie les pertes d'énergie nucléaire et électronique en les considérant comme indépendantes. Le ralentissement électronique est considéré comme linéaire entre chaque choc. Pour le calcul du ralentissement nucléaire, le programme effectue un tirage aléatoire par la méthode Monte-Carlo pour déterminer s'il y a choc ou non, avec quel type d'atome et la valeur du paramètre d'impact, qui représente la distance entre la droite qui porte la trajectoire de l'ion (supposée linéaire) et la droite parallèle à sa trajectoire passant par le centre de la cible. [21,22]. Une fois ces valeurs tirées au sort, l'énergie transmise et la trajectoire après le choc sont déterminées par les lois de l'électrodynamique.

Dans ce programme, développé par Ziegler et Biersack [24], 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, 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 : 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 [26]. Cependant, il existe certaines limitations à ce programme dont il faut tenir compte : la cible ne garde aucun "effet mémoire" d'une particule sur l'autre : ainsi, la distribution de défauts et le déplacement des atomes de recul ne tiennent pas compte des précédents défauts calculés, ce qui ne permet pas de déterminer un taux de diffusion d'une couche à l'autre; le calcul ne tient pas compte d'éventuels effets chimiques qui peuvent

devenir importants lorsque l'énergie de l'ion incident est de l'ordre de l'électron volt. Le programme SRIM permet d'accéder à plusieurs données intéressantes : la distribution suivant les trois dimensions de l'espace des ions implantés, la quantité et la nature des atomes pulvérisés, le profil de perte d'énergie des ions dans le matériau en fonction de la profondeur, le nombre de chocs générés, etc.

Le programme donne notamment accès à la probabilité de présence de l'ion implanté par unité de flux d'ions incident et donc à la concentration atomique. Le tableau de commande de ce logiciel figure II-1 permet l'accès suivant deux fenêtres d'action

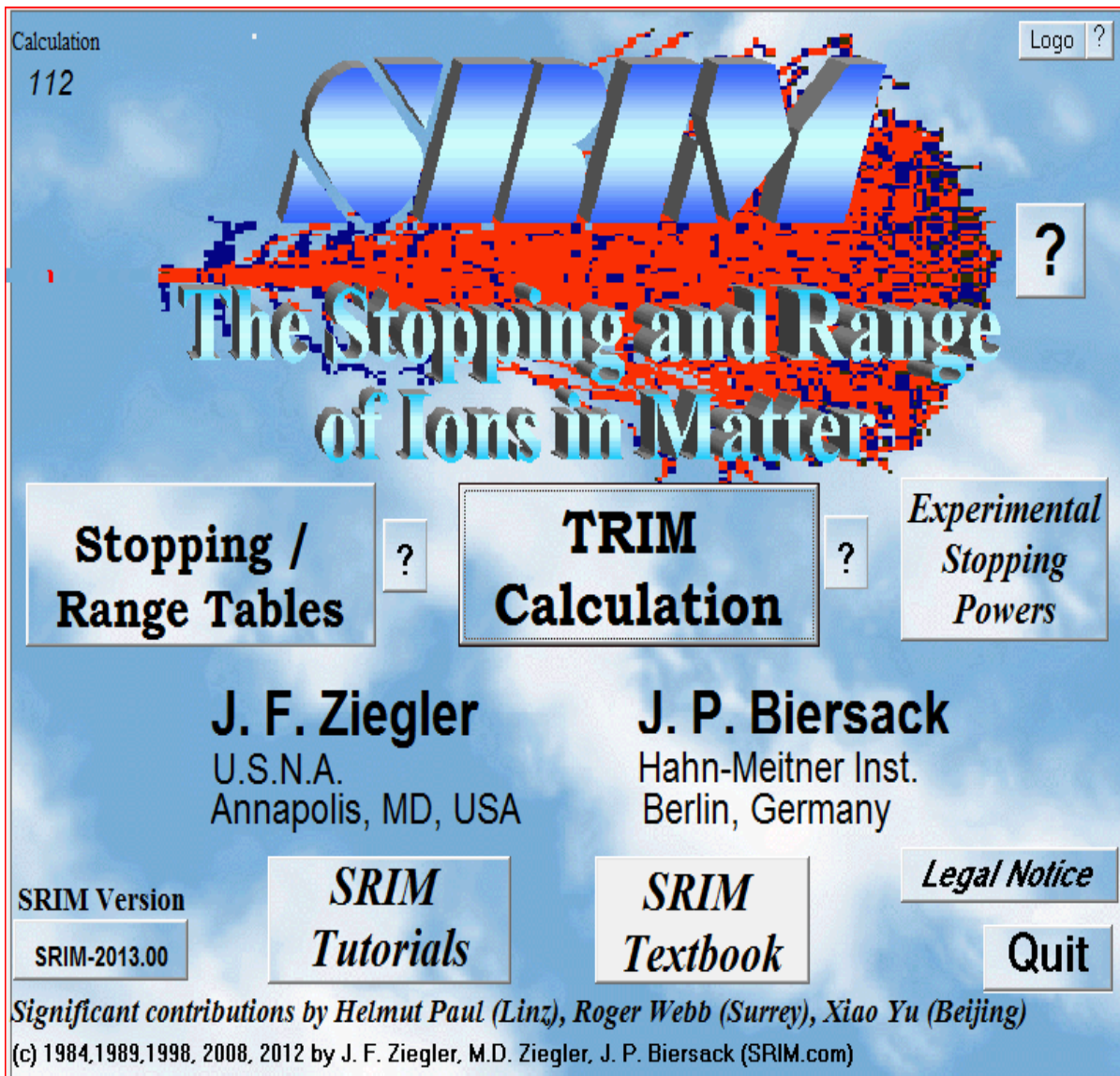


Figure II-1 Tableau de commande du logiciel TRIM

La fenêtre de gauche (Stopping /Ranges table) donne accès au calcul numérique des pouvoirs d'arrêt nucléaire et électronique alors que la fenêtre de droite (TRIM calculassions) [24]. donne l'accès au range projectile et permet de relever plusieurs paramètres précités. En prenant la fenêtre de gauche qui concerne les calculs des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire, il apparait un autre tableau de bord de bord . Ce dernier permet de choisir l'ion de bombardement et la cible bombardée choisie pour un dopage..(figure I.2)



Figure II-2 Tableau de commande du logiciel pour le pouvoir d'arrêt électronique et nucléaire

I.A.3 Simulation du pouvoir d'arrêt

Les simulations des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire, des taux de pulvérisation et de la quantité de défauts créés en fonction de la profondeur du matériau cible sont réalisées avec le logiciel TRIM (Transport and Range of Ions in Matter) [24].

Ce logiciel utilise le code TRIM (TRansport of Ions in Matter) basé sur une méthode de calcul type Monte-Carlo. Le logiciel TRIM calcule les trajectoires des ions dans un solide. Ce logiciel permet d'obtenir rapidement une idée de la profondeur à laquelle les ions sont implantés. Les défauts créés sont simulés en fonction de la nature, de l'énergie et de l'angle d'incidence d'un faisceau d'ion et de la nature de la cible.

Cependant plusieurs approximations sont faites lors de ces calculs. En effet ils sont effectués en se basant sur l'approximation qu'il existe uniquement des collisions binaires, l'ion incident ne voit que l'atome de la cible qu'il va collisionner, les voisins sont négligés. De plus SRIM ne génère que des défauts ponctuels, chaque atome collisionné avec une énergie supérieure à son énergie de déplacement devient un atome interstitiel et laisse une lacune derrière lui.

Pour mettre en œuvre le code de simulation, l'utilisateur doit introduire différents paramètres. Evidemment, le choix de ces paramètres est crucial et le chercheur doit se mettre dans les conditions qui se rapprochent le plus du cas réel. En ce qui nous concerne, dans un premier temps, nous nous sommes mis dans un cas général destiné à l'étude des interactions ions matière

Au cours de la seconde étape, nous avons considéré le cas particulier où les conditions suivantes ont été impliquées : nous avons choisi une cible de ZnO (épaisseur = 10000 Å) sous laquelle nous avons supposé une fine couche un substrat de silicium. ainsi qu'une cible de SnO₂. Le type des ions sélectionnés suivant le dopage désiré . . Le nombre des ions utilisés est de 99999.

C'est la valeur proposée, par défaut, par le logiciel. On doit noter que nous avons essayé des nombres plus élevés, et nous avons remarqué que ceci augmentait le temps de calcul sans améliorer la précision des résultats. S'agissant de l'orientation de la cible par rapport au faisceau d'ions, nous avons utilisé les deux cas les plus répandus en implantation ionique, c'est-à-dire 0°. Enfin, on doit signaler que le logiciel SRIM ne tient compte que des cibles amorphes.

Si on désire étudier d'autres paramètres physiques, on doit prendre la fenêtre 2 de la figure II.1. Un deuxième tableau de bord apparaîtra il est illustré sur la figure II-3. Ce tableau de bord donne tous les paramètres introduits et les résultats de calcul. Il note pour chaque ion choisi pour être étudié sa masse atomique, son énergie cinétique de parcours. Il indique aussi la cible bombardée, ainsi que l'épaisseur des deux couches qu'il va traverser dans la cible.

D'autre part il donne les paramètres calculés comme le nombre d'ions rétrodiffusés, le nombre d'ions transmis, le nombre de vacances créées dans la matrice de la cible, les dimensions de la poire créée. Celle-ci est colorée en rouge dans le schéma du tableau de bord figure II-3.

D'autres paramètres sont indiqués comme l'énergie absorbée ou perdue par l'ion dans son parcours, l'énergie d'ionisation, l'énergie des phonons etc.. Nous verrons que tous les paramètres vont dépendre de l'énergie et la masse atomique de l'ion avec lequel on désire doper la cible ZnO ou SnO₂ prises comme objets d'étude.

L'exécution de l'opération du pouvoir d'arrêt donne le tableau de valeurs figure I-3 qui indique les différentes énergies du pouvoir d'arrêt électronique $(dE/dx)_{elec}$ et le pouvoir d'arrêt nucléaire $(dE/dx)_{nucl}$ ainsi que les variations des paramètres de la poire le long du trajet de l'ion dans la cible. [12-17] Nous tenons à montrer deux exemples de tableau sur lesquels apparaissent les pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire lorsque l'on introduit un ion d'argent qui bombarde successivement les deux cibles choisies soient ZnO et SnO₂.

Notre lecture des deux tableaux II.1 et II.2 fait apparaître deux premières colonnes contenant respectivement les variations des deux pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire en fonction des énergies cinétiques de l'ion argent Ag⁺.

Les autres colonnes au nombre de trois donnent les dimensions en angström de la poire simulant les trajectoires des ions à l'intérieur de la cible ZnO ou SnO₂.

SRIM version --> SRIM-2013.00 Calc. date --> May 14, 2020						
Disk File Name = SRIM Outputs\Silver in Sn- O- O.txt						
Ion = Silver [47], Mass = 106.905 amu						
Target Density = 3.3779E+00 g/cm3 = 4.0492E+22 atoms/cm3						
===== Target Composition =====						
Atom Atom Atomic Mass						
Name Num Percent Percent						

Sn	50	033.33	078.77			
O	8	033.33	010.62			
O	8	033.33	010.62			

Bragg Correction = 0.00%						
Stopping Units = MeV / (mg/cm2)						
See bottom of Table for other Stopping units						
Ion Energy	dE/dx Elec.	dE/dx Nuclear	Projected Range	Longitudinal Straggling	Lateral Straggling	
10.00 keV	2.029E-01	2.754E+00	114 A	61 A	44 A	
11.00 keV	2.128E-01	2.841E+00	121 A	64 A	46 A	
12.00 keV	2.223E-01	2.921E+00	127 A	67 A	48 A	
13.00 keV	2.313E-01	2.995E+00	133 A	70 A	51 A	
14.00 keV	2.401E-01	3.064E+00	139 A	73 A	53 A	
15.00 keV	2.485E-01	3.128E+00	145 A	75 A	55 A	
16.00 keV	2.567E-01	3.187E+00	151 A	78 A	57 A	
17.00 keV	2.646E-01	3.243E+00	157 A	81 A	58 A	
18.00 keV	2.722E-01	3.295E+00	162 A	83 A	60 A	
20.00 keV	2.869E-01	3.391E+00	174 A	88 A	64 A	
22.50 keV	3.044E-01	3.497E+00	187 A	94 A	68 A	
25.00 keV	3.208E-01	3.591E+00	200 A	100 A	73 A	
27.50 keV	3.365E-01	3.674E+00	213 A	105 A	77 A	
30.00 keV	3.514E-01	3.748E+00	226 A	111 A	81 A	
32.50 keV	3.658E-01	3.815E+00	238 A	116 A	85 A	
35.00 keV	3.796E-01	3.876E+00	251 A	121 A	89 A	
37.50 keV	3.929E-01	3.931E+00	263 A	126 A	92 A	
40.00 keV	4.058E-01	3.982E+00	275 A	131 A	96 A	
45.00 keV	4.304E-01	4.071E+00	298 A	141 A	103 A	
50.00 keV	4.537E-01	4.146E+00	322 A	151 A	111 A	
55.00 keV	4.759E-01	4.211E+00	344 A	160 A	117 A	
60.00 keV	4.970E-01	4.267E+00	367 A	169 A	124 A	
65.00 keV	5.173E-01	4.316E+00	389 A	178 A	131 A	
70.00 keV	5.368E-01	4.358E+00	411 A	187 A	137 A	
80.00 keV	5.739E-01	4.427E+00	455 A	205 A	150 A	
90.00 keV	6.087E-01	4.480E+00	498 A	222 A	162 A	
100.00 keV	6.416E-01	4.521E+00	540 A	238 A	175 A	
110.00 keV	6.730E-01	4.552E+00	582 A	255 A	186 A	
120.00 keV	7.029E-01	4.575E+00	624 A	271 A	198 A	
130.00 keV	7.316E-01	4.592E+00	666 A	287 A	210 A	
140.00 keV	7.592E-01	4.603E+00	707 A	303 A	221 A	
150.00 keV	7.859E-01	4.610E+00	749 A	319 A	232 A	
160.00 keV	8.116E-01	4.614E+00	790 A	334 A	243 A	
170.00 keV	8.366E-01	4.615E+00	831 A	350 A	254 A	
180.00 keV	8.609E-01	4.613E+00	872 A	365 A	265 A	
200.00 keV	9.074E-01	4.602E+00	954 A	396 A	287 A	
225.00 keV	9.186E-01	4.581E+00	1058 A	434 A	313 A	
250.00 keV	9.058E-01	4.552E+00	1162 A	472 A	339 A	
275.00 keV	9.202E-01	4.519E+00	1267 A	511 A	365 A	
300.00 keV	9.501E-01	4.482E+00	1373 A	549 A	390 A	
325.00 keV	9.889E-01	4.443E+00	1480 A	588 A	416 A	
350.00 keV	1.032E+00	4.402E+00	1587 A	626 A	442 A	
375.00 keV	1.078E+00	4.361E+00	1694 A	663 A	467 A	
400.00 keV	1.125E+00	4.319E+00	1801 A	701 A	493 A	
450.00 keV	1.215E+00	4.234E+00	2017 A	775 A	545 A	
500.00 keV	1.299E+00	4.151E+00	2234 A	847 A	596 A	
550.00 keV	1.375E+00	4.069E+00	2452 A	919 A	647 A	
600.00 keV	1.443E+00	3.989E+00	2671 A	990 A	697 A	
650.00 keV	1.503E+00	3.912E+00	2892 A	1061 A	748 A	
700.00 keV	1.555E+00	3.838E+00	3114 A	1131 A	798 A	
800.00 keV	1.642E+00	3.698E+00	3565 A	1271 A	899 A	
900.00 keV	1.710E+00	3.568E+00	4024 A	1410 A	1000 A	
1.00 MeV	1.764E+00	3.448E+00	4492 A	1549 A	1100 A	
1.10 MeV	1.808E+00	3.337E+00	4968 A	1687 A	1201 A	
1.20 MeV	1.846E+00	3.234E+00	5452 A	1825 A	1302 A	
1.30 MeV	1.879E+00	3.138E+00	5945 A	1963 A	1404 A	
1.40 MeV	1.910E+00	3.049E+00	6446 A	2101 A	1507 A	
1.50 MeV	1.939E+00	2.965E+00	6954 A	2238 A	1610 A	
1.60 MeV	1.967E+00	2.887E+00	7470 A	2375 A	1714 A	
1.70 MeV	1.995E+00	2.813E+00	7992 A	2512 A	1819 A	
1.80 MeV	2.024E+00	2.744E+00	8520 A	2648 A	1925 A	
2.00 MeV	2.083E+00	2.616E+00	9594 A	2919 A	2139 A	
2.25 MeV	2.163E+00	2.476E+00	1.10 um	3252 A	2411 A	
2.50 MeV	2.251E+00	2.352E+00	1.23 um	3578 A	2686 A	
2.75 MeV	2.348E+00	2.242E+00	1.38 um	3895 A	2963 A	
3.00 MeV	2.454E+00	2.144E+00	1.52 um	4202 A	3241 A	
3.25 MeV	2.569E+00	2.055E+00	1.66 um	4497 A	3517 A	
3.50 MeV	2.692E+00	1.974E+00	1.80 um	4781 A	3792 A	
3.75 MeV	2.822E+00	1.901E+00	1.94 um	5052 A	4063 A	
4.00 MeV	2.960E+00	1.834E+00	2.07 um	5311 A	4330 A	
4.50 MeV	3.254E+00	1.715E+00	2.34 um	5795 A	4848 A	
5.00 MeV	3.570E+00	1.612E+00	2.60 um	6230 A	5340 A	
5.50 MeV	3.904E+00	1.523E+00	2.86 um	6620 A	5804 A	
6.00 MeV	4.253E+00	1.445E+00	3.10 um	6969 A	6238 A	
6.50 MeV	4.614E+00	1.375E+00	3.33 um	7280 A	6642 A	
7.00 MeV	4.984E+00	1.313E+00	3.55 um	7559 A	7018 A	
8.00 MeV	5.741E+00	1.206E+00	3.96 um	8042 A	7691 A	
9.00 MeV	6.510E+00	1.117E+00	4.33 um	8434 A	8270 A	
10.00 MeV	7.278E+00	1.042E+00	4.68 um	8757 A	8772 A	

Multiply Stopping by for Stopping Units						

3.3778E+01	eV / Angstrom					
3.3778E+02	keV / micron					
3.3778E+02	MeV / mm					
1.0000E+00	keV / (ug/cm2)					
1.0000E+00	MeV / (mg/cm2)					

Tableau II.1 : Résultats du pouvoir d'arrêt de l'ion Argent sur cible SnO₂

```

=====
SRIM version ==> SRIM-2013.00
Calc. date ==> May 21, 2020
=====

Disk File Name = SRIM Outputs\Silver in Zn- O.txt

Ion = Silver [47] , Mass = 106.905 amu

Target Density = 4.2830E+00 g/cm3 = 6.3380E+22 atoms/cm3
===== Target Composition =====
Atom Atom Atomic Mass
Name Numb Percent Percent
-----
Zn 30 050.00 080.34
O 8 050.00 019.66
=====

Bragg Correction = 0.00%
Stopping Units = MeV / (mg/cm2)
See bottom of Table for other Stopping units

Ion Energy dE/dx Elec. dE/dx Nuclear Projected Longitudinal Lateral
Range Straggling Straggling
-----
10.00 keV 1.821E-01 3.652E+00 77 A 35 A 25 A
11.00 keV 1.910E-01 3.766E+00 81 A 36 A 27 A
12.00 keV 1.995E-01 3.870E+00 86 A 38 A 28 A
13.00 keV 2.077E-01 3.966E+00 90 A 40 A 29 A
14.00 keV 2.155E-01 4.054E+00 94 A 41 A 30 A
15.00 keV 2.231E-01 4.137E+00 98 A 43 A 32 A
16.00 keV 2.304E-01 4.213E+00 102 A 44 A 33 A
17.00 keV 2.375E-01 4.285E+00 106 A 46 A 34 A
18.00 keV 2.444E-01 4.353E+00 110 A 47 A 35 A
20.00 keV 2.576E-01 4.476E+00 117 A 50 A 37 A
22.50 keV 2.732E-01 4.612E+00 126 A 53 A 39 A
25.00 keV 2.880E-01 4.732E+00 135 A 56 A 42 A
27.50 keV 3.021E-01 4.837E+00 144 A 59 A 44 A
30.00 keV 3.155E-01 4.932E+00 152 A 62 A 47 A
32.50 keV 3.284E-01 5.017E+00 161 A 65 A 49 A
35.00 keV 3.408E-01 5.094E+00 169 A 68 A 51 A
37.50 keV 3.527E-01 5.163E+00 177 A 71 A 53 A
40.00 keV 3.643E-01 5.227E+00 186 A 74 A 55 A
45.00 keV 3.864E-01 5.338E+00 202 A 79 A 60 A
50.00 keV 4.073E-01 5.431E+00 217 A 85 A 64 A
55.00 keV 4.272E-01 5.511E+00 233 A 90 A 68 A
60.00 keV 4.462E-01 5.580E+00 248 A 95 A 71 A
65.00 keV 4.644E-01 5.639E+00 263 A 100 A 75 A
70.00 keV 4.819E-01 5.689E+00 278 A 105 A 79 A
80.00 keV 5.152E-01 5.771E+00 308 A 115 A 86 A
90.00 keV 5.464E-01 5.833E+00 337 A 124 A 93 A
100.00 keV 5.760E-01 5.878E+00 366 A 134 A 100 A
110.00 keV 6.041E-01 5.912E+00 395 A 143 A 107 A
120.00 keV 6.310E-01 5.935E+00 424 A 152 A 114 A
130.00 keV 6.567E-01 5.951E+00 453 A 161 A 121 A
140.00 keV 6.815E-01 5.960E+00 481 A 170 A 127 A
150.00 keV 7.055E-01 5.963E+00 510 A 179 A 134 A

```

```

160.00 keV 7.286E-01 5.963E+00 538 A 188 A 140 A
170.00 keV 7.510E-01 5.958E+00 567 A 197 A 146 A
180.00 keV 7.728E-01 5.950E+00 595 A 206 A 153 A
200.00 keV 8.146E-01 5.928E+00 653 A 223 A 165 A
225.00 keV 8.516E-01 5.888E+00 724 A 245 A 181 A
250.00 keV 8.773E-01 5.841E+00 796 A 266 A 196 A
275.00 keV 9.080E-01 5.788E+00 869 A 288 A 211 A
300.00 keV 9.420E-01 5.732E+00 942 A 309 A 226 A
325.00 keV 9.781E-01 5.673E+00 1015 A 330 A 241 A
350.00 keV 1.015E+00 5.613E+00 1089 A 352 A 256 A
375.00 keV 1.052E+00 5.553E+00 1164 A 373 A 271 A
400.00 keV 1.090E+00 5.492E+00 1239 A 394 A 286 A
450.00 keV 1.162E+00 5.372E+00 1390 A 436 A 316 A
500.00 keV 1.231E+00 5.254E+00 1543 A 478 A 345 A
550.00 keV 1.296E+00 5.139E+00 1698 A 520 A 375 A
600.00 keV 1.356E+00 5.029E+00 1854 A 561 A 405 A
650.00 keV 1.413E+00 4.923E+00 2013 A 602 A 435 A
700.00 keV 1.466E+00 4.822E+00 2173 A 643 A 465 A
800.00 keV 1.561E+00 4.631E+00 2498 A 725 A 526 A
900.00 keV 1.646E+00 4.456E+00 2829 A 806 A 587 A
1.00 MeV 1.721E+00 4.296E+00 3167 A 887 A 648 A
1.10 MeV 1.788E+00 4.148E+00 3511 A 967 A 710 A
1.20 MeV 1.850E+00 4.011E+00 3861 A 1047 A 772 A
1.30 MeV 1.908E+00 3.885E+00 4215 A 1126 A 835 A
1.40 MeV 1.961E+00 3.768E+00 4575 A 1204 A 898 A
1.50 MeV 2.012E+00 3.658E+00 4940 A 1282 A 962 A
1.60 MeV 2.061E+00 3.556E+00 5309 A 1360 A 1026 A
1.70 MeV 2.109E+00 3.461E+00 5683 A 1437 A 1091 A
1.80 MeV 2.155E+00 3.371E+00 6060 A 1513 A 1156 A
2.00 MeV 2.247E+00 3.207E+00 6825 A 1665 A 1286 A
2.25 MeV 2.361E+00 3.027E+00 7797 A 1852 A 1451 A
2.50 MeV 2.478E+00 2.869E+00 8782 A 2033 A 1617 A
2.75 MeV 2.600E+00 2.730E+00 9776 A 2209 A 1783 A
3.00 MeV 2.727E+00 2.605E+00 1.08 um 2378 A 1948 A
3.25 MeV 2.860E+00 2.493E+00 1.18 um 2542 A 2112 A
3.50 MeV 2.999E+00 2.392E+00 1.28 um 2699 A 2274 A
3.75 MeV 3.143E+00 2.300E+00 1.38 um 2849 A 2433 A
4.00 MeV 3.293E+00 2.216E+00 1.47 um 2992 A 2590 A
4.50 MeV 3.607E+00 2.067E+00 1.67 um 3264 A 2894 A
5.00 MeV 3.939E+00 1.940E+00 1.85 um 3509 A 3183 A
5.50 MeV 4.283E+00 1.830E+00 2.04 um 3730 A 3456 A
6.00 MeV 4.638E+00 1.733E+00 2.21 um 3929 A 3712 A
6.50 MeV 5.001E+00 1.647E+00 2.38 um 4108 A 3952 A
7.00 MeV 5.370E+00 1.571E+00 2.54 um 4270 A 4176 A
8.00 MeV 6.118E+00 1.440E+00 2.85 um 4556 A 4581 A
9.00 MeV 6.871E+00 1.332E+00 3.13 um 4791 A 4933 A
10.00 MeV 7.622E+00 1.240E+00 3.39 um 4987 A 5241 A
=====
Multiply Stopping by for Stopping Units
-----
4.2829E+01 eV / Angstrom
4.2829E+02 keV / micron
4.2829E+02 MeV / mm
1.0000E+00 keV / (ug/cm2)
1.0000E+00 MeV / (mg/cm2)
1.0000E+03 keV / (mg/cm2)

```

Tableau II.2 : Résultats du pouvoir d'arrêt de l'ion Argent sur cible ZnO

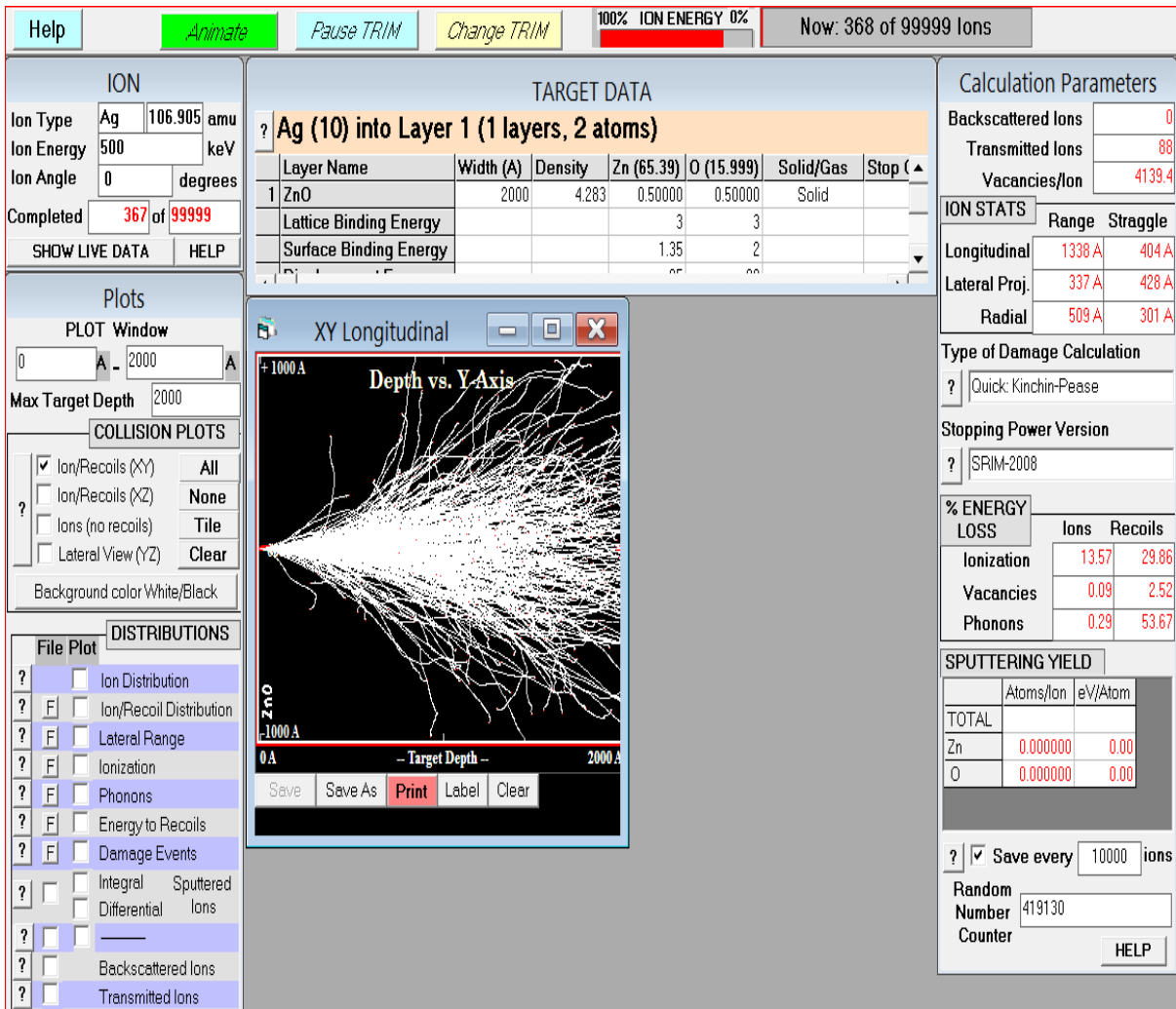


Figure II-3 Tableau de bord des résultats de simulation du bombardement de l'ion Ag⁺ sur ZnO

I.A.4 Résultats et discussions

I.A.4.1 Résultats TRIM de l'ion Ag⁺ sur ZnO et SnO₂

Nous donnons sur figure I.4a et figure I.4b les résultats TRIM du pouvoir d'arrêt électronique de l'ion Ag⁺ respectivement sur les deux cibles ZnO et SnO₂. Nous constatons d'une part que ce pouvoir prend une allure exponentiel au début et qui finira par une variation quasi asymptotique pour les grandes énergies cinétiques de l'ions Ag⁺.

D'autre part nous observons deux valeurs distinctes pour les valeurs asymptotiques atteintes par ions dans les cibles ZnO et SnO₂ respectivement. Soient $\left[\frac{dE}{dx}\right]_{elec} = 7.7$ pour Ag⁺ sur ZnO et

$\left[\frac{dE}{dx}\right]_{elec} = 6.4$ pour Ag⁺ sur SnO₂ .

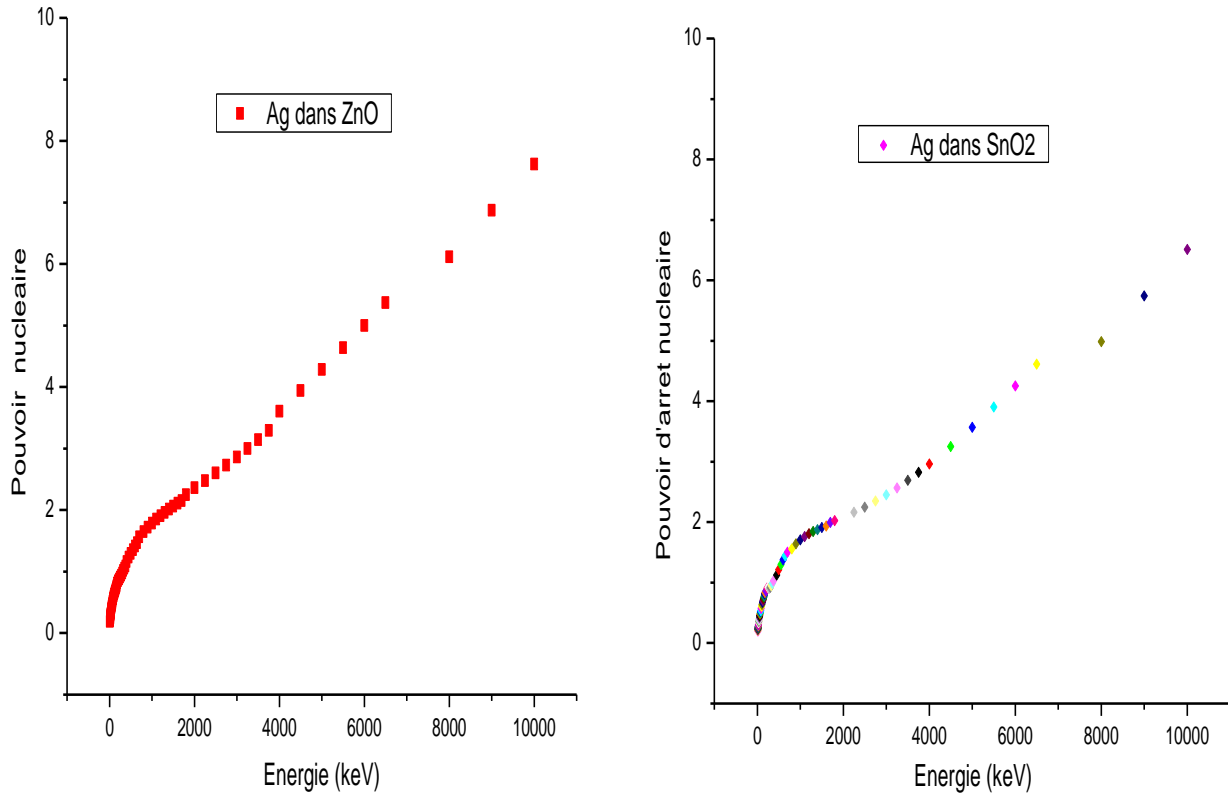


Figure II.4 pouvoir d'arrêt électronique (a) Ag sur ZnO et (b) Ag sur SnO₂

Sur la fig. II.5a et fig. II.5.b, on enregistre les variations des pouvoirs d'arrêt nucléaire d'ion Ag⁺ respectivement sur les cibles ZnO et SnO₂.. On constate que la variation est tout a fait différentes de celle du pouvoir d'arrêt électronique .Une variation quasi-gaussienne est observée. Un maximum de la courbe est donné pour chaque cible.. Ainsi un pouvoir d'arrêt nucléaire $\left[\frac{dE}{dx}\right]_{nucl} = 6$ est atteint pour

Ag⁺ dans ZnO (fig.I.5a) tandis que $\left[\frac{dE}{dx}\right]_{nucl} = 4.9$ est obtenu pour Ag⁺ dans SnO₂ (fig.I5.b)

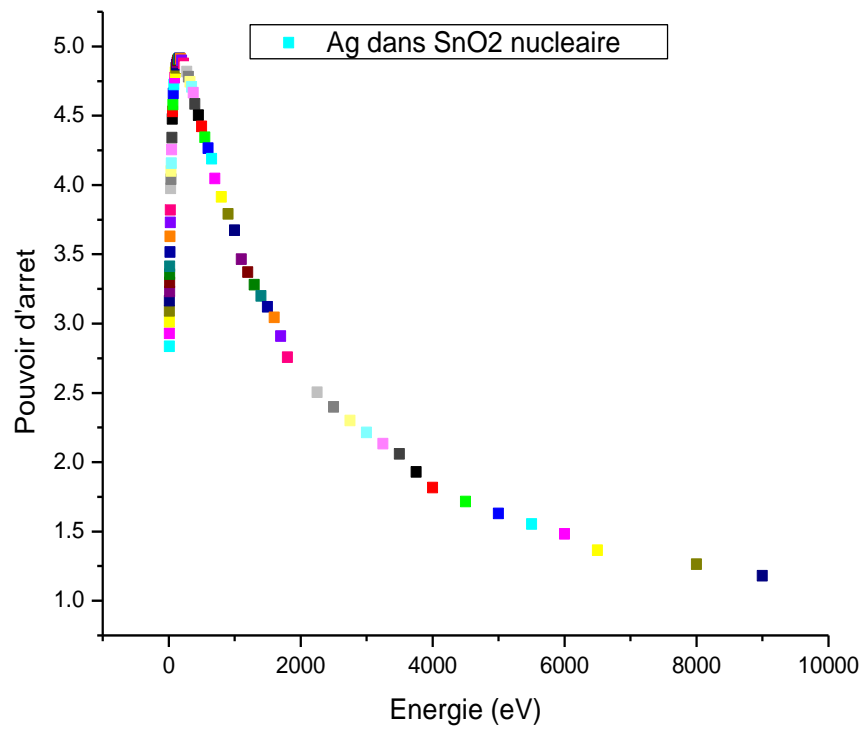
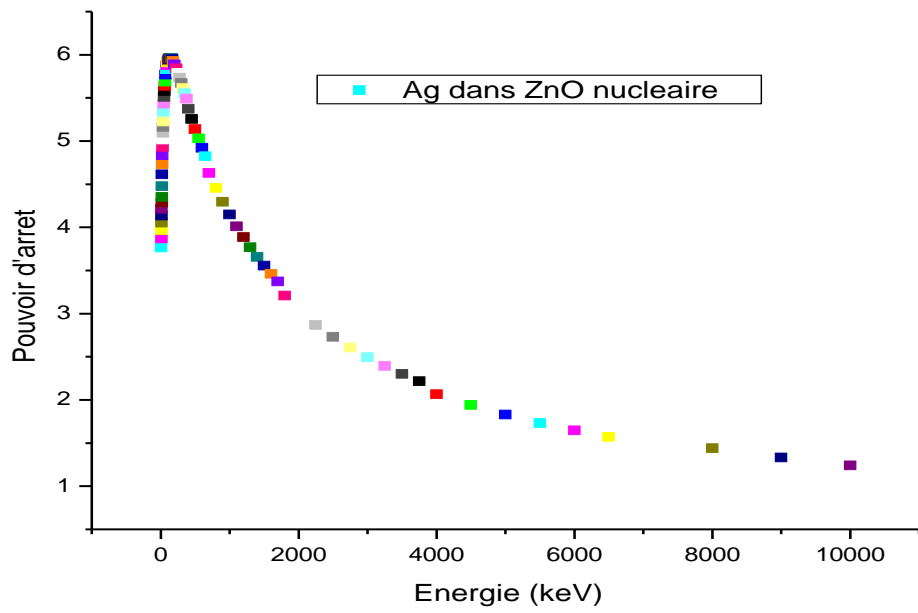


Figure II.5 pouvoir d'arrêt nucléaire (a) Ag⁺ sur ZnO et (b) Ag sur SnO₂

I.A.4.2 Résultats TRIM des ions Al⁺, Au⁺, In⁺⁺, Cu⁺⁺ sur ZnO et SnO₂

Dans ce qui suit on étudie les variations des pouvoirs d'arrêt de plusieurs ions des éléments chimiques tels que Al, Au, In, Cu. Ces éléments ont été choisis pour le fait que l'on va les utiliser dans expériences et qu'on va caractériser dans le chapitre II par des techniques de caractérisation spectroscopique et par microscopie électronique. De plus ces éléments sont des dopants d'intéressantes applications physiques qu'on va citer dans le chapitre III.

Les différents ions cités précédemment ont fait l'objet de bombardement ionique sur les deux cibles ZnO et SnO₂.

Cible	ZnO		SnO ₂	
Ions	$\left[\frac{dE}{dx}\right]_{elec}$	$\left[\frac{dE}{dx}\right]_{nucl}$	$\left[\frac{dE}{dx}\right]_{elec}$	$\left[\frac{dE}{dx}\right]_{nucl}$
Argent	7.7	6	6.4	4.9
Aluminium	8.1	10.2	7.9	7.8
Indium	7.2	8.4	5.9	7.5
Or	6.4	11	5.9	8.9
Cuivre	8.0	3.25	8.0	2.8

Tableau II.3: tableau récapitulatif des pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire pour les cinq ions sur les cibles ZnO et SnO₂

La lecture du tableau I.3 nous permet de conclure que :

1. les pouvoirs d'arrêt maximaux nucléaires sont en moyenne supérieurs aux pouvoirs d'arrêt électroniques pour tous les ions sauf le cas particulier de l'argent.
2. Les pouvoirs d'arrêt électroniques et nucléaires pour le composé ZnO sont supérieurs aux pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaires correspondant au composé SnO₂
3. Le pouvoir d'arrêt nucléaire de l'élément cuivre bombardant ZnO et SnO₂ est le plus faible comparés aux autres pouvoirs d'arrêt nucléaire et électronique de tous les ions précités.

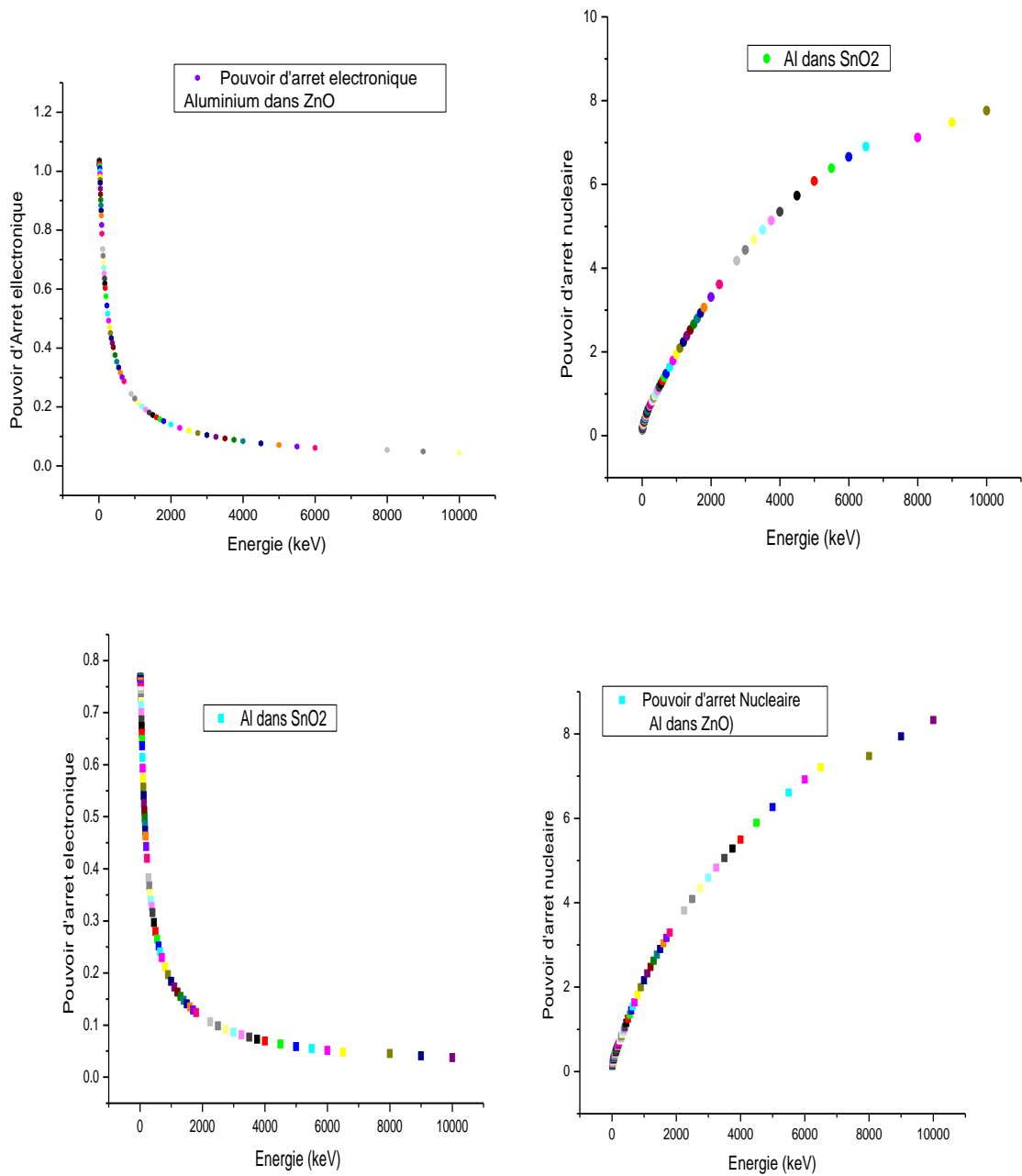


Figure II.6: Pouvoir d'arrêt nucléaires, électronique : Al⁺ sur ZnO (a), (b) et Al⁺ sur SnO₂ (c), (d)

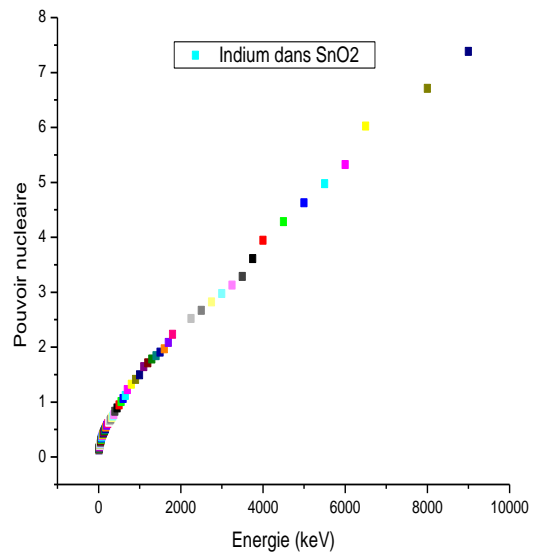
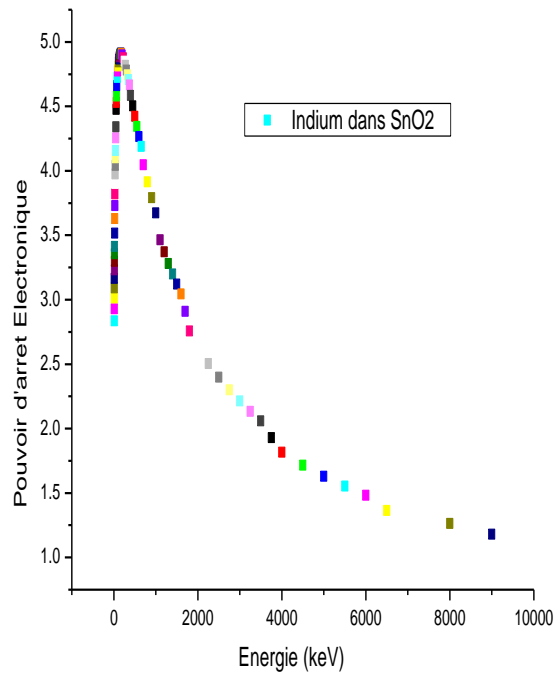
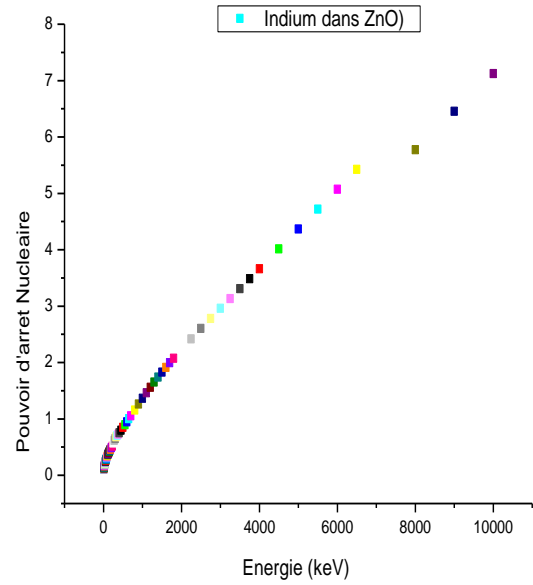
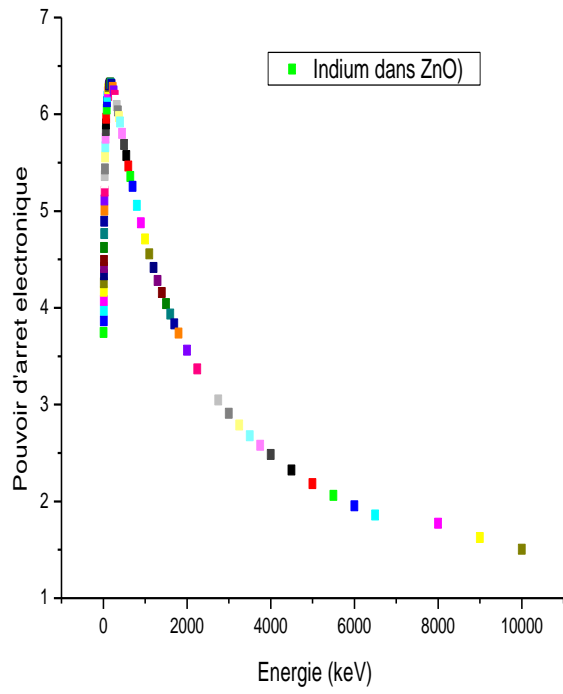


Figure II.7: Pouvoir d'arrêt nucléaires, électronique : Indium sur ZnO (a), (b) et indium sur SnO₂ (c), (d)

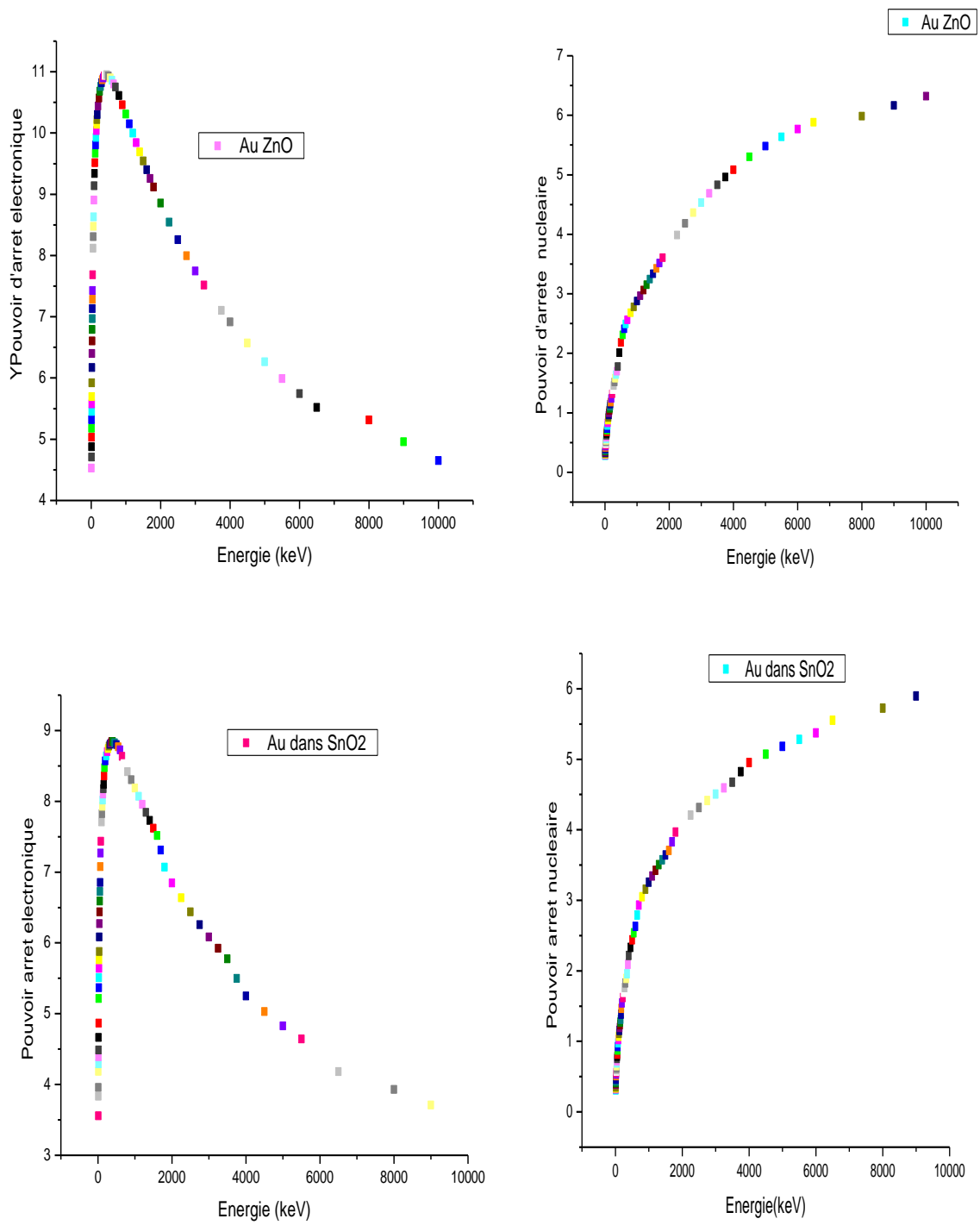


Figure II.8:Pouvoir d'arrêt nucléaires, électronique :Or sur ZnO (a) ,(b) et Or sur SmO₂ (c) , (b)

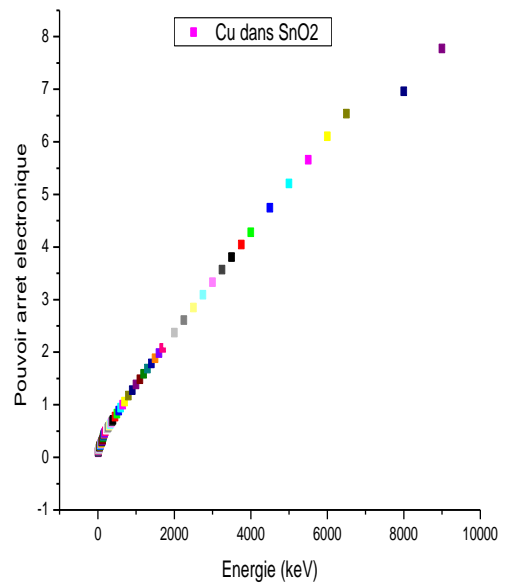
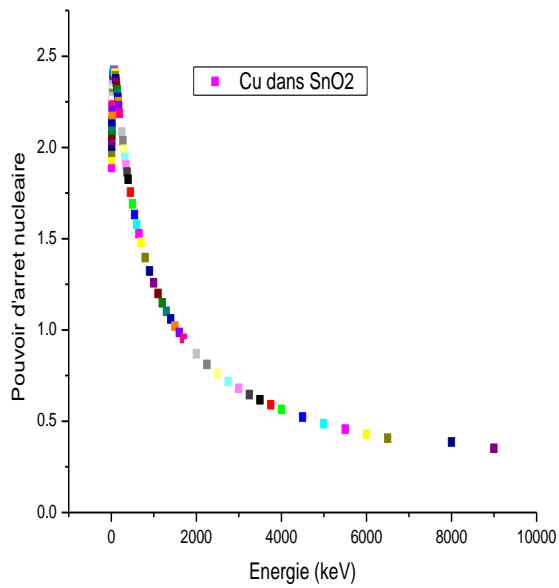
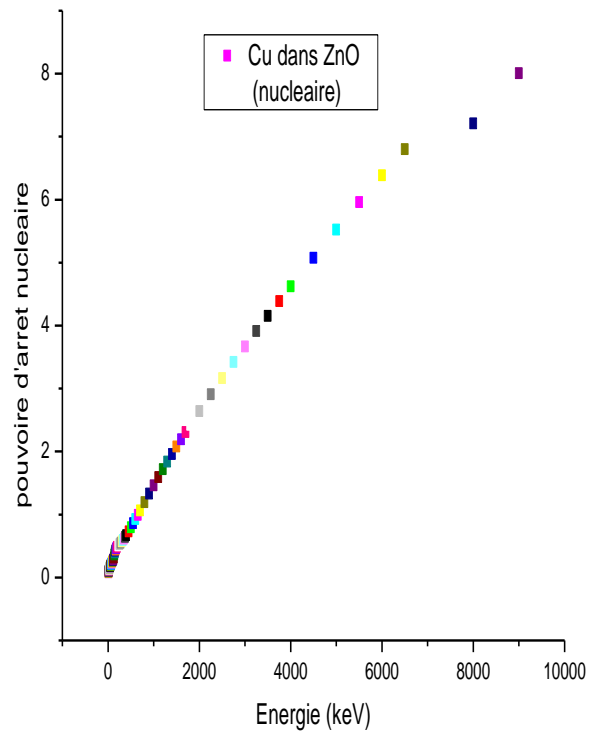
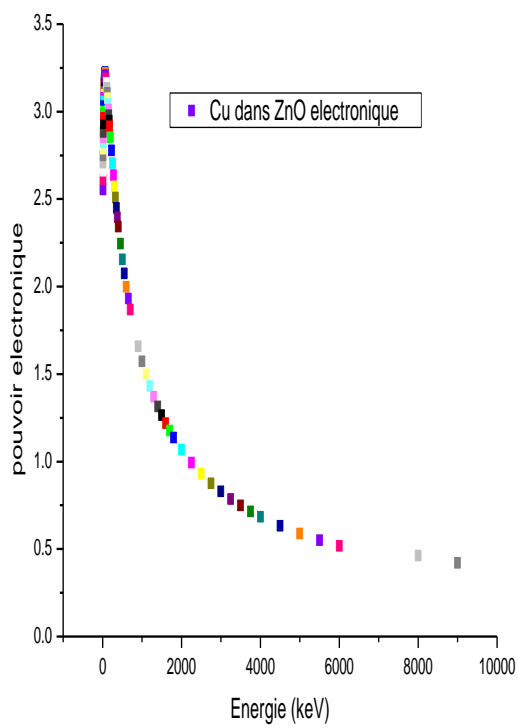


Figure II.9: Pouvoir d'arrêt nucléaires, électronique : Cu sur ZnO (a), (b) et Cu sur SnO₂ (c), (d)

I.A.4.3 Etude comparatives des pouvoirs d'arrêt des ions des ions Ag⁺, Al⁺, Au⁺, In⁺⁺ et Cu⁺⁺ sur ZnO et SnO₂

En vue de comparer l'effet d'un ion sur les deux composés ZnO et SnO₂, nous avons enregistré les courbes des pouvoirs nucléaires sur un seul graphe. Ceci a été fait pour les cinq éléments chimiques :Cu, Au, Ag, In et Al. bombardant respectivement ZnO et SnO₂.

Cette étude vise à mettre en relief la vérification des formules (2), (3) et (4) donnant les pouvoirs d'arrêt électronique et nucléaire.

Dans cette optique nous allons calculer les rapports des pouvoirs d'arrêt nucléaires pour chaque ion bombardant respectivement ZnO et SnO₂. Ce rapport doit être, d'après ces formules, en relation avec les masses atomiques et avec les carrés des nombre de charge Z_{ion} et Z_{cible} .

Sur Fig. II.10, fig.II.11, fig.II.12, fig.II.13 et fig.II.14, on enregistre les différentes courbes du pouvoir d'arrêt électronique correspondant aux deux cibles ZnO et SnO₂ bombardées respectivement par les cinq ions provenant des cinq éléments chimiques suivants: Cu, Au, Ag, In et Al. Les résultats de ces mesures sont enregistrés dans le tableau I.4 suivant:

Ion	Au	Cu	Ag	In	Al
$\left[\frac{dE}{dx}\right]_{nucl} (ZnO)$	11	3.5	6	6.3	10.5
$\left[\frac{dE}{dx}\right]_{nucl} (SnO_2)$	8.7	2.4	4.9	4.8	7.7
$\frac{\left[\frac{dE}{dx}\right]_{nucl} (ZnO)}{\left[\frac{dE}{dx}\right]_{nucl} (SnO_2)}$	1.2643	1.4583	1.2244	1.3125	1.3636

Tableau I.4: Valeurs des pouvoirs d'arrêt nucléaires pour chaque ions pour les deux composés ZnO et SnO₂

Ces résultats sont en relation avec le rapports des pouvoir nucleaires donnés par les formules (3) et (4) contenues dans ce memoire. On pourra verifier ces resultats par un calcul numeriques.

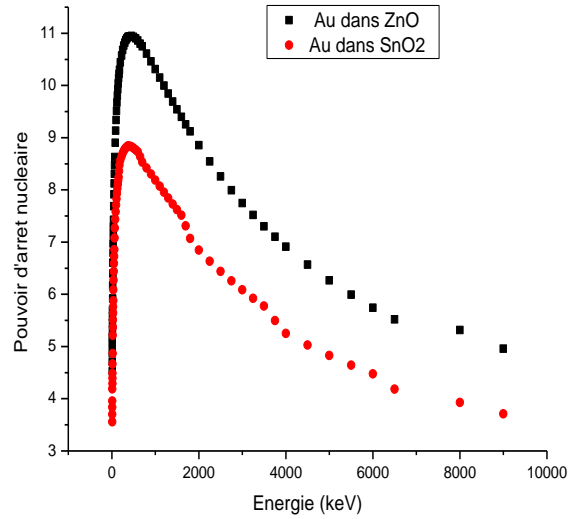


Figure I.10:Pouvoir d'arrêt nucléaires, électronique :Au sur ZnO et sur SnO₂

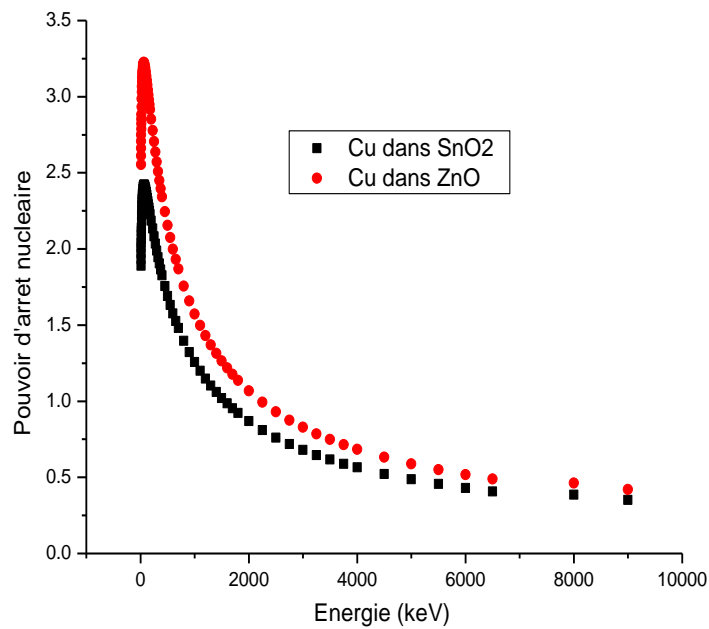


Figure II.11:Pouvoir d'arrêt nucléaires, électronique sur ZnO et sur SnO₂

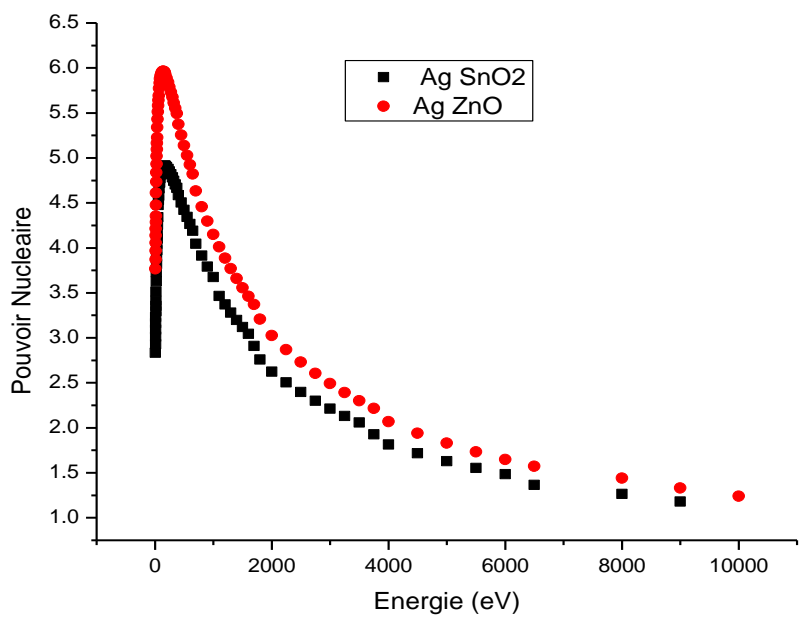


Figure II.12: Pouvoir d'arrêt nucléaires, électronique Ag sur ZnO et SnO₂

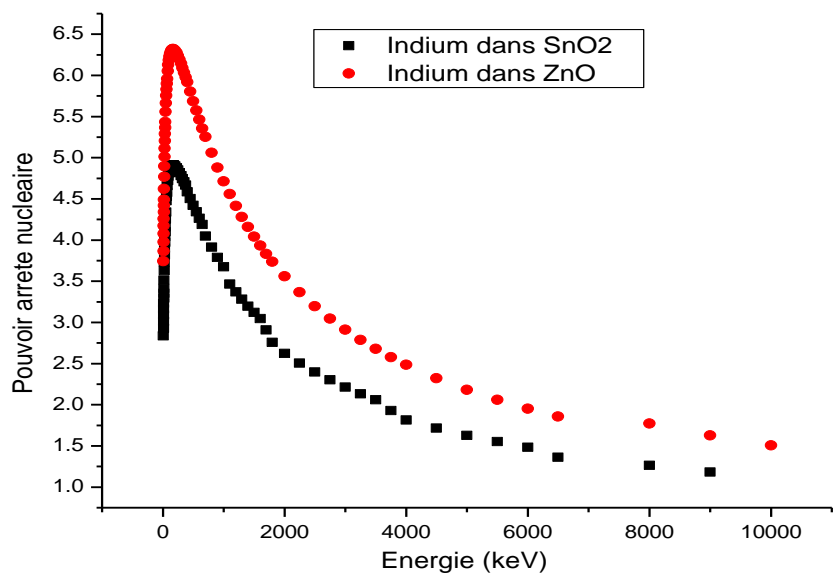


Figure II.13: Pouvoir d'arrêt nucléaires, électronique :In sur ZnO) et sur SnO₂

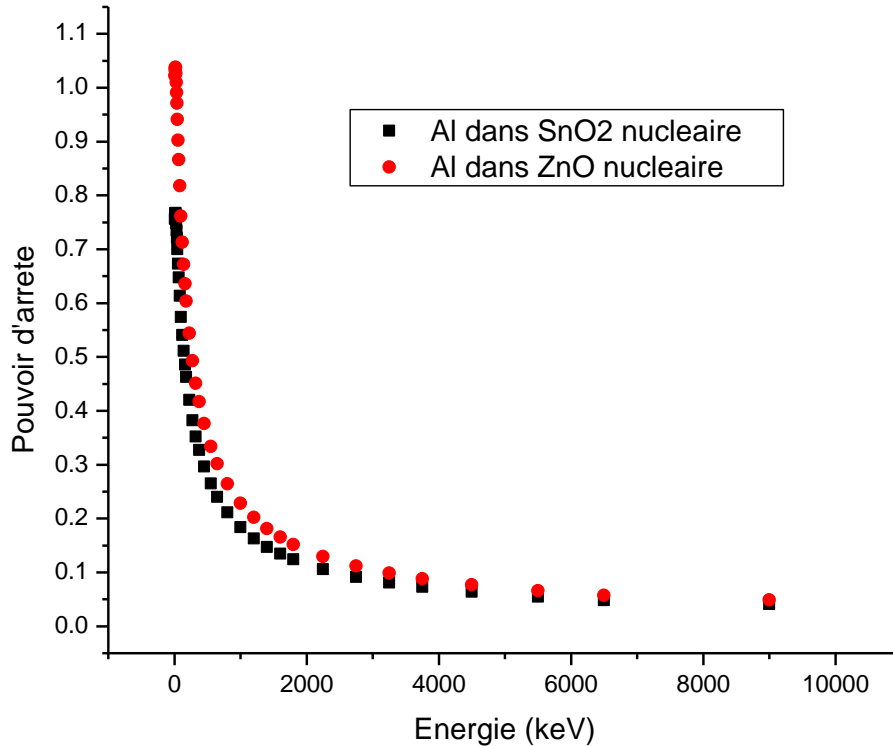


Figure II.14:Pouvoir d'arrêt nucléaires, électronique :Al sur ZnO et sur SmO₂

I.A.4.4 Concordance des résultats TRIM avec la théorie des pouvoirs d'arrêt

Sur la fig. II.15 et la fig. II.16 nous avons enregistré les différents pouvoir nucléaires des ions correspondant aux éléments chimiques Cu, Au, Ag, In et Al. respectivement sur les deux composés ZnO et SnO₂. Nous avons constaté ce qui suit:

1. Le bombardement avec l'or Au a le pouvoir d'arrêt le plus élevé pour les deux composés chimiques ZnO et SnO₂ comparé aux quatre autres ions utilisés dans cette simulation utilisant le logiciel TRIM.
2. La largeur et la hauteur du pic de l'or est la plus grande comparée aux autres largeurs des pics des autres ions utilisés.

3. Le pouvoir d'arrêt le plus faible est celui de l'ion correspondant à l'élément chimique aluminium Al . Cette constatation est remarquée pour les deux composés ZnO et SnO₂.

4. Tenant compte du tableau périodique de Mendeleïev fig.II. 14 , nous avons constaté que les maxima des représentant le pouvoir d'arrêt nucléaire suivent les valeurs des masses atomique en effet : Al(A=26) < Cu(A=63.86) < Ag(109.86) < In(A=114.81) < Au(A=196.96)

5. Cette constatation est aussi valable pour le numéro atomique Z en effet:

$$Al(Z=13) < Cu(Z=29) < Ag(Z=47) < In(Z=49) < Au(Z=79)$$

6. Les formules (3) et (4) donnant le pouvoir d'arrêt nucléaire sont vérifiées par un simple calcul numérique utilisant la masse atomiques et les numéros atomiques des ions concernés.

7. Pour un composé exemple ZnO ou SnO₂ le rapport de la formules (3) pour Au et la même formule pour un autre ion exemple Cu donne un rapport quasi égale à ceux trouvés sur la tableau I.4

Tableau périodique des éléments chimiques

Le tableau périodique des éléments chimiques est présenté ci-dessous. Les éléments sont classés par groupe (I A à VII B) et période (1 à 7). Les lanthanides (57-71) et actinides (89-103) sont placés en dessous du tableau principal.

Groupe	I A	II A											III B	IV B	V B	VI B	VII B	0	
Période	1	2											13	14	15	16	17	18	
1	Hydrogène 1 H 1,007975																		Hélium 2 He 4,002602
2	Lithium 3 Li 6,9385	Béryllium 4 Be 9,0121831											Bore 5 B 10,8135	Carbone 6 C 12,0106	Azote 7 N 14,006855	Oxygène 8 O 15,99940	Fluor 9 F 18,9984031	Néon 10 Ne 20,1797(8)	
3	Sodium 11 Na 22,9897692	Magnésium 12 Mg 24,3055											Aluminium 13 Al 26,9815385	Silicium 14 Si 28,085(1)	Phosphore 15 P 30,9737620	Soufre 16 S 32,0675	Chlore 17 Cl 35,4515	Argon 18 Ar 39,948(1)	
4	Potassium 19 K 39,0983(1)	Calcium 20 Ca 40,078(4)	Scandium 21 Sc 44,955908(6)	Titane 22 Ti 47,867(1)	Vanadium 23 V 50,9415(1)	Chrome 24 Cr 51,9961(8)	Manganèse 25 Mn 54,938044	Fer 26 Fe 55,845(2)	Cobalt 27 Co 58,933194	Nickel 28 Ni 58,6934(4)	Cuivre 29 Cu 63,546(3)	Zinc 30 Zn 65,38(2)	Gallium 31 Ga 69,723(1)	Germanium 32 Ge 72,630(8)	Arsenic 33 As 74,921595	Sélénium 34 Se 78,971(8)	Brome 35 Br 79,904	Krypton 36 Kr 83,798(2)	
5	Rubidium 37 Rb 85,4678(3)	Strontium 38 Sr 87,62(1)	Yttrium 39 Y 88,90584	Zirconium 40 Zr 91,224(2)	Niobium 41 Nb 92,90637	Molybdène 42 Mo 95,95(1)	Technétium 43 Tc [98]	Ruthénium 44 Ru 101,07(2)	Rhodium 45 Rh 102,90550	Palladium 46 Pd 106,42(1)	Argent 47 Ag 107,8682(2)	Cadmium 48 Cd 112,414(4)	Indium 49 In 114,818(1)	Étain 50 Sn 118,710(7)	Antimoine 51 Sb 121,760(1)	Tellure 52 Te 127,60(3)	Iode 53 I 126,90447	Xénon 54 Xe 131,293(8)	
6	Césium 55 Cs 132,905451	Baryum 56 Ba 137,327(7)	Lanthanides 57-71	Hafnium 72 Hf 178,49(2)	Tantale 73 Ta 180,94788	Tungstène 74 W 183,84(1)	Rhénium 75 Re 186,207(1)	Osmium 76 Os 190,23(2)	Iridium 77 Ir 192,223(3)	Platine 78 Pt 195,084(9)	Or 79 Au 196,966569	Mercury 80 Hg 200,592(3)	Thallium 81 Tl 204,3835	Plomb 82 Pb 207,2(1)	Bismuth 83 Bi 208,98040	Polonium 84 Po [209]	Astato 85 At [210]	Radon 86 Rn [222]	
7	Francium 87 Fr [223]	Radium 88 Ra [226]	Actinides 89-103	Rutherfordium 104 Rf [267]	Dubnium 105 Db [268]	Seaborgium 106 Sg [269]	Bohrium 107 Bh [270]	Hassium 108 Hs [271]	Méitnium 109 Mt [272]	Darmstadtium 110 Ds [281]	Einsteinium 111 Es [282]	Copernicium 112 Cn [285]	Nihonium 113 Nh [286]	Flerovium 114 Fl [289]	Moscovium 115 Mc [289]	Livermorium 116 Lv [293]	Tenneisse 117 Ts [294]	Oganesson 118 Og [294]	
			Lanthane 57 La 138,90547	Cérium 58 Ce 140,116(1)	Praseodyme 59 Pr 140,90766	Néodyme 60 Nd 144,242(3)	Prométhium 61 Pm [145]	Samarium 62 Sm 150,36(2)	Europium 63 Eu 151,964(1)	Gadolinium 64 Gd 157,25(3)	Terbium 65 Tb 158,92535	Dysprosium 66 Dy 162,500(1)	Holmium 67 Ho 164,93033	Erbium 68 Er 167,259(3)	Thulium 69 Tm 168,93422	Ytterbium 70 Yb 173,045	Lutécium 71 Lu 174,9668		
			Actinium 89 Ac [227]	Thorium 90 Th 232,0377	Protactinium 91 Pa 231,03588	Uranium 92 U 238,02891	Néptunium 93 Np [237]	Plutonium 94 Pu [244]	Américium 95 Am [243]	Curium 96 Cm [247]	Berkélium 97 Bk [247]	Californium 98 Cf [251]	Einsteinium 99 Es [252]	Fermium 100 Fm [257]	Mendelevium 101 Md [258]	Nobelium 102 No [259]	Lawrencium 103 Lr [266]		

Figure II.15 : tableau périodique de Mendeleïev

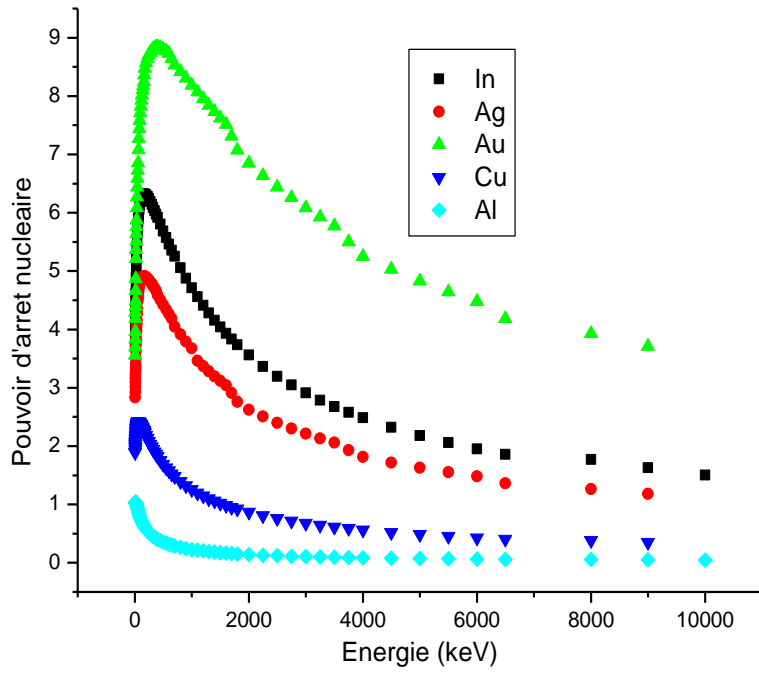


Fig. II.16: Bombardement ionique comparative des ions In, Ag ,Au, Cu, Al dans SnO₂

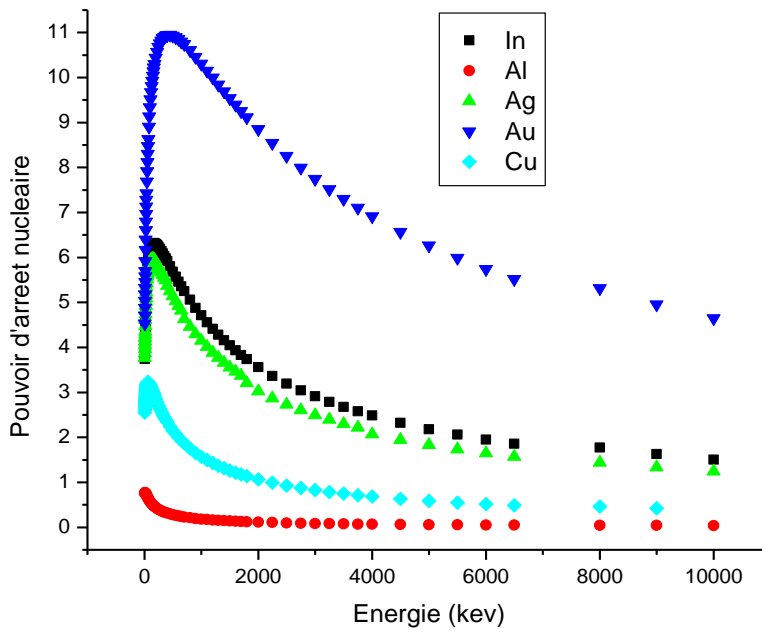


Fig. II.17: Bombardement ionique comparative des ions In, Ag ,Au, Cu, Al dans Zn

I.B . Dopage par précurseurs

I.B.1 Introduction

Un semi-conducteur est un solide cristallin dont les propriétés de conduction électrique sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières : d'une part, la bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes ; d'autre part, la bande de conduction, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal.

Ces deux bandes sont séparées par un gap, une *bande interdite* que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure telle que, l'absorption d'un photon). La bande interdite correspond à une barrière d'énergie, dont l'ordre de grandeur est l'électron-volt. Les électrons présents dans la bande de conduction permettent la conduction du courant. La conduction du courant peut être considérée de façon tout à fait équivalente en terme de trous d'électron se déplaçant dans la bande de valence. La densité d'électrons (concentration par unité de volume) est notée n , celle des trous est notée p . [27,28]

Dans un semi-conducteur intrinsèque, ou pur, il n'y a aucun atome dopant. Tous les électrons présents dans la bande de conduction proviennent donc de la bande de valence. Il y a donc autant d'électrons que de trous : $n = p = ni$; ni est la concentration intrinsèque. Tout dopage sert à modifier cet équilibre entre les électrons et les trous, pour favoriser la conduction électrique par l'un des deux types de porteurs [27]

I.B.2. de Types Dopage :

Il existe deux types de dopage :

I.B.2.1. Dopage de type N :

Les semi-conducteurs de type N sont appelés semi-conducteurs extrinsèques. Le but d'un dopage N est de produire un excès d'électrons porteurs dans le semi-conducteur. 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.

I.B.2.2 Dopage de type P

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 les atome de la colonne III du tableau périodique comme le Bore , est substitué à un atome dit dopé dans son 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.

I.B.4 Technique de dépôt : Spray Pyrolyse

I.B.4.1 Introduction

Dans cette section ,un intérêt particulier est donné à la technique de déposition de couches minces par spray pyrolyse « pulvérisation chimique ». Celle ci est une technique qui appartient à la famille des dépôts par voie chimique .Spray pyrolyse est le nom le plus utilisé à cette technique. Il se compose de deux mots: spray et pyrolyse. Spray : Mot anglais qui indique le jet d'un liquide en fines gouttelettes, lancé par un pulvérisateur. Pyrolyse : est un processus par lequel un solide (ou un liquide) subit, sous l'effet de la chaleur et sans interaction avec l'oxygène ou tout autres oxydants, une dégradation de ses produits chimiques à des plus petites molécules volatiles[29-31]

I.B.4. 1 Principe du procédé Spray pyrolyse

Une solution contenant les différents constituants du matériau à déposer est pulvérisée, en fines gouttes, soit par un système pneumatique classique ou par un atomiseur utilisant un générateur à ultrasons. Ces

systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de μm de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés, à une température suffisante pour permettre la décomposition des produits dissouts dans la solution et activer les réactions susceptibles de produire le matériau désiré. A ces températures, certains produits des réactions seront immédiatement éliminés (des éléments volatils), il ne reste donc que le composé à déposer sur le substrat. Les parties les plus importantes d'un tel système sont l'orifice du jet et le chauffe substrat. Le porte substrat peut être statique ou animé d'un mouvement permettant d'améliorer l'uniformité des couches déposées. Certains de ces systèmes utilisent un préchauffage de la solution afin de favoriser ou d'accélérer la réaction de formation du matériau à déposer. La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions. L'opération expérimentale se présente en plusieurs étapes : On place les substrats au dessus d'une plaque chauffante et pour éviter le choc thermique des substrats, les substrats sont chauffés progressivement de la température ambiante jusqu'à la température consigne de 450°C choisie pour les dépôts. Lorsque cette dernière est atteinte, on fixe le débit d'air comprimé et de la solution. Des gouttelettes très fines de la solution sont pulvérisées sur le substrat chauffé qui provoque, par pyrolyse, l'activation de la réaction chimique entre les composés, le dissolvant et les produits volatiles s'évaporent en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince. En fin du processus de dépôt, effectué dans un temps fixe de 3, 4 et 5 minutes, on éteint la plaque chauffante et laisser les échantillons se refroidir lentement, afin d'éviter les chocs thermiques qui risquent de casser le substrat (le verre). Ensuite, on récupère les échantillons pour effectuer les caractérisations nécessaires. [29,30]

I.B 5. Elaboration des couches mince de ZnO

I.B.5.1 Choix de substrat : Substrats en verre (solide glass)

Le choix du verre comme substrat de dépôt a été adopté en raison du bon accord de dilatation thermique qu'il présente avec le ZnO de manière à minimiser les contraintes à l'interface couche substrat, et pour des raisons économiques, pour leur transparence qui s'adapte bien pour la caractérisation optique des films dans le visible et aussi qui possède une structure amorphe [12]

I.B.5. 2.Procédés de nettoyage des substrats

La qualité du dépôt et par suite celle de l'échantillon dépend de la propreté et de l'état du substrat. Son nettoyage est une étape très nécessaire : il faut éliminer toute trace de graisse

et de poussière et vérifier, à l'œil, que la surface du substrat ne comporte, ni rayures défauts. Ces conditions sont indispensables à la bonne adhérence et uniformité du dépôt sur le substrat. Pour réaliser une étude opto-électrique des couches minces de ZnO non dopé et dopé, on a utilisé des substrats en verre. Par conséquent, il est nécessaire de respecter le procédé de nettoyage des substrats. En effet, les propriétés optiques et électriques sont très délicates aux méthodes de préparation de la surface.

Le procédé du nettoyage de la surface de substrat est comme suit :

- a. Les substrats de verre sont coupés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant sous forme (1 cm, 2 cm).
- b. Rinçage à l'eau distillée et puis à l'acétone pendant 15 min.
- c. Lavage dans le méthanol à température ambiante dans un bain à l'Ultrason pour éliminer les traces de graisses et les taches collées à la surface
- d. Enfin, séchage à l'aide d'un séchoir.

I.B.6 Technique de préparation de l'échantillon par pyrolyse

Avant de synthétiser de couches minces par la pulvérisation chimique telle que spray pyrolyse, l'étape de la préparation de la solution est indispensable. Dans cas général, les précurseurs utilisés pour synthétiser les oxydes métalliques sont les acétates, nitrate ou chlorures en métal sont dissous dans le méthanol ou l'eau distillée (solvant) selon le rapport molaire désiré [32]. La procédure de dépôt vient tout de suite après la préparation des substrats et des solutions. L'opération expérimentale se présente en plusieurs étapes : On place les substrats au dessus d'une plaque chauffante et pour éviter le choc thermique des substrats, les substrats sont chauffés progressivement de la température ambiante jusqu'à la température consigne de 450°C choisie pour les dépôts. Lorsque cette dernière est atteinte, on fixe le débit d'air comprimé et de la solution. Des gouttelettes très fines de la solution sont pulvérisées sur le substrat chauffé qui provoque, par pyrolyse, l'activation de la réaction chimique entre les composés, le dissolvant et les produits volatiles s'évaporent en raison de la réaction endothermique des deux composés formant la couche mince.

En fin du processus de dépôt, effectué dans un temps fixe de 3, 4 et 5 minutes, on éteint la plaque chauffante et laisser les échantillons se refroidir lentement, afin d'éviter les chocs thermiques qui risquent de casser le substrat (le verre). Ensuite, on récupère les échantillons pour effectuer les caractérisations nécessaires.

I.B.7 Dopage par précurseurs

I.B.7 .1 Choix des précurseurs

De nombreux précurseurs sont utilisés pour les dépôts d'oxyde de zinc. Les couches minces de ZnO peuvent être préparées à partir [33].

- a d'une solution de nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)
- b de chlorure de zinc (ZnCl_2),
- c acétylacétonate de zinc ($\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_2$) ou l'acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)
- d le diméthyle de Zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$) ou diéthyle de zinc ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$),
- e Perchlorate $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, zinc i-propoxide $\text{Zn}(\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7)_2$

I.B.7.2 ZnO dopé avec aluminium :

Dans le but d'améliorer les propriétés physiques du ZnO:Al, on utilise un autre précurseur qui est aussi très utilisé pour le dopage du ZnO, l'acétate d'aluminium ($\text{C}_2\text{H}_5\text{AlO}_4$). La solution du précurseur est inchangée, nous mélangeons différentes concentrations d'Al (0,5 %, 1 %, 1,5 % et 2 %) dans une solution composée de 2,4 g de Zn, de 25 ml de méthanol et 5 ml d'eau désionisée.

Acétate de zinc ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), On a comme matériau source (précurseurs) que nous avons dissous dans du méthanol et l'eau dionisé avec une concentration de (0.1Mol/l) voire le protocole ci-dessous:

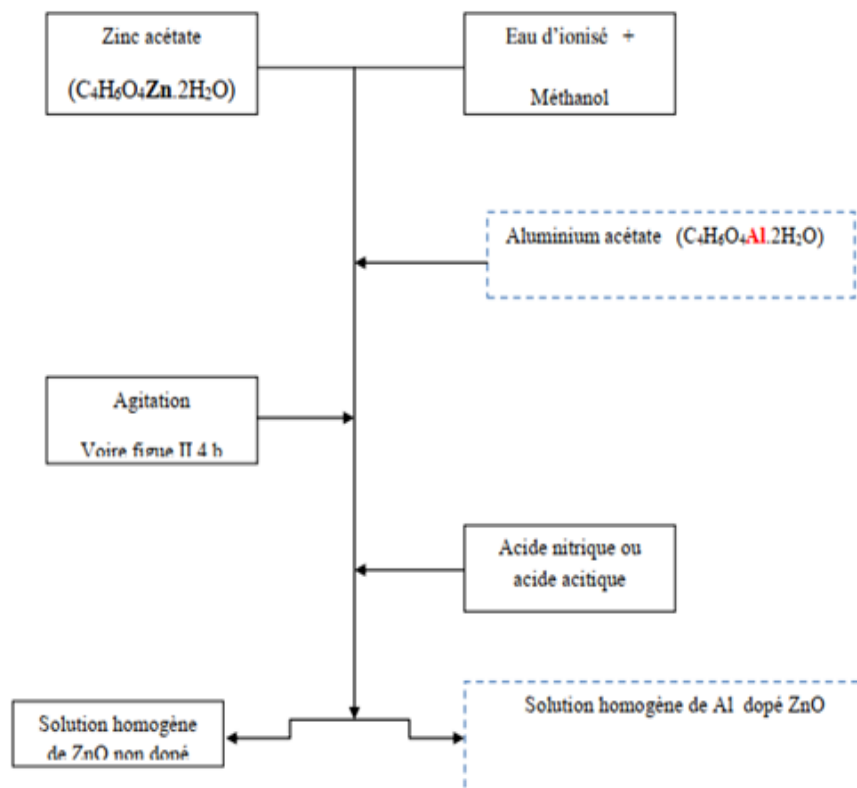


Figure III.1 Protocole pour la préparation d'une solution de ZnO non dopé et dopé par aluminium

On donne dans le tableau II.1 les propriétés physiques des deux composés :

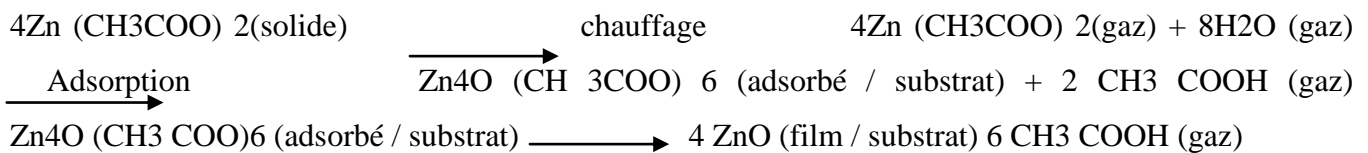
1. Acétate de zinc
2. acétate d'aluminium

	Apparence	Formule moléculaire	Masse molaire (g/mole)	État physique	Densité g/ml à 20°C	Point de fusion °C
Acétate de Zinc	Solide cristallin, blanc	(C ₄ H ₆ O ₄ Zn.2H ₂ O),	209,38	Solide poudre	1,735	237
Acétate d'aluminium	Solide cristallin, blanc	(C ₄ H ₆ O ₄ Al.2H ₂ O),	204,114	Solide poudre	/	se décompose avec l'humidité [CRC10][2]

Tableau II.1 Propriétés physiques de l'acétate de Zinc et de l'acétate d'aluminium

I.B.7.3 Dopage (précurseur) Cu dans ZnO

Pour réaliser les couches à base de Zn et Cu, on utilise les précurseurs suivants : Acétate de Zinc ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$) et Chlorure de cuivre ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) comme matériau source que l'on dissout dans du méthanol et l'eau distillé de proportion en volume respectives 1:3. Cette solution contenant les différents constituants du matériau à déposer est pulvérisée, en fines gouttes, soit par un système pneumatique classique ou par un atomiseur utilisant un générateur à ultrasons. Ces systèmes permettent de transformer la solution en un jet de gouttelettes très fines de quelques dizaines de μm de diamètre. Le jet arrive sur la surface des substrats chauffés, et les réactions susceptibles de produire le matériau désiré sont comme suit : Prenons l'exemple du ZnO obtenu à partir d'une solution aqueuse d'acétate de zinc déshydraté ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$), le dépôt se fait selon la réaction chimique suivante pour une température comprise entre 300 et 450 °C :



A ces températures, certains produits des réactions seront immédiatement éliminés (des éléments volatils), il ne reste donc que le composé à déposer sur le substrat. Toutes les séries des couches étudiées sont effectuées avec des conditions expérimentales constantes suivantes : température de substrat $T_s = 450^\circ C$, la distance entre l'atomiseur et le substrat $h = 30$ cm et la pression d'air comprimé $P_{air} = 2$ bars. Le taux d'atomes dopants Cu par rapport aux atomes de Zn a été calculé de la façon suivante :

$$\frac{Cu}{Zn} = \left[\frac{\text{nombre d'atomes de Cu}}{\text{nombre d'atomes de Zn}} \right] \text{ en at. \%}$$

I.B.7.4 Dopage du Zinc par l'indium (précurseur)

Le chlorure d'indium est le composé chimique dont la formule est $InCl_3$. Ce sel incolore trouve quelque usage dans la synthèse organique C'est aussi les dérivés solubles les plus disponibles d'indium., de nombreux précurseurs sont utilisés pour le dopage des couches du ZnO. Dans ce paragraphe, notre choix se porte sur le nitrate d'indium ($[In(NO_3)_3] \cdot H_2O$) de chez Aldrich, quoique moins employé, il donne de

bons résultats dans la littérature .Cette étude servira de référence dans le cadre du dopage (In) du ZnO [31].

I.B.7.4.2 Propriétés physiques:

Formule moléculaire : In Cl_3

Masse molaire : 221.18 g/mol

Apparence : petits cercles rouges

Densité et phase: 3.46 g/cm³, solide,

Solubilité dans l'eau : soluble, exothermique

Point fondant: 586 °C

Le point d'ébullition : 800 °C (idéalisé 498 °C dans un vide)

I.B.7.5 Dopage du Zinc par Argent Ag (précurseur)

Afin d'étudier l'influence du dopage sur les propriétés physique de ZnO, des couches minces de ZnO dopé Argent ont été élaborées avec des différentes concentrations en élément dopant (*i.e* : 1% Ag, 2% Ag, 3% Ag et 4% Ag). On choisi comme source de dopage les Sulfates d'Argent de formule chimique Ag_2SO_4 . Pour se faire on suivi le protocole décrit ci-dessous. Solution de ZnO dopé 1% Ag :

Dans une fiole de 25 ml, on a dissous 3, 2926g d'Acétate de Zinc (ZnAC) et une masse de 0,0467 g de Ag_2SO_4 dans 20,2ml d'éthanol absolu sous agitation magnétique à 60 °C après quelques minutes (environs 2 minutes), on remarque une coloration blanchâtre de la solution. On rajoute un volume de 1,80ml de MEA avec une pipette (goutte à goutte). On remarque directement après l'ajout du MEA que la coloration de la solution devient limpide. On laisse agiter pendant 2 heures. Le même protocole est suivi pour la préparation des autres solutions en tenant compte de la variation de la masse de Ag_2SO_4 suivant le pourcentage de dopage et la compensation par un volume d'éthanol absolu pour garder la même concentration c'est à dire 0,75 M. Le tableau 3.2 résume les différentes masses et volumes utilisés pour la préparation des trois autres solutions: [34].

ZnAC	monoéthanolamine (MEA)	Ag ₂ SO ₄	Ethanol
1%Ag ₂ SO ₄	3,2926	1,80	0,0467
2%Ag ₂ SO ₄	3,2926	1,80	0,0935
3%Ag ₂ SO ₄	3,2926	1,80	0,140
4%Ag ₂ SO ₄	3,2926	1,80	0,187

Tableau II.2 – Les masses et volumes utilisés pour la préparation des autres solutions
Teneur en argent m(g) V(ml) m(g) V(ml) [34]

Chapitre III

Effet du dopage sur les propriétés physiques des matériaux semi-conducteurs

II.1 Propriétés structurales de ZnO dopé et non dopé .

III.1.1. Effet du dopage Cu sur les propriétés structurales

III.1.1.1 Rappel théorique spectroscopie DRX

La diffraction des rayons X (DRX) est la technique essentielle utilisée dans l'étude cristallographique des solides ayant des structures ordonnées (cristaux) provoquent un phénomène discontinu (contrairement aux gaz, aux liquides et aux solides amorphes dont le comportement vis-à-vis des rayons X donne lieu à un phénomène de diffusion continue) en envoyant le faisceau X incident que dans certaines directions privilégiées. Le principe d'analyse repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (voir Figure (I-2- a)). La diffraction aura lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée . [33]

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (6)$$

Avec :

d_{hkl} : Distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : Ordre de la

λ : Longueur d'onde réfraction

Les études par diffraction des rayons X sont réalisées afin d'étudier la qualité des matériaux et l'évolution des paramètres structuraux en fonction du taux de dopage. [34] Nous donnons dans ce qui suit les formules essentielles en relation avec la spectroscopie DRX qui est un outil efficace pour la détermination des propriétés structurales de ZnO non dopé et dopé. . [35]

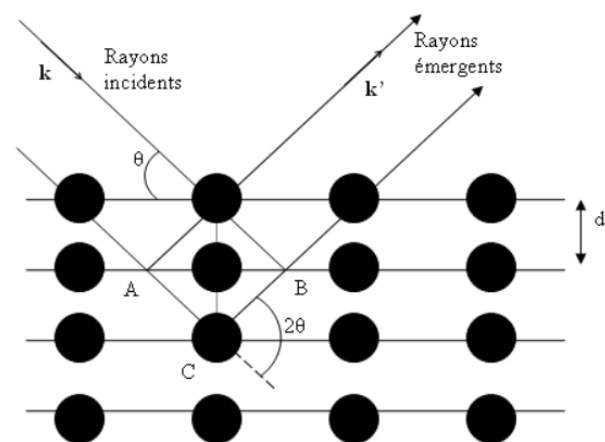


Figure III.2 Famille de plan cristallins en condition de Bragg. [35]

La taille moyenne des grains (D) a été évaluée en fonction de l'élargissement du pic d'intensité le plus élevé correspondant au plan de diffraction (101) en utilisant la formule de Debye Scherrer donnée dans l'Equation (7)

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta(rd)\cos\theta} \quad (7)$$

Où D est la taille des grains, λ est la longueur d'onde du rayonnement X, $\beta(rd)$ est la pleine largeur à la moitié du maximum du pic (101) (FWHM) du ZnO et θ est l'angle de diffraction. Mais à mesure que la taille du grain diminue, $\beta(rd)$ augmente de sorte qu'il est clair que $\beta(rd)$ est inversement proportionnelle à la taille des grains du matériau .

La densité de dislocation (δ) a été déduite à partir de D en utilisant l'équation. (8):

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (8)$$

Les paramètres du réseau a et c sont calculés en utilisant l'équation. (9):

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2+hk+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \quad (9)$$

La déformation (ϵ) et la contrainte (σ) dans le film, le long de l'axe c, sont calculées respectivement en utilisant les formules suivantes :

$$\epsilon = \frac{c_{film} - c_{bulk}}{c_{bulk}} \quad (10)$$

$$\sigma(\text{GPa}) = -233 \cdot \frac{c_{film} - c_{bulk}}{c_{bulk}} \cdot 100\% \quad (11)$$

où c_{film} et c_{bulk} (5,25 Å) sont respectivement les paramètres de réseau du film et du matériau ZnO non contraint.

La longueur de liaison Zn-O (L) est donnée par la relation suivante:

$$L = \sqrt{\left(\frac{a^2}{3} + \left(\frac{l}{2} - u \right)^2 c^2 \right)} \quad (12)$$

$$u = \frac{a^2}{3c^2} + \frac{1}{4} \quad (13)$$

II.1.1.2 Structure cristalline de SnO₂ dopé Au

La diffraction des rayons X (XRD) donne des informations sur les structures, les phases, les orientations privilégiées du cristal (texture) et d'autres paramètres structuraux comme la taille moyenne du grain, la cristallinité, la tension et les défauts des cristaux. Les pics de diffraction des rayons X sont produits par interférence constructive d'un faisceau monochromatique de rayons X diffusé à des angles spécifiques de chaque jeu de plans réticulaires compris dans un échantillon. Les intensités des pics sont déterminées par la distribution des atomes à l'intérieur du réseau. La figure III.3 donne les spectres DRX de SnO₂ dopé à l'or. Nous constatons l'apparition de plusieurs plans cristallographiques avec plusieurs pics correspondant respectivement à SnO₂ et à l'or Au. Sur cette figure trois spectres sont présentés le bleu correspond aux pics DRX de l'or, le rouge correspond aux pics DRX de SnO₂ et enfin le vert correspond aux pics DRX de SnO₂ dopé à l'or.

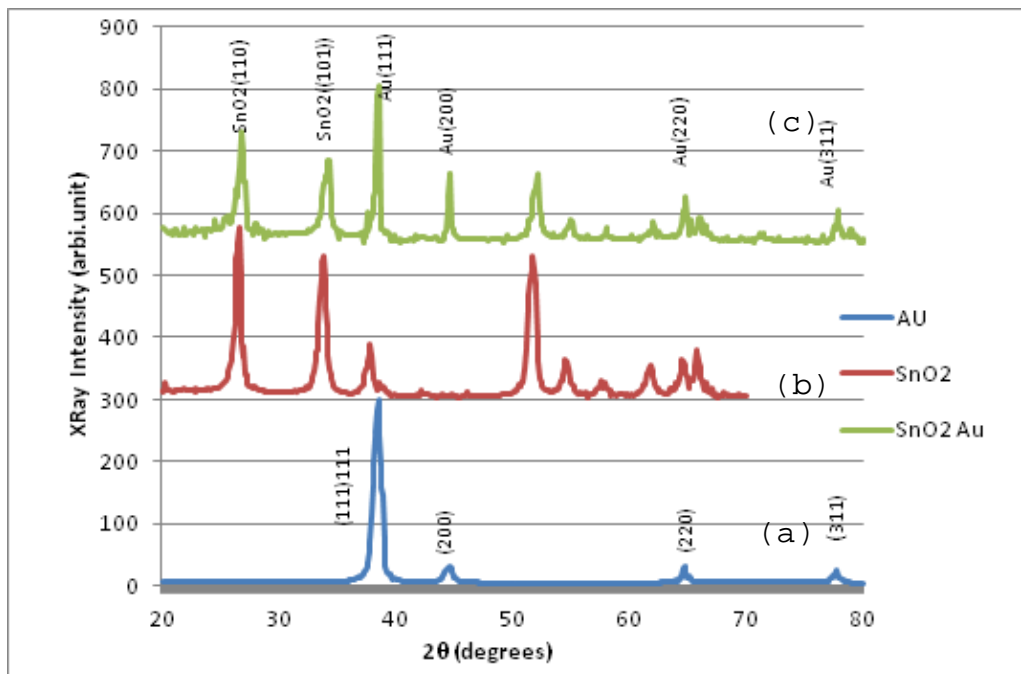


Figure II.3 Spectre DRX de : (a) Au pure. (b) SnO₂ pure, et (c) SnO₂ dope Au

Dans le tableau III.2 on donne les valeurs de certains paramètres structuraux de SnO₂ dopé Au. Le choix des plans cristallographiques est porté sur les deux plans cristallographiques repères par leur indice de Miller (110) et (101). L'utilisation des formules (8), (9), (10), (11) du graphe figure III.3 nous permet de calculer la taille des grains D pour SnO₂ pure et SnO₂ dopé à 1% avec l'or. Nous constatons que cette

taille diminue de moitié. Ce résultats est d'une grande importance si on sait que la taille des grains influe beaucoup sur la sensibilité de SnO₂ qui est très utilisé pour la fabrication des détecteurs de gaz.

Au (%)	largeur a mi-hauteur		D Taille de grains (nm)	A (Angström)	C (Angström)	E Taux de distortion %	σ(Gpa) contrainte
	Indice de Miller de SnO ₂						
	110	101				6.26	14.08
0	0.7380	0.5760	20.5	4.72	3.17	10 ⁻⁴	
1	0.4855	0.8775	10.1	4.78	3.19		

Tableau II.3 Valeurs des paramètres structuraux de SnO₂ non dopé et dopé avec 1% de Au

On constate aussi que les valeurs des paramètres de maille a et c changent avec le dopage. Le rapport c/a =1.49 ce qui permet de conclure que SnO₂ est de forme cristallographique tétragonale. [36].

II.1.1.3 Structure cristalline de ZnO dopé Cu

La figure II.4 présente le spectre DRX de ZnO dopé au cuivre. On constate que l'intensité des pics augmente avec la concentration en Cu jusqu'à 2 %. at, puis diminue avec l'augmentation ultérieure de la teneur en cuivre. Ce résultat suggère qu'un dopage modéré en Cu peut améliorer la qualité cristalline de ZnO, mais un excès de dopage au Cu va la détériorer.

L'augmentation de l'intensité à un faible taux de dopage pourrait s'expliquer par le fait qu'une quantité modérée d'atomes de cuivre pourrait être considérée comme des interstitiels partageant O avec Zn et améliorant ainsi la qualité cristalline de ZnO. Cela est due au fait que le rayon atomique du zinc (Zn²⁺) (0.075nm) est plus proche à celui du cuivre (Cu²⁺) (0.073 nm), d'où le cuivre peut facilement pénétrer dans la structure du ZnO [31]. Pour vérifier l'incorporation des atomes de Cu dans le réseau ZnO, on sélectionne les pics les plus dominants [(100), (002) et (101)] de la figure III.4. Une comparaison minutieuse des pics de diffraction montre un faible décalage des positions des pics de diffraction des aérogels ZnO dopés au Cu vers les plus petits angles pour des plus faibles concentrations de Cu (1, 2 et 3% .at) et vers les grands angles de diffraction pour les aérogels dopés à 4 et 5 at.% par rapport à

l'aérogel de ZnO pur. La position du pic est essentiellement liée aux paramètres de maille et donc à la déformation du cristal ZnO en question

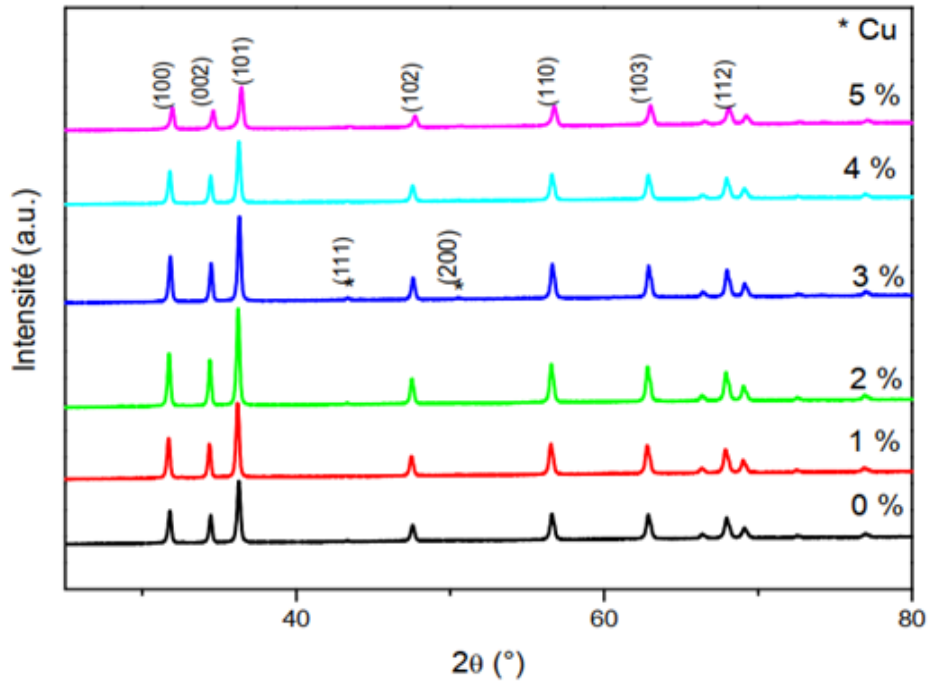


Figure III.4 Spectre DRX de ZnO dopée avec le cuivre Cu pour différents pourcentages [33].

Afin de bien cerner l'effet du dopage par des atomes de Cu sur la structure de ZnO, on calcule sur le tableau III.1 les tailles des cristallites, les paramètres de maille a et c ainsi que les microcontraintes ε qui s'exercent sur nos aérogels. L'introduction des atomes de Cu affecterait les concentrations des lacunes interstitielles Zn, O et Cu et conduirait à la dégradation de la qualité cristalline de ZnO. [33].

Les paramètres de maille a et c sont calculés à partir des plans (100) et (002), en utilisant les équations (8), (9), (10), (11). Les valeurs obtenues sont proches des valeurs de paramètres de maille de ZnO ($a = b = 3,25 \text{ \AA}$ et $c = 5,20 \text{ \AA}$) de la fiche JCPDS. Ceci est probablement dû à la similarité des rayons ioniques Zn^{+2} et Cu^{+2} . On observe aussi d'après la figure III.3 que les paramètres de maille a et c augmentent d'abord pour l'échantillon dopé à 1 % at, puis diminuent uniformément pour un niveau de dopage avec Cu plus élevé.

Dopage (cuivre)	0%	1%	2%	3%	4%	5%
a(Å)	3.2489	3.2836	3.2505	3.246	3.2420	3.2301
c(Å)	5.2009	5.2119	5.1920	5.2021	5.1960	5.1776
D(nm)	35	37	38	38	35	32
L(Zn-O) (Å)	1.9754	1.9795	1.9785	1.9780	1.9720	1.9761
Contrainte (ϵ)	9.810^{-5}	9.310^{-5}	9.510^{-5}	9.610^{-5}	9.810^{-5}	10^{-4}

Tableau III.3 Valeurs des paramètres structuraux de ZnO non dopé et dopé Cu pour différents pourcentage

II.1.1.2 Structure cristalline de ZnO dopé indium :ZnO:In

De la figure III.5, les paramètres de maille a et c sont calculés à partir des plans (100) et (002), en utilisant les équations (8), (9), (10), (11). Les valeurs obtenues sont proches des valeurs de paramètres de maille de ZnO ($a = b = 3,25 \text{ \AA}$ et $c = 5,20 \text{ \AA}$) de la fiche JCPDS. Ceci est probablement dû à la similarité des rayons ioniques Zn^{+2} et In.

Dans le tableau III.4 on affiche les différents paramètres de mailles pour les différentes concentrations d'indium dans la matrice de ZnO. On donne aussi les dimensions des grains D .

On observe aussi que les paramètres de maille a et c augmentent d'abord pour l'échantillon dopé à 2 %, puis diminuent uniformément pour un niveau de dopage avec Cu plus élevé.

Par contre on constate une diminution graduelle des dimensions des grains D avec la concentration en indium. Cette propriété est très intéressante pour l'utilisation de ZnO:In pour des applications telles que le détecteur de gaz.. [9]

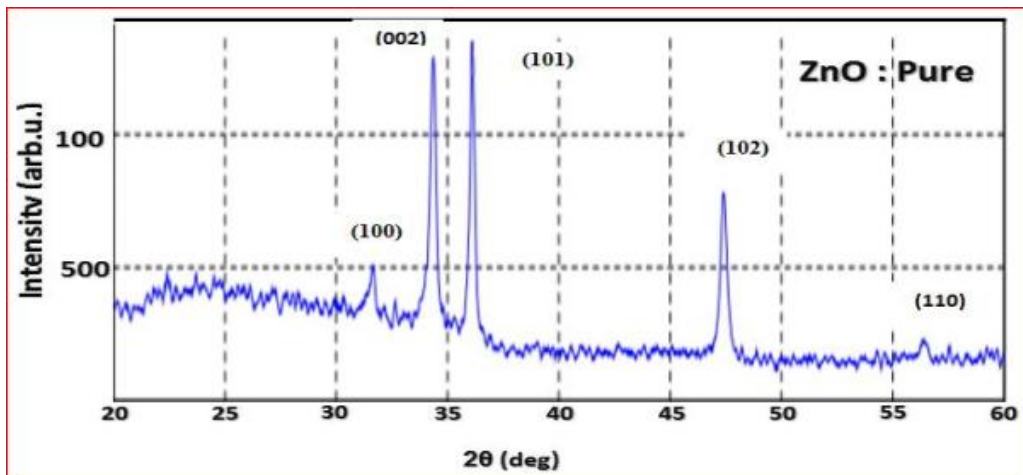
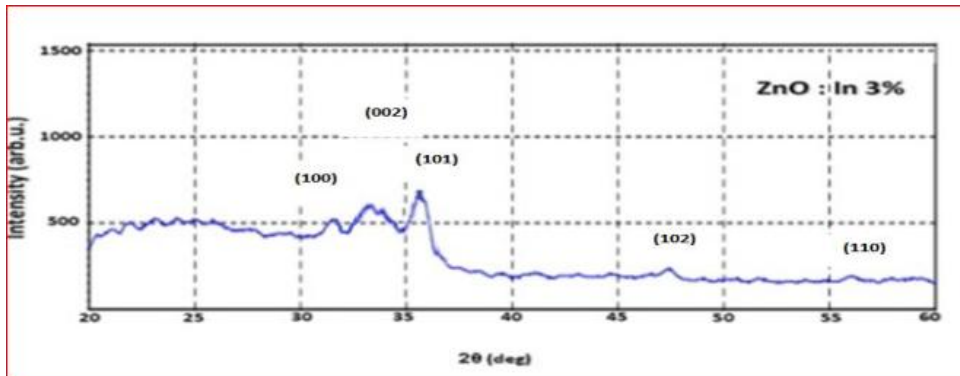
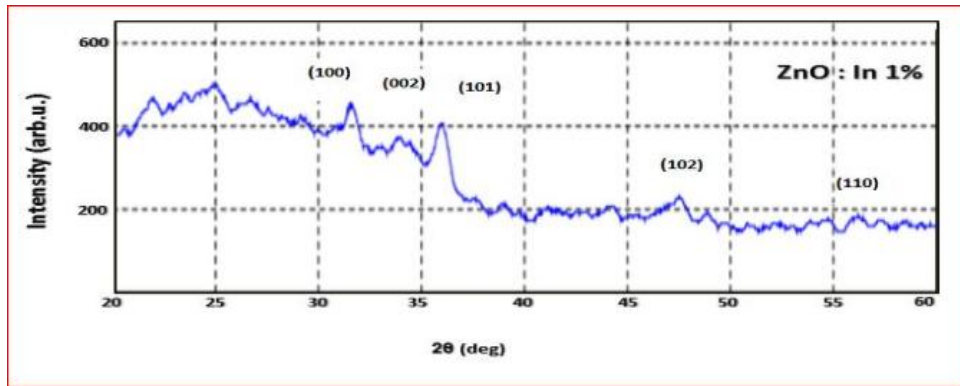


Figure III.5 Spectre DRX de ZnO dopée avec le indium In pour différents pourcentages

De plus la contrainte due à la déformation de la maille est très élevée pour ZnO dopé Indium par rapport à ZnO dopé Cu.

Le rapport $c/a = 1.61$ montre encore que la maille ZnO:In est hexagonale..

Dopage (Indium)	0%	1%	2%	3%	4%	5%
a(Å)	3.2498	3.28620	3.2655	3.2746	3.24696	3.23701
c(Å)	5.2153	5.2057	5.2463	5.2455	5.2507	5.12512
D(nm)	37.3	13.0	10.8	9.0	85	8.0
Contrainte (ϵ)	1.4714	1.0575	1.6665	1.2824	1.0842	1.0500

Tableau III.3 Valeurs des paramètres structuraux de ZnO non dopé et dopé Cu pour différents pourcentage .

II.2 Propriétés optiques de ZnO non dopé et dopé

II.2.1 coefficient de transmittance ZnO dopé Aluminium

Sur la figure III. 6, on peut voir que les couches minces de ZnO : Al présentent une transmittance moyenne variant entre 60% et 70%, avec une valeur maximale de transmittance mesurée dans les couches minces dopées 1% Al. Nous constatons aussi que la transmittance est influencée par la concentration du dopant où elle diminue quand la concentration de dopant augmente. On constate, que l'augmentation du dopage en aluminium a décalé les transmissions vers des petites longueurs d'onde. Cela signifie que le gap augmente avec le dopage en Al. Comme on peut voir sur la figure, l'absence des franges d'interférence, est générée par l'homogénéité de la surface, Ceci indique que les films préparés sont bien lisses et que l'épaisseur est bien homogène .

II.2.1 coefficient de transmittance ZnO dopé Indium

Sur la figure II.7 ,la transmission optique des couches de ZnO:In pour différents taux de dopage est en moyenne supérieure à 85 % dans le visible et relativement indépendante du taux de dopants. Si la transmission semble identique, il n'en est pas de même pour le gap optique qui augmente, comme nous l'avons observé précédemment, jusqu'à 3,41 eV pour une concentration de 1 % et diminue ensuite jusqu'à 3,29 eV pour un taux d'indium de 4 % (sans passer en-dessous de la valeur du gap optique du ZnO intrinsèque, qui est de 3,24 eV), ce qui laisserait penser, dans ce dernier cas que le niveau de Fermi

s'est décalé vers la bande de conduction. Ce comportement peut signifier que le dopage du ZnO par l'introduction d'indium est plus efficace que pour le ZnO:Al où les larges grains sont orientés selon une seule direction . [37]

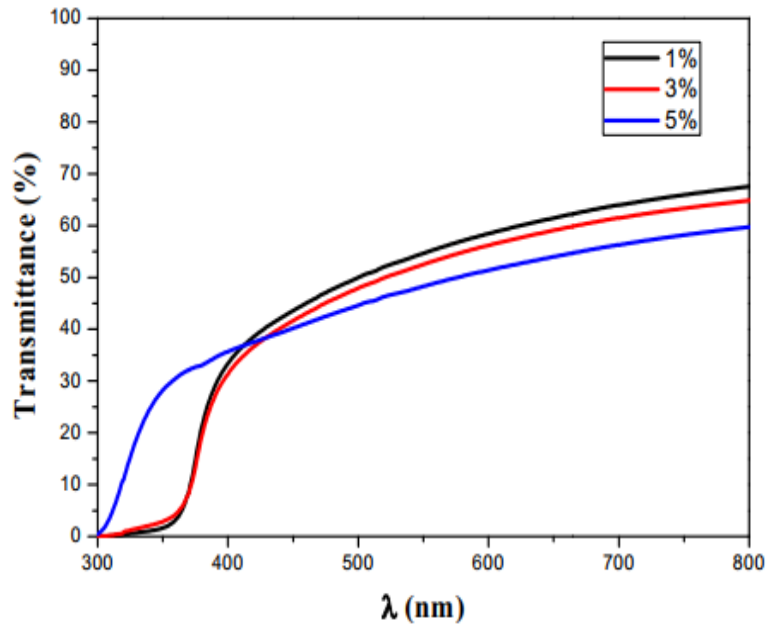


Figure III.6. Spectres de transmittance optique obtenues pour les couches minces de ZnO élaborées avec différents concentrations d'aluminium

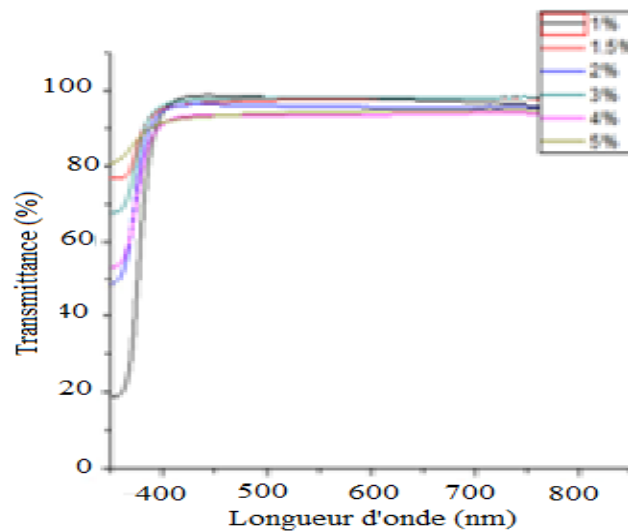


Figure II.7. Spectres de transmittance optique obtenues pour les couches minces de ZnO élaborées avec différents concentrations de dopages Indium

II.3 Propriétés électriques de ZnO non dopée et dopé

La détermination des propriétés électriques du ZnO en tant que matériau diélectrique dans les condensateurs métal – isolant – semi-conducteur est plus que nécessaire dans le développement de dispositifs de nanotechnologie. des études ont montré la dépendance en fréquence des propriétés électriques des structures sandwich ZnO . L'étude des propriétés électriques des couches minces de ZnO a montré que dans la gamme de fréquences de 10 kHz à 10 MHz, la conduction électrique est réalisée par effet tunnel entre les puits quantiques. La résistivité du matériau diélectrique étant élevée, la conductivité électrique du matériau ne peut être obtenue qu'en transportant la charge entre les particules. les caractéristiques des condensateurs métal – isolant – semi-conducteur (MIS) avec de l'oxyde de zinc (ZnO) comme matériau diélectrique sont étudiées dans notre travail. Nous avons relevé les caractéristiques électriques telles que la conductance et capacitance de ZnO non dope et dope indium , cuivre et aluminium..

II.3.I. Conductance et résistivité

Sur la figure III.8 On donne un enregistrement directe de la résistivité en fonction de la fréquence d'un générateur de fréquence .Le but est d'étudier la réponse d'un échantillon ZnO dopé. Cette expérience a permet de relever plusieurs courbe similaires a celle donnée par la figue III.8 pour différents voltage appliqués sur le générateur.

Nous nous sommes intéressés notamment par l'étude de la résistivité des couches en fonction de la température du substrat, et du dopage par l'indium, ainsi que par la variation de la résistivité ZnO dopé cuivre . Les résultats sont montrés soit de forme de courbe ou de tableaux.

L'effet majeur produit par le dopage d'un semi-conducteur est la variation sensible de sa résistivité. Ceci est montre dans la figure II.9 pour ZnO et ZnO dopé indium, en fonction du rapport In/Zn dans la solution de départ.

La résistivité diminue fortement au début, pour tendre vers la saturation ensuite. Sur la même figure. III. 9 est reporté la variation de la résistivité en fonction de la teneur en indium dans les films . Dans ce cas-la, plus la température de dépôt est élevée, plus le rapport In/Zn dans la couche produisant la saturation augmente. Nous retrouvons ici le déplacement de la valeur de T_{\sim} pour laquelle la résistivité est

minimum : plus la teneur en indium dans la couche augmente, plus la température de dépôt produisant le minimum de résistivité est élevée.

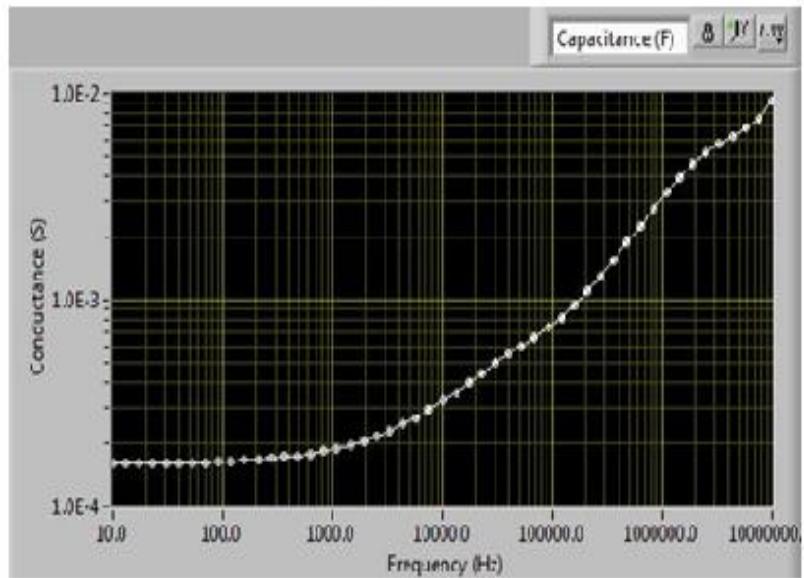


Figure III.8 enregistrement des variations de la conductance sur un échantillon ZnO sur lequel est appliquée une tension électrique générée par un générateur de fréquence

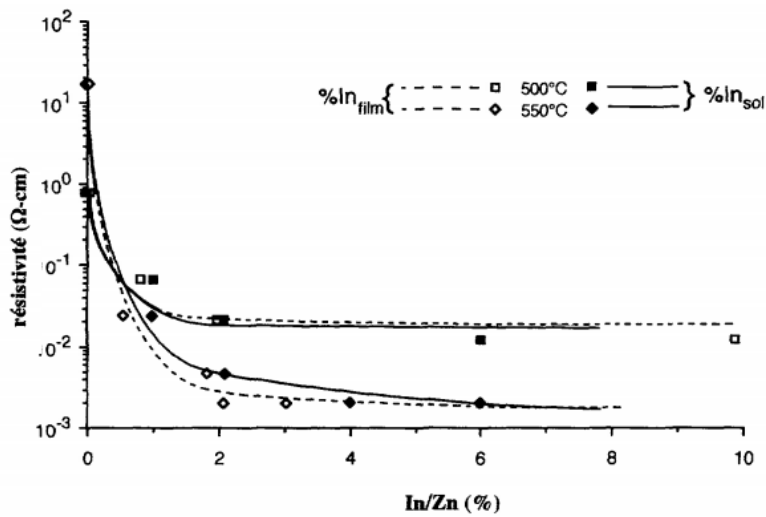


Figure III.9 Evolution de la résistivité en fonction du rapport In/Zn

Nous donnons dans Le tableau III.4 les valeurs prises par la résistivité en fonction de la concentration du dopage en indium dans la matrice de ZnO pour différentes températures. Dans tous les cas, la conductivité électrique maximale est supérieure d'environ un facteur 100 par rapport à celle du ZnO

non-dopé. Par conséquent, l'effet du dopage du ZnO avec l'indium est bien réel et il est caractéristique d'une semi-conduction de type n

$\frac{In}{In + Zn}$	Résistivités électriques pour différentes températures du substrat ($\Omega\text{-cm}^{-1}$)		
	400 °C	425 °C	450 °C
1.5	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$4.5 \cdot 10^{-3}$	$4.2 \cdot 10^{-3}$
3	$8.4 \cdot 10^{-3}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$3.42 \cdot 10^{-3}$
4	$2.9 \cdot 10^{-2}$	$1.8 \cdot 10^{-2}$	$5.6 \cdot 10^{-3}$

Tableau III.4 : Résistivité électrique de ZnO dopé Indium pour différentes

La figure III.10 représente la variation de la résistance et de la résistivité du composé ZnO non dopé et dopé avec le cuivre pour différentes concentrations. On constate que les deux paramètres varient exponentiellement pour des valeurs de du rapport Cu/Zn dépassant la valeur de 0.55. Sur la figure III.10, la résistivité est stable au début, pour augmenter exponentiellement jusqu'à la saturation ensuite, résistivité et de la résistance en fonction de la teneur en cuivre dans les films. On constate que résistivité et résistance prennent la même allure de variation avec l'augmentation de la concentration de Cu dans le composé ZnO

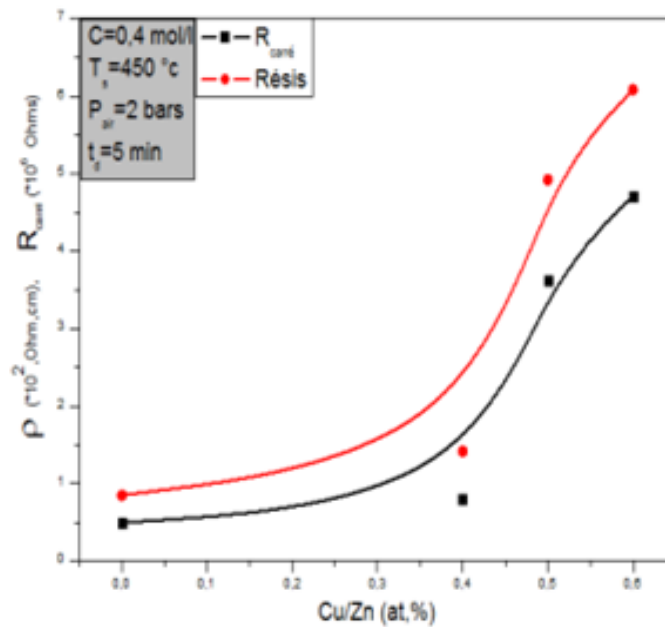


Figure III.10 enregistrement des variations de la résistivité et de la résistance sur des échantillons ZnO en fonction de la concentration du cuivre dans la matrice de ZnO

II.3.2 Capacitance de ZnO

L'effet capacitif dans les conducteurs comme ZnO est enregistré sur la figure III.11 dans laquelle la capacité diminue avec la fréquence du générateur. Cette variation est induit une diminution de l'impédance due a l'effet capacitif de ZnO. Cette courbe de variation de la capacitance de ZnO en fonction de la fréquence a été enregistrée pour un voltage fixe de 0.5 volt.

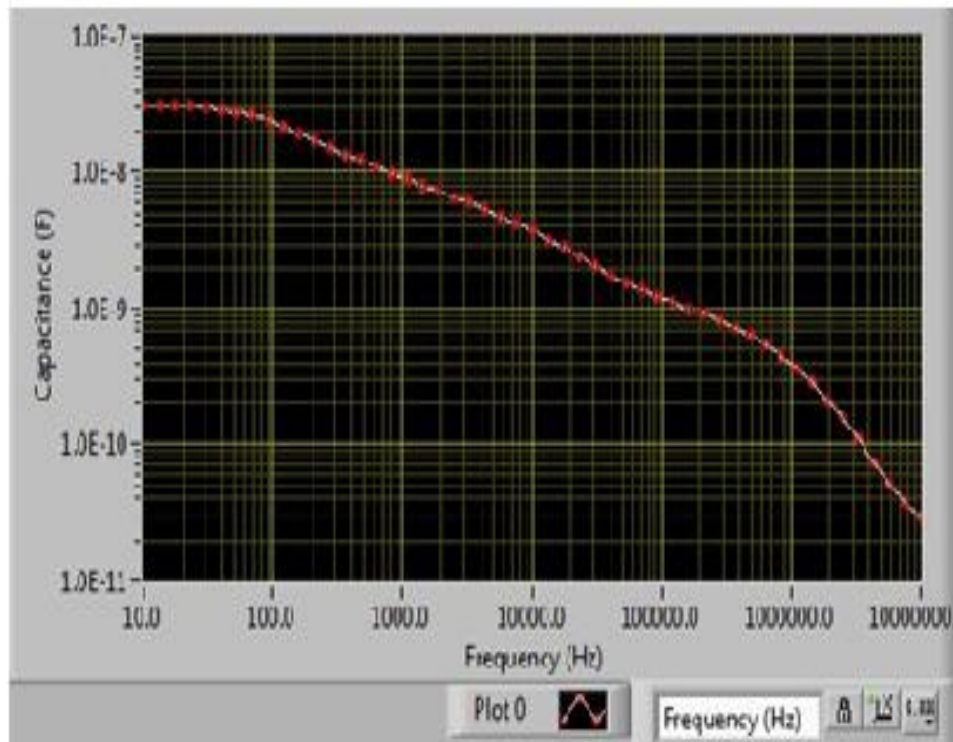


Figure III.11 enregistrement des variations de la capacitance sur un échantillon ZnO sur lequel est appliquée une tension électrique 0.5 V générée par un générateur de fréquence

Sur la figure III.12 on a enregistré les variations de la capacitance d'un échantillon de ZnO en fonction du voltage appliqué sur les contacts ohmiques réalisés sur une couche de ZnO.

Nous constatons que la capacitance augmente quasi-linéairement avec les tensions appliquées que se soit pour les valeurs négatives ou les valeurs positives de la tension électrique variant dans la gamme (-4V -- +4V).

En vu de mettre en évidence l'influence du dopage sur l'effet capacitif de ZnO , on enregistre sur la figure III.13 les variations de la capacitance en fonction de du voltage sur la gamme (3.5 V-----+3.5V). Nous constatons que le dopage influe considérablement sur la capacitance.

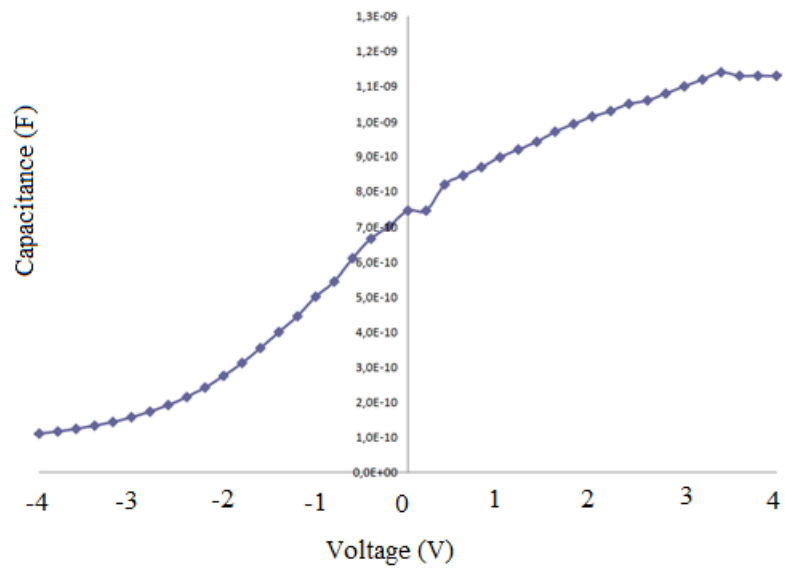


Figure III.12 enregistrement des variations de la capacitance sur un échantillon ZnO dope Al sur lequel est appliquée une tension électrique variable générée par un générateur de fréquence

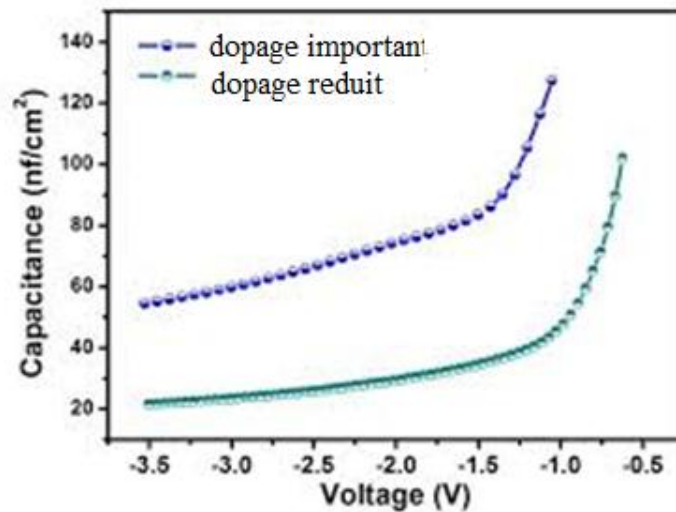


Figure II.13 Effet du dopage : variations de la capacitance sur un échantillon ZnO dope sur lequel est appliquée une tension électrique variable

Sur la figure III.14 on relève l'effet de l'élément dopant ZnO sur la capacitance en fonction de la tension appliquée.

On remarque que l'effet du dopage avec la palladium est meilleur que les deux dopage en or et en aluminium

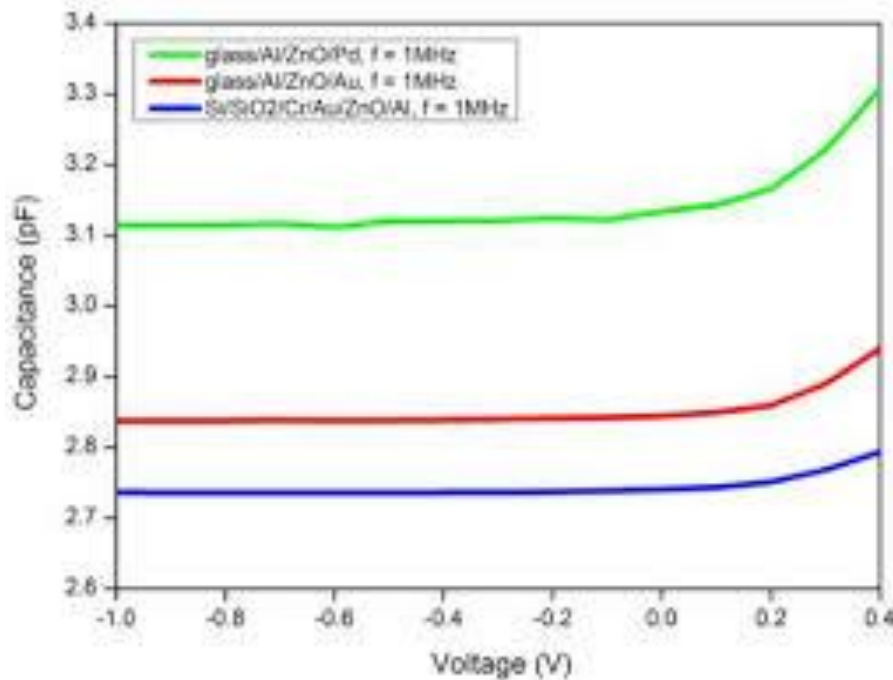


Figure II.14 Effet du dopant sur la capacitance ZnO dopé

IV. Conclusion

Notre travail a étudié les deux processus de dopage par bombardement ionique et par précurseurs en utilisant la technique spray pyrolyse. La technique de bombardement utilisant le logiciel TRIM nous a permis de nous familiariser avec ce logiciel très performant et nous a permis de vérifier des formules concernant le pouvoir d'arrêt électronique et nucléaire pour plusieurs ions et deux composés ZnO et SnO₂. La deuxième technique par précurseur, utilisant la technique spray pyrolyse, nous a permis de connaître les différentes formules chimiques qui réagissent pour donner de nouveau composés chimique avec des proportions de dopage dont on peut contrôler la concentration du dopant en pourcentage. La

technique DRX nous a permis de mettre en évidence les propriétés structurales des composés dopés ainsi que les dimensions des grains de cristaux obtenus après dopage et avant dopage. On a vu que d'autres propriétés physiques peuvent se performer par dopage comme les propriétés électriques et les propriétés optiques.

Toutes ces propriétés visent en fait des applications physiques dans beaucoup de domaines de la vie courante. On cite des exemples d'applications technologiques comme les diodes électroluminescentes, l'effet piézoélectrique et la détection des gaz nocifs.

Nous envisageons de continuer ce travail dans un futur proche en vue de réaliser des montages et des expériences de dopage en vue de mettre en évidence le codopage et ses bienfaits pour les énergies renouvelables par effet photovoltaïque à grand rendement, l'électronique rapide, les diodes laser pour fibre optique, les Smartphones et la génération G5 en internet.

V. Références

- [1] <https://www.spiedigitallibrary.org/journals/optical-engineering/volume-58/issue-01/010901/Zinc-oxide-light-emitting-diodes->
- [2] Yamina Ghozlane Habba, Étude des nanostructures de ZnO pour leur application dans l'environnement : détection de gaz et dépollution de l'eau. Matériaux. Université Paris-Est, (2017)
- [3] Clotaire Chevalier César. Élaboration et caractérisation de capteurs de gaz à base de nanofils de ZnO, thèse de doctorat, Université Paris-Est, (2013).
- [4] Boutheina Ghaddab, développement d'un capteur de gaz à base de couche hybride dioxyde d'étain / nanotubes de carbone. Génie chimique. thèse de doctorat, Université de Franche-Comté (2012)
- [5] <http://www.raoulblanchard.fr/wp-content/uploads/2017/02/Sujet-DNB-blanc-DAT-corrige%CC%81-Technologie.pdf>.
- [6] <https://www.manomano.fr/p/cfh-briquet-allume-gaz-cfh-rechargeable-droit-mini-a-piezo-10380895#/>
- [7] Laurent Pecastaing. Conception et réalisation d'un système de génération d'impulsions haute tension ultra brèves Application aux radars larges bandes. Autre. Université de Pau et des Pays de l'Adour, (2001)

- [8] Centre de Recherche sur l'Hétéro-Epitaxie et ses Applications (CRHEA)
<https://www.crhea.cnrs.fr/electro/capteurs-bio-compatibles.asp> (2020)
- [9] https://www.emse.fr/~momm/misecap/equipe/misecap1/fichiers_misecap/dossiers/articlecp.pdf
- [10] https://www.mediachimie.org/sites/default/files/chimie_habitat_127.pdf
- [11] Jimmy Wales et Larry Sanger Wikipédia (2019)
https://fr.wikipedia.org/wiki/Implantation_ionique
- [12] Adeline Lanterne, thèse de doctorat université de Grenoble France (2014)
- [13] Servane Blanqué , optimisation de l'implantation ionique et du recuit thermique pour SiC , thèse de doctorat, Université des sciences et techniques du Languedoc Montpellier II (2004)
- [14] Sophie Guillemin. Mécanismes de croissance de nanostructures de ZnO par voie chimie liquide et caractérisation avancée. Matériaux. INSA de Lyon, (2014)
- [15] Chergui et Mettay , mémoire de master , Université Djilali Bounaama Khemis Miliana (2019)
- [16] Aurelien Lardeau-Falcy. Dopage de couches de GaN sur substrat silicium par implantation ionique. Science des matériaux Université Grenoble Alpes, 2018.
- [17] Christophe VERDEI, Étude de la pulvérisation et de l'émission de la matière sous bombardement Cs+, thèse de doctorat, INP de Lorraine Ecole doctorale **Energie Mécanique MATériaux** (2012)
- [18] Pierre Salou. Interaction ion-surface : simulation de l'interaction plasma-paroi (ITER). Science des matériaux, Université de Caen (2013)
- [19] Mark T. Robinson and Ian M. Torrens. Computer simulation of atomic displacement cascades in solids in the binary-collision approximation. *Phys. Rev. B*, 9 :5008–5024, Jun 1974.
- [20] V. I. Shulga. Computer simulation of single-crystal and polycrystal sputtering I. *Radiation Effects*, 70(1-4) :65–83, 1983.
- [21] Alexandre Popier, méthode de Monte Carlo ,Université du Maine , Le Mans France (septembre 2018)
<https://vdocuments.site/methode-de-monte-carlo-persouniv-apopierenseignementcoursdivslidesmcpdf.html>
- [22] Gilles Brenet. Simulations multi-échelles de la cinétique dans les matériaux pour l'énergie : le silicium solaire et les composés d'intercalation pour les batteries lithium-ions. Mécanique des matériaux. Université Grenoble Alpes, (2016)
- [23] Asael Alonzo Matamoros, An introduction to computational complexity in Markov Chain .
<https://arxiv.org/abs/2004.07083>
- [24] Ziegler et Biersack Transport and range of ions in matter TRIM software version (2013)
- [25] W.Möller, W.Eckstein, Nuclear Instrument and Methods V. 2, (1984), Pages 814-818

- [26] <https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie/3212/0000/Computationally-efficient-ion-implantation-damage-model--modified-Kinchin-Pease/10.1117/12.284607.full>
- [27] [https://fr.qaz.wiki/wiki/Doping_\(semiconductor\)](https://fr.qaz.wiki/wiki/Doping_(semiconductor))
- [28] Stéphane Brochen, Propriétés électriques du ZnO monocristallin, thèse de doctorat ,université de Grenoble (2012)
- [29] Firas Hijazi , Etude des propriétés physiques et de transport dans des films d'ITO et de ZnO (dopé ou non) pour dispositifs optoélectroniques organiques , thèse de doctorat université de Limoges France (2010)
- [30] Kamal Baba. Développement et optimisation du procédé Spray Plasma de dépôt de couches minces d'oxyde de zinc - Application aux cellules photovoltaïques.. Génie des procédés. Université paris 13, (2013).
- [31] N. Bencherif, synthèse et caractérisation des films de ZnO pur et dopé à l'indium par la technique de spray pyrolyses ultrasonique, thèse de magistère, UST Oran (2014)
- [32] Isabelle Trenque. Synthèse et caractérisation d'oxydes métalliques ZnO au bénéfice de nouvelles stratégies d'élaboration d'absorbeurs IR. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I (2013).
- [33] N. Chahmat , Traitement de l'oxyde de zinc et étude de ses propriétés physicochimiques superficielles, thèse de doctorat, université Badji Mokhtar Annaba (2014)
- [34] F. Boudjouan , Étude de l'effet du stabilisant et du dopage Argent sur les propriétés des couches minces de ZnO préparées par sol-gel, mémoire master Université A. Mira de Bejaia (2013)
- [35] Christophe Aronica and Erwann Jeanneau, diffraction des rayons X techniques et études des structures cristallines, <http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure.xml>
- [36] Haya Soumia, Elaboration des nanostructures de semi-conducteur SnO₂ dopé au Strontium et étude de leurs propriétés structurales, optiques et photocatalytiques , thèse de doctorat Université Mentouri Constantine (2018)
- [37] S. Benramache , Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, thèse de doctorat ,Université Mohamed Khider de Biskra (2012)